

TDN°4 : Ensembles Microcanoniques Gazeux

- 1- Soit un système constitué d'un cristal. Ce cristal est *sublimé* en vapeur
- a- Rappeler l'équation de Boltzmann
 - b- Montrer que cette équation permet de relier l'entropie et le désordre
 - c- Que peut-on en conclure en termes d'entropie, de désordre et d'information pour l'état final, état d'équilibre du système ?

Solution :

- a- Equation de Boltzmann :

$$S = k \ln(\Omega)$$

$$\text{unité: } \frac{J}{K}$$

Ω = nombre de microétats (réalisations) possibles

- b- On fait une transformation où la matière évolue d'un état initial très ordonnée (cristal) vers un état final très désordonné (gaz)

Le désordre est plus élevé et le nombre de réalisations pour un gaz (où placer les atomes dans le volume disponible) aussi.

$S \uparrow = k \ln(\Omega \uparrow)$ La fonction logarithme est une fonction croissante.

- c- A l'état d'équilibre, $\Omega_{\max}$ ainsi $S_{\max}$. l'entropie du système devient maximale ainsi que le désordre ou nombre de réalisations possibles. Les informations qu'on dispose sont moins importantes qu'à l'état initial (atomes fixes). Le manque d'information est maximal !

2- Analyse statistique de la détente de Joule-Gay Lussac

On s'intéresse à un gaz parfait dans une enceinte rigide et adiabatique. Cette enceinte est séparée en deux compartiments de volumes V_1 et V_2 ($V_1 = V_2 = V$). Le gaz est composé de N molécules. N_1 est le nombre de molécules dans V_1 .

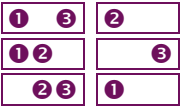
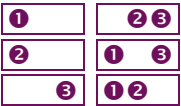
On caractérise un micro-état par la distribution des molécules dans les deux volumes et un macro-état par la valeur de N_1 .

- a- Le gaz est initialement dans V_1 , V_2 étant vide. Combien y a-t-il de micro-états et de macro-états possibles ? Quelle est l'entropie statistique.
La transformation débute lorsqu'on casse la paroi séparant V_1 de V_2 . Les molécules numérotées de 1 à N se répartissent alors dans les volumes.
- b- Pour $N = 3$ combien y a-t-il de micro-états et de macro-états possibles ?
- c- N est quelconque, quel est le nombre total de micro-états ?
Quelle est la formule qui donne le nombre de micro-états $\Omega(N_1)$ correspondant à un macro-état N_1 ?
En déduire la probabilité $P(N_1)$ d'un macro-état N_1
- d- Pour $N = 5$, calculer $P(N_1)$ pour $0 \leq N_1 \leq N$
- e- Lorsque N devient grand ($N = 1000$), seuls les macro-états tels que $N_1 = \frac{N}{2}$ peuvent statistiquement se réaliser, les autres macro-états ayant une probabilité quasi nulle.
 - i- Expliquer pourquoi
 - ii- Que peut-on en conclure pour l'entropie du système à l'équilibre thermodynamique ?
 - iii- Expliquer comment on peut lier à l'équilibre le manque d'information à une mesure du désordre.

Solution :

- a- Toutes les molécules sont dans le compartiment 1. Il y a donc une seule distribution possible : 1 seul micro-état. Il y a en conséquence qu'un état thermodynamique possible (macro-état) possible : $N = N_1$
 $\Rightarrow$ Il n'y a aucun manque d'information dans cet état, car on ait ou sont toutes les molécules
 $\Rightarrow$ L'entropie du système est initialement nulle

- b- Pour $N = 3$

Macro état	Nombre de Micro-états	configurations
$N_1 = 3$	1	 en V_1
$N_1 = 2$	3	
$N_1 = 1$	3	
$N_1 = 0$	1	 en V_2

- c- Le nombre total de micro-états possibles est 2^N : c'est le nombre de façons de repartir N molécules dans deux récipients ($N = 3 \rightarrow 2^3 = 8$ possibilités) comme nous l'avons fait en b).

Le nombre de micro-états correspondants au macro état N_1 est $C_N^{N_1} = \Omega(N_1)$: nombre de façons de repartir N molécules dans deux récipients tel qu'il y en ait N_1 dans l'un.

Ainsi la probabilité d'un macro état N_1 est : $P(N_1) = \frac{C_N^{N_1}}{2^N}$ avec $C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$ Nombre combinatoire.

- d- Application $N=5$

$$P(N_1) = \frac{C_N^{N_1}}{2^N} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{1}{2^N}$$

- $P(0) = \frac{C_5^0}{2^5} = \frac{5!}{0!(5-0)!} \frac{1}{32} = \frac{1}{32}$
- $P(1) = \frac{C_5^1}{2^5} = \frac{5!}{1!(5-1)!} \frac{1}{32} = \frac{120}{24} \frac{1}{32} = \frac{5}{32}$
- $P(2) = \frac{C_5^2}{2^5} = \frac{5!}{2!(5-2)!} \frac{1}{32} = \frac{120}{2 \cdot 6} \frac{1}{32} = \frac{10}{32}$
- $P(3) = \frac{C_5^3}{2^5} = \frac{5!}{3!(5-3)!} \frac{1}{32} = \frac{120}{6 \cdot 2} \frac{1}{32} = \frac{10}{32}$
- $P(4) = \frac{C_5^4}{2^5} = \frac{5!}{4!(5-4)!} \frac{1}{32} = \frac{120}{24} \frac{1}{32} = \frac{5}{32}$
- $P(5) = \frac{C_5^5}{2^5} = \frac{5!}{5!(5-5)!} \frac{1}{32} = \frac{1}{32}$

Conclusions :

- Tout d'abord les macros états les plus probables sont ceux autour de $N_1 \approx \frac{N}{2}$ voir d) par exemple $P(2) = P(3) = P_{max}$. Ceci n'est pas étonnant ! On s'attend à que les deux réservoirs de même volume soient peuplés d'autant de molécules
 - Cependant les calculs montrent que la probabilité d'un macro état ou les deux populations sont très différentes (par exemple $N_1 = 0$) n'est pas strictement nulle.
 - Mais l'augmentation du nombre N permet de voir que la distribution de probabilité devient de plus en plus étroite autour de $N_1 \approx \frac{N}{2}$. A la limite où $N \gg 1$ (c'est qui est le cas dans la réalité). La probabilité pour que N_1 s'éloigne de la valeur centrale devient quasi nulle, que veut dire que l'ensemble de micro états devient équiprobable.
- e- i- On s'attend à voir $\frac{N}{2}$ particules dans chaque compartiment lorsque N est élevé. $P(N_i) \rightarrow 1$ (*pic de Dirac*) pour $N_i = \frac{N}{2}$ Donc $P(N_i) \rightarrow 0$ si $N_i \neq \frac{N}{2}$
- ii- A chaque macro état N_i correspond un nombre $\Omega(N_i)$ de micro-états tel que $\Omega(N_i) = C_N^{N_i}$ proportionnel à $P(N_i)$
- Seuls les macros-états tels que $N_i \approx \frac{N}{2}$ peuvent statistiquement se réaliser or $S(N_i) = k \ln(\Omega(N_i))$ l'entropie du système se fixera à l'équilibre thermodynamique sur sa valeur maximale.
- Le manque d'information est alors maximale et suivant interprété comme une mesure du désordre ($N_i \approx \frac{N}{2}$) particules rangées de la façon la plus désordonnée. Par contre si $N_i \approx N$ on sait où elles sont rangées.
- iii – A l'équilibre le système aura une entropie maximale correspondant à un manque d'information et un désordre maximal, le nombre de réalisations possibles est aussi maximal.

3- Gaz de fermions

Un système de N particules indépendantes (fermions), où chaque particule n'est susceptible que d'être dans deux états quantiques d'énergies respectives $\pm \varepsilon$ (exemple : un système de spin $\pm 1/2$), se trouve dans un état macroscopique d'énergie $U = (s^+ - s^-)\varepsilon$.

- a- Exprimer le nombre de micro-états s^+ et la valeur d'énergie associée en fonction de s^+ et N . Pour quelles valeurs de s^+ l'énergie s'annule-t-elle ?
- b- Exprimer la loi de probabilités des micros états *spin* +. Quelles sont les hypothèses pour un système dépourvu d'un champ extérieur ?
- c- Calculer l'entropie S du système pour $s^+ = 0$, $s^+ = N$, $s^+ = \frac{N}{2}$. Utiliser la formule de Stirling pour l'approximation des factorielles pour les grands nombres : $\ln(n!) = n \ln(n) - n$
- d- Donner la température et l'énergie résultante pour les états $s^+ = 0$, $s^+ = N$, $s^+ = \frac{N}{2}$, l'associer au postulat de Nernst (3eme principe de la thermodynamique).

Solution :

a- Nombre de micro-états : $\Omega(s^+) = \frac{N!}{s^+!(N-s^+)!}$

$$U = (s^+ - s^-)\varepsilon \rightarrow \frac{U}{\varepsilon} = (s^+ - s^-)$$

$$N - s^+ = s^- \quad \text{d'où} \quad \frac{U}{\varepsilon} = (s^+ - (N - s^+)) = 2s^+ - N$$

$$\boxed{\frac{U}{\varepsilon} = 2s^+ - N}$$

Ainsi si $s^+ = \frac{N}{2} \rightarrow U = 0$ (la moitié de spin + et la moitié -)

- b-** Chaque atome a une probabilité $P = 1/2$ pour que son spin soit parallèle et une probabilité $1 - P$ pour qu'il soit antiparallèle car il n'y a pas d'influence de champ extérieur.

$$P(s^+) = C_N^{s^+} P^{s^+} (1 - P)^{N-s^+} = \frac{N!}{s^+! (N - s^+)!} P^{s^+} (1 - P)^{N-s^+}$$

$$\boxed{P(s^+) = \frac{N!}{s^+! (N - s^+)!} 0.5^{s^+} (0.5)^{N-s^+}}$$

- c-** L'entropie $S = k \ln \Omega(s^+)$, associée au macro-état d'énergie $E(s^+)$, nulle pour $s^+ = 0$ et $s^+ = N$; elle devient maximum pour $s^+ = \frac{N}{2}$

$$s^+ = 0$$

$$\Omega(0) = 1 \quad S = k \ln(\Omega(0)) = 0$$

$$s^+ = N$$

$$\Omega(N) = 1 \quad S = k \ln(\Omega(N)) = 0$$

$$s^+ = \frac{N}{2}$$

$$\Omega\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} = \frac{N!}{\left(\left(\frac{N}{2}\right)!\right)^2} \quad S = k \ln\left(\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!}\right) = k \ln \frac{N!}{\left(\left(\frac{N}{2}\right)!\right)^2} = k \left(\ln(N!) - \ln\left(\left(\frac{N}{2}\right)!\right)^2 \right)$$

$$S = k \left(\ln(N!) - 2 \ln\left(\frac{N}{2}!\right) \right)$$

Avec la formule de Stirling : $\boxed{\ln(n!) = n \ln(n) - n}$

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N$$

$$2 * \ln\left(\frac{N}{2}!\right) = 2\left(\frac{N}{2} \ln\left(\frac{N}{2}\right) - \frac{N}{2}\right)$$

$$S = k(N \ln(N) - N - N \ln\left(\frac{N}{2}\right) + N) = kN(\ln(N) - \ln\left(\frac{N}{2}\right)) = \boxed{kN \ln(2)} \text{ maximale}$$

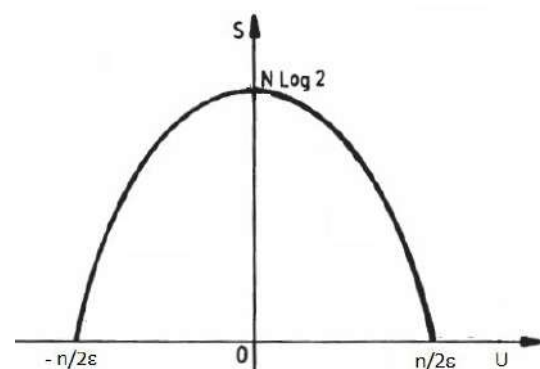
- d-** Température : à partir du 3^{ème} principe de la thermodynamique

$$s^+ = 0$$

$$U = -(s^-)\varepsilon = -\frac{n}{2}\varepsilon \Rightarrow T = 0 \rightarrow S = 0$$

$$s^+ = N$$

$$U = (s^+)\varepsilon = \frac{n}{2}\varepsilon \Rightarrow T = 0 \rightarrow S = 0$$



$$s^+ = \frac{N}{2} = s^-$$

$$U = 0 \Rightarrow T\left(s^+ = \frac{N}{2}\right) = \infty \quad S = S_{\max}$$