

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique

Universitaire de Relizane

Faculté des sciences et technologie

Département de chimie

Thermochimie et Thermodynamique

Filière « Chimie »

Master 1 « Chimie des matériaux »

Introduction

La thermodynamique décrit phénoménologiquement les propriétés macroscopiques de la matière à l'aide d'équations d'état dérivées empiriquement, peu importe, à cet égard, comment se produit une certaine équation d'état. C'est la raison de la grande universalité de la thermodynamique ; d'un autre côté, cependant, du point de vue de l'intuition physique, des nombreuses quantités d'état (température, entropie) et équations d'état (gaz idéal, gaz de van der Waals) peuvent être très bien comprises à l'aide de considérations microscopiques

L'objectif principal de la physique statistique est de connaître les lois régissant le mouvement des particules individuelles d'un système, établir les lois de comportement pour les quantités macroscopiques d'une substance. C'est pourquoi la physique statistique offre une justification théorique des lois thermodynamiques sur la base d'idées atomiques et moléculaires

1. Micro-états et macro-états

Un **macro-état** d'un système thermodynamique est décrit par quelques variables d'état thermodynamiques, telles que P , V , T , U , S . Pour un système de gaz. Ces quantités sont la mesure des comportements collectifs des atomes dans le gaz

Un **micro-état**, cependant, spécifie le système avec les quantités physiques des particules constitutives. Pour une seule particule, on ne peut pas parler de P , V et T . Mais on peut préciser son état physique de mouvement

En mécanique classique, l'état d'une seule particule est spécifié par sa position et sa quantité de mouvement à un instant donné (r, p) . Pour un ensemble de particules dans une boîte, un micro-état est spécifié par un ensemble de valeurs de leurs positions et quantité de mouvement $(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n; p_1, p_2, p_3, \dots, p_n)$.

Le lien crucial entre les propriétés microscopiques et macroscopiques est le suivant. Si la valeur d'une certaine quantité X , dans le $i^{\text{ème}}$ micro-état est X_i , et la probabilité que le système soit dans ce micro-état est p_i , alors la valeur de $\langle X \rangle$ dans le macro-état est la moyenne de l'ensemble

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^N p_i X_i$$

On commence par considérer un système isolé (énergie, volume et nombre de particules constants). Le principe fondamental qui permet de faire la moyenne sur le micro-état est le postulat de probabilités a priori égales, l'hypothèse que tous les micro-états autorisés sont également probables. (Autorisé ou accessible signifie avoir le même volume, le même nombre de particules et la même énergie totale que le macro-état.), Soit (Ω) est le nombre de ces micro-états, donc la probabilité que le système soit dans un micro-état quelconque est :

$$p_i = \frac{1}{\Omega}$$

Exemple :

Imaginez que nous ayons des jetons bleus d'un côté et verts de l'autre, que nous les lançons et les plaçons sur un damier 6X6. L'information complète consiste à lister la couleur à chaque site : c'est l'équivalent d'un micro-état. De nombreux modèles différents sont possibles. Chaque configuration est également susceptible - ou peu probable - de se produire :

Le nombre de ces micro-états est : $\Omega = 2^{36}$

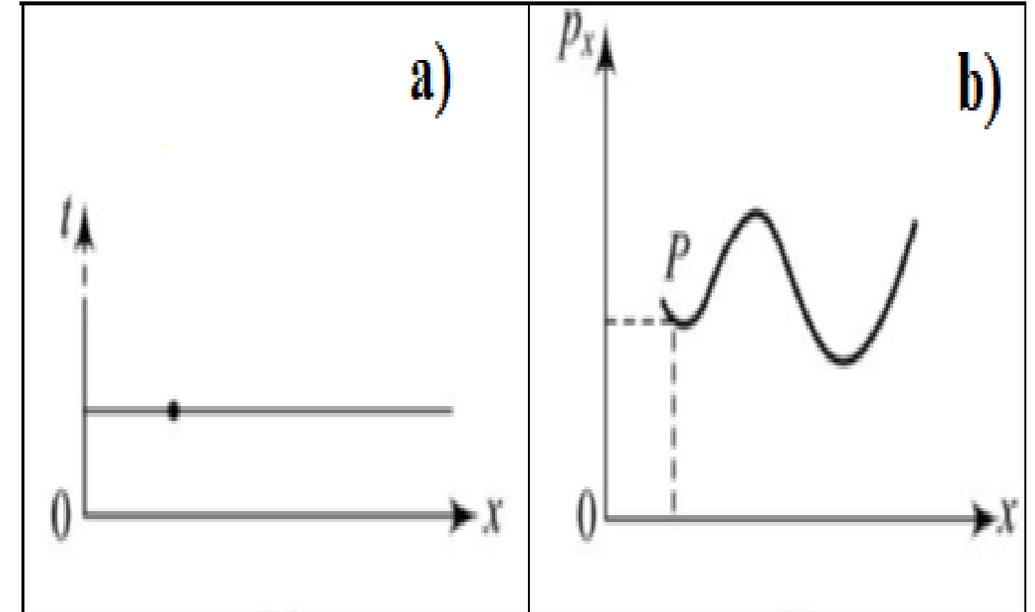
La probabilité de chacun est $p = \frac{1}{2^{36}}$

Si la description macroscopique est « 15 verts », combien y en a-t-il au total ?
C'est le problème courant de diviser un groupe de N en deux groupes plus petits, de n et $N-n$, sans se soucier de l'ordre dans chaque groupe, et le nombre de façons de le faire est :

$$\Omega = \frac{N!}{n! (N - n)!}$$

2. Espace de phase

Considérons le mouvement d'une particule le long d'une ligne droite. En mécanique l'état de la particule à tout instant est donné par sa position (x) et la quantité de mouvement ($p_x = m v_x$) au lieu de la vitesse. Comme la particule se déplace le long de la ligne droite, les valeurs de (x, p_x) changent. Ainsi l'état de la particule peut être représenté par n'importe quel point P sur un plan à deux dimensions espace hypothétique, x et p_x . Avec le passage de temps, le point (P) trace une certaine trajectoire dans le plan $x - p_x$.

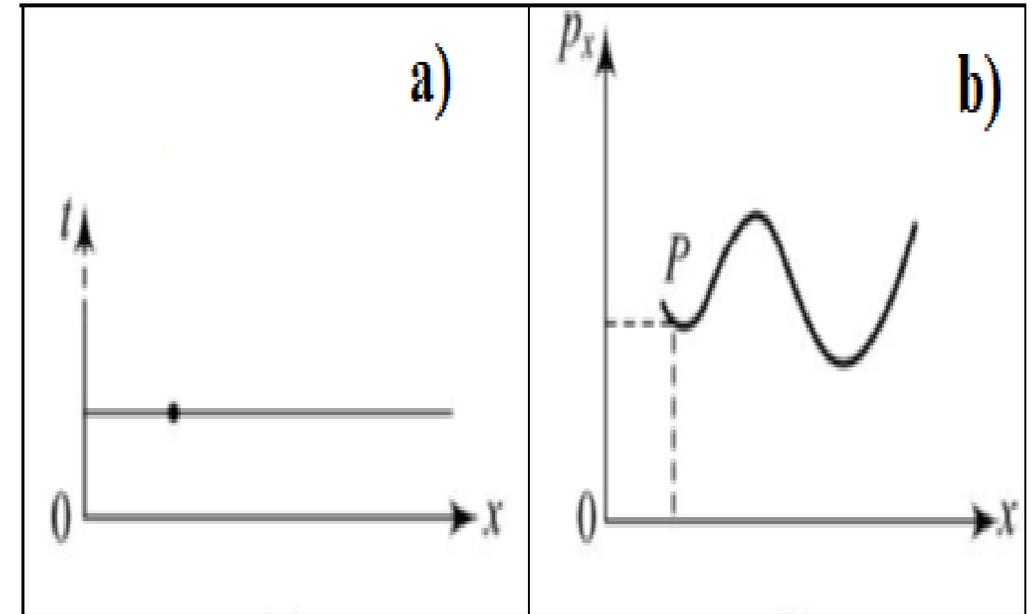


L'état de la particule est désigné comme la phase, le point P comme le point de phase, la trajectoire comme le chemin de phase et le plan bidimensionnel hypothétique comme l'espace des phases

Nous pouvons maintenant conclure qu'un point dans l'espace des phases est une cellule à six dimensions (boîte quantique) dont le volume est de l'ordre de \hbar^3

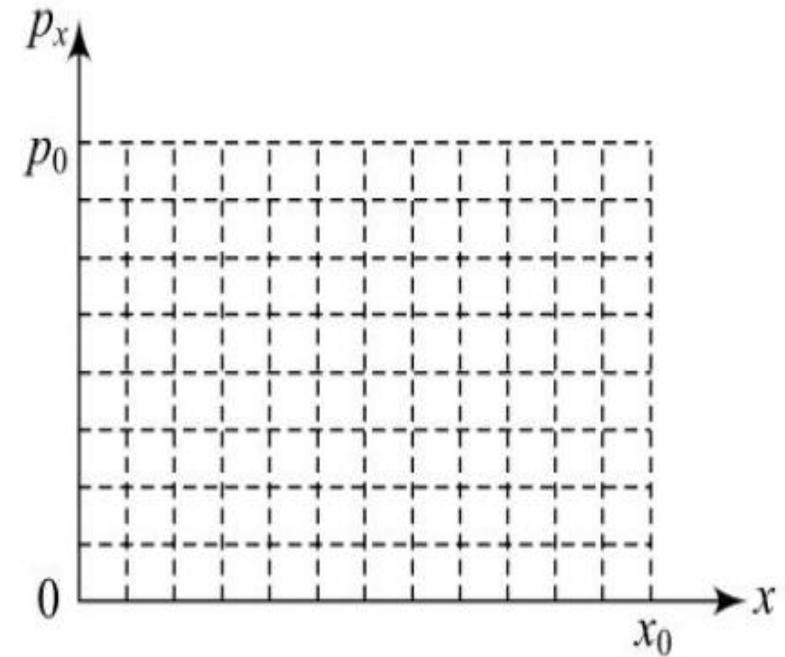
$$(\hbar = \frac{h}{2\pi}).$$

a un volume h^3 ,. Cela signifie qu'une particule dans l'espace des phases sera située quelque part dans une telle cellule centrée à un certain endroit (x, y, z, p_x, p_y, p_z) au lieu d'être précisément au point lui-même



Pour simplifier, considérons une particule se déplaçant le long de la direction x . Qu'il soit confiné entre $x = 0$ et $x = x_0$ et que sa composante x de quantité de mouvement soit comprise entre $p_x = 0$ et $p_x = p_0$. Le nombre d'états disponibles pour la particule dans l'espace à deux dimensions est donné par

$$\Omega = \frac{\textit{Superficie totale}}{\Delta x \Delta p}$$



Néanmoins, dx et dp sont arbitraires et le nombre de micro-états dépend de ce choix. La mécanique quantique permet de préciser la valeur qu'il faut attribuer au produit $dx dp$ pour que le nombre de micro-états classiques soit égal au nombre de micro-états quantiques. Il faut prendre : $\Delta x \Delta p = h$ (h : constante de Planck. $6.626 \cdot 10^{-34}$ Js)

$$\Omega = \frac{x_0 p_0}{h}$$

De même, on peut dire que le nombre d'états disponibles dans l'espace des phases à six dimensions est donné par

$$\Omega = \frac{\textit{Volume total en six dimensions}}{\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}$$
$$\Omega = \frac{V_r V_p}{h^3}$$

Où V_r et V_p désignent les volumes dans l'espace des coordonnées et de la quantité de mouvement, respectivement. Le nombre d'états disponibles dans l'élément de volume à six dimensions est donné par

$$\Omega = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

3. Énoncé des postulats

Postulats 1

L'hypothèse fondamentale en physique statistique est le principe des équiprobables. Tous les micro-états accessibles à un système isolé en équilibre ont les mêmes probabilités. Soit un système isolé en équilibre avec un nombre de micro-états $\Omega(E)$ accessibles, la probabilité pour qu'il soit dans un micro-état $\Omega(E)$ donné est égale à :

$$p = \frac{1}{\Omega(E)}$$

Si le système ne satisfaisant pas le postulat d'équiprobabilité, alors le système est hors d'équilibre, donc il va évoluer pour satisfaire au postulat d'équiprobabilité

Postulats 2

Dans un instant du temps donné, un système macroscopique en équilibre se trouve dans un seul micro-état. Au cours du temps, sous l'effet des interactions résiduelles associées à l'incertitude sur l'énergie (dE), le système change de micro-état. Si on observe le système pendant un temps très long (infini), on doit trouver que le temps passé est le même pour chacun des micro-états.

La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de systèmes.

4. Irréversibilité,

On considère un système isolé qui en équilibre statistique, son état macroscopique est déterminé par un ensemble de contraintes externes (P, V, T, n, \dots), Ω_i le nombre de micro-états initial accessibles au système. Si on élimine les contraintes, le nombre de micro-états final Ω_f accessibles à ce système sera plus grand et le système va évoluer de manière à pouvoir accéder à tous ces micro-états.

Si $\Omega_f > \Omega_i$, la transformation est irréversible car même si on rétablit les contraintes, on ne reviendra pas dans la situation initiale

Si $\Omega_f = \Omega_i$, la transformation est réversible. Si l'on remet les contraintes sur le système on revient dans l'état initial.

5. Théorie de l'information

La théorie de l'information est basée sur la théorie des probabilités et les statistiques. La théorie de l'information s'intéresse souvent aux mesures de l'information des distributions associées aux variables aléatoires. L'information est une quantité liée à la connaissance d'une situation de système. Cette quantité d'information que l'on possède sur un système est plus ou moins complète. Elle est plus grande dans le cas d'un état pur que dans le cas d'un mélange

Exemple :

Considérons que nous avons N boîtes et une poule , on vous plaçons la boule dans l'une de ces boîtes.. On peut distinguer deux cas extrêmes :

- Si toutes les boîtes sont équiprobables. La probabilité de trouver une boule dans une boîte quelconque est égale à $(1/N)$.
- Si l'opération qui réalise l'expérience fait une marque visible sur la boîte contenant la boule, ce qui nous permet de la trouver à coup sûr.

Dans la première situation, notre impossibilité de choisir à coup sûr le bon résultat, parmi les N possibilités, reflète un manque d'information sur le système. Nous allons introduire une quantité I qui va nous permettre de chiffrer cette information manquante.

Pour trouver la forme mathématique de I , revenons au premier exemple : une boule dans N boîtes identiques. Il est clair que I doit être une fonction de N : $I = I(N)$. Si le nombre de boîtes augmente, l'information sur le système va diminuer. Donc :

$$I(M) > I(N) \text{ si } M > N$$

S'il n'y a qu'une boîte, nous sommes sûrs du résultat. Aussi l'information manquante doit-elle être nulle :

$$I(1) = 0$$

Supposons à présent que chacune des boîtes soit divisée en M compartiments équiprobables.

On peut résoudre le problème de deux manières différentes :

1- Il y a au total NM compartiments équiprobables. L'information manquante est donc égale à

$$I(NM).$$

2- On peut procéder en deux étapes : trouver la boîte, puis le compartiment dans celle-ci. L'information manquante vaut $I(N)$ dans la première étape et $I(M)$ dans la seconde. Il est raisonnable de demander que l'information soit une grandeur additive.

En effet, si celle-ci est connue petit à petit, mais sans répétition, l'information totale doit être la somme des informations obtenues à chaque étape. Ce qui est vrai pour l'information est aussi vrai pour l'information manquante.

$$I(MN) = I(M) + I(N)$$

Ce qui conduit à définir l'information manquante comme : $I(N) = C \text{Log } N$

Où C est une constante arbitraire, mais positive. $I(N)$ a une forme mathématique qui est très similaire à celle de l'entropie statistique. En effet, dans notre exemple, N est le nombre de micro-états accessibles au système. Pour cette raison, nous choisirons $C = k$ est la constante de Boltzmann et nous appellerons l'information manquante : *entropie d'information*.

$$I = S = k \text{Log } \Omega(E)$$

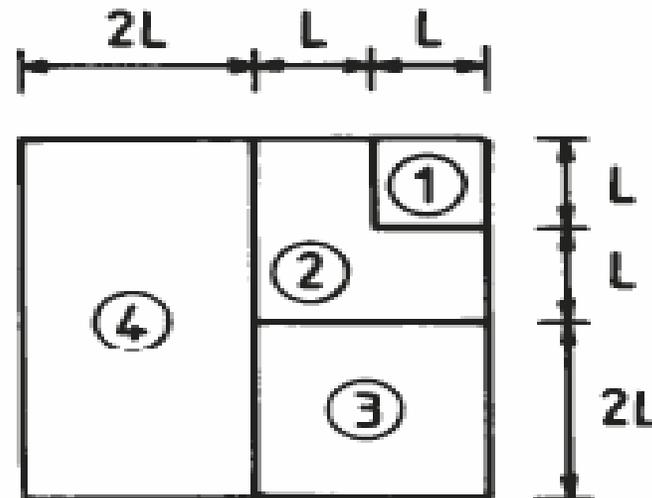
Le premier postulat de la physique statistique suppose que tous les micro-états d'un système en équilibre sont équiprobables. Il est possible de construire la physique statistique à partir de la théorie de l'information en remplaçant le premier postulat par l'énoncé suivant : *L'information sur un système en équilibre est minimum*. En d'autres termes, cela signifie que *l'entropie d'information* (information manquante) est *maximum*. Le premier postulat découle alors naturellement de cette hypothèse comme nous allons le montrer maintenant. Considérons un système isolé et soit P_i la probabilité d'occuper le micro-état i . L'entropie de ce système est définie par :

$$S = -k \sum_{i=1}^M p_i \text{Log } p_i$$

Exercice 1 :

I) On considère un champ carré de côté $4L$, subdivisé en 4 parties comme il est indiqué sur la figure. Une pluie de météorites tombe uniformément sur le champ (l'impact en tout point est équiprobable).

- 1- Calculer la probabilité pour qu'une météorite tombe dans chacune des 4 régions indiquées sur la figure.
- 2- Calculer l'entropie d'information du système.
- 3- Si le champ était subdivisé en 4 parties égales, quelle serait l'entropie d'information ? Que conclure ?



II) On considère une cible constituée d'un ensemble de quatre cercles concentriques de rayon R , $2R$, $3R$ et $4R$. On envoie des flèches sur cette cible et on suppose que tous les points d'impact sont équiprobables. On définit 4 domaines différents : Le domaine 1 contient les points situés à une distance $0 \leq r \leq R$, le domaine 2 correspond aux points tels que

$R \leq r \leq 2R$, le domaine 3 à $2R \leq r \leq 3R$ et le domaine 4 à $3R \leq r \leq 4R$.

1- Quelle est la probabilité P_i pour qu'une flèche tombe dans le domaine i ?

2- Quelle est l'entropie d'information du système

