

## Entropie(s), extensivité, mélange et paradoxe de Gibbs

Dans ce tutorat, nous allons (re-)discuter une importante propriété de l'entropie de Boltzmann : son extensivité. Cela nous permettra de (re-)voir le paradoxe de Gibbs ainsi que de discuter d'autres "définitions" de l'entropie, très discutées dans la recherche fondamentale actuelle.

### 1. Rappels préliminaires

- Additivité de l'entropie : Rappelez la définition de l'entropie de Boltzmann en fonction des probabilités  $p_i$  de chaque configurations  $i$ . Considérez deux systèmes indépendants A et B. On considère que A (*resp.* B) peut être trouvé dans un état  $A_i$  (*resp.*  $B_j$ ), avec  $i = 1 \dots a$  ( $B_j, j = 1 \dots b$ ) avec probabilité  $p(A_i)$  (*resp.*  $p(B_j)$ ). Quelle est l'entropie de A ? De B ? Du système total ? Commentez.
- Volume élémentaire de l'espace des phases : Souvenez vous du calcul de la fonction de partition des oscillateurs classique et quantique dans le précédent tutorat. Dans la limites des grandes températures, montrez que les deux expressions ne diffèrent (à une constante près) que d'un facteur numérique multiplicatif. Quelle est la signification de ce facteur ? Dorénavant, nous devons tenir compte de ce facteur multiplicatif dans nos calculs "classiques" ; montrez que cela est possible avec une simple modification de la définition de la fonction de partition. Montrez aussi que la fonction de partition ainsi obtenue est bien sans dimension.
- Quelle expression peut on obtenir en insérant la loi de probabilité de Boltzmann dans le formule de l'entropie ?

### 2. Le Gaz Parfait

- Considérez un gaz parfait sans interaction constitué de  $N$  particules monoatomiques discernables dans un cube de volume  $V$ . La fonction de partition de ce système, dans la limite classique et en utilisant le pré-facteur dérivé dans la première partie, s'écrit

$$Z = \int e^{-\beta \mathcal{H}} \frac{d^{3N}x d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (1)$$

avec  $\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ . Écrire (sans calcul !) l'énergie moyenne du système à l'aide du théorème de l'équipartition. Calculez l'entropie du système en fonction de  $N, m$  et  $V$ .

- On considère deux gaz de  $N_1$  et  $N_2$  particules de masse  $m_1$  et  $m_2$ , dans deux récipients de volume  $V_1$  et  $V_2$  séparés par une paroi. Que vaut l'entropie de ce système ? Que vaut-elle lorsque l'on enlève la paroi ? On appelle cette différence *l'entropie de mélange*. Dépend-elle de  $m_1$  et  $m_2$  ? Commentez la différence.

### 3. Le paradoxe de Gibbs

- Reprenons le système précédent, mais en considérant deux gaz *identiques* avec  $N = N_1 = N_2$ ,  $V = V_1 = V_2$ , et  $m = m_1 = m_2$ . Que vaut la différence d'entropie ? Qu'en pensez-vous ?
- Comparez l'entropie des deux systèmes  $2S(N, V)$  avec l'entropie du système de  $2N$  particules avec un volume  $2V, S(2N, 2V)$ .
- Supposons les particules indiscernables : comment cela change-t-il le calcul de la fonction de partition ? Montrez que l'entropie devient alors extensive (c.a.d.  $S(2N, 2V) = 2S(N, V)$  ?).

L'extensivité de l'entropie est une notion qui a fait couler beaucoup d'encre. Ces dernières années, plusieurs groupes de recherche ont étudié un formalisme nouveau, développé originellement par Tsallis en 1988. Nous allons à présent en étudier certaines propriétés.

#### 4. L'entropie de Tsallis

Dans le système de probabilités habituel  $p_i$ ,  $i = 1 \dots k$ ,  $\sum_i p_i = 1$ , l'entropie de Tsallis s'écrit

$$S_q = \frac{1 - \sum_i p_i^q}{q - 1} \quad (2)$$

- a) Pour quelle valeur de  $q$  l'entropie de Tsallis est-elle égale à celle de Boltzmann ?
- b) Quelle est la relation entre l'entropie de Tsallis de deux systèmes indépendants et de leur somme ? Cette entropie est-elle extensive ?
- c) Vous avez vu en cours que la maximisation de l'entropie à *énergie constante* donne la loi de distribution de Boltzmann en exponentielle. Répétez la dérivation en maximisant cette fois-ci l'entropie de Tsallis en considérant que  $\sum_i E_i p_i^q = \text{const.} = E$ . Quelle est la principale différence ?.