

Cours de Physique Statistique

[1A2] - L3 Phytem 2007-2008

15 juin 2008

Table des matières

1	Introduction	3
2	Macro et micro-états	7
A	Introduction	7
A.1	Macro-état	7
A.2	Micro-état	8
B	Micro-états quantiques	8
B.1	Systèmes à quelques degrés de liberté ($N \ll N_a$)	8
B.2	Grandeurs fondamentales	9
C	Espace des phases et micro-états classiques	10
D	Particules identiques	11
D.1	États collectif à N particules.	12
E	Eléments de mécanique analytique	14
E.1	Formalisme Lagrangien	14
E.2	Formalisme Hamiltonien	16
E.3	Crochets de Poisson	18
E.4	Formalisme variationnel	19
3	Principe de la physique statistique	22
A	Ensemble de Gibbs	22
A.1	Mesure d'une grandeur physique	22
A.2	Densité de probabilité d'être dans un micro-état ρ	23
A.3	Cas d'un système à l'équilibre thermodynamique	25
B	Hypothèse et ensemble microscopique	26
C	Entropie microscopique	29
4	Variables et équilibre thermodynamique	30
A	Principe d'entropie maximale	30
A.1	Principe d'augmentation de l'entropie	30
A.2	Equilibre	31
B	Irréversibilité	33
C	Contact entre deux sous-systèmes	34
C.1	Contact thermique	34

C.2	Contact mécanique et pression	37
C.3	Contact "chimique" et potentiel chimique	40
5	Ensemble canonique	42
A	Introduction	42
B	Distribution canonique	42
C	Distribution de l'énergie	43
C.1	Approximation continue	44
C.2	Cas d'un système macroscopique	44
D	Variables et équilibre thermodynamiques	46
D.1	Fonction de partition	46
D.2	Equilibre	49
6	Application du formalisme canonique	52
A	Fonction de partition à N particules	52
A.1	Cas de particules (systèmes) discernables	52
A.2	Cas de particules indiscernables	53
A.3	Approximation de Maxwell-Boltzmann	53
B	L'ensemble canonique en mécanique classique	54
C	Gaz parfait monoatomique	55
D	Equipartition de l'énergie	57
E	L'oscillateur harmonique et la capacité calorifique des solides	58
F	Distribution de Maxwell des vitesses	61
F.1	Nombre moyen de particules de vitesse comprises entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$.	62
F.2	Distribution des vitesses	62
F.3	Vitesse quadratique moyenne	63
F.4	Distribution de $\ v\ $	63
7	Ensemble grand-canonique	66
A	Introduction	66
B	Distribution grand canonique	67
C	Distribution du nombre de particules	68
D	Variables et équilibre thermodynamique	69
D.1	Grande fonction de partition	69
D.2	Grand potentiel	69
D.3	Equilibre	71
E	Applications	71
E.1	Le gaz parfait classique	71
E.2	Particules indiscernables	72
8	Quelques systèmes en interaction	77
A	Introduction	77
B	Fluides "réels" ou imparfaits	78
B.1	Transition liquide gaz et équation de Van der Waals	83
B.2	Loi des états correspondants	84

Chapitre 1

Introduction

On parle de mécanique ou de physique statistique lorsque l'on parle de l'étude ou de la compréhension des propriétés de systèmes *macroscopiques* (solides, liquides, gaz, aimants (système de spins),...) avec un nombre $N \simeq N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ d'éléments.

Les atomes où molécules qui composent ce système sont :

- libres ou en interaction
- à l'équilibre ou hors équilibre

La Physique Statistique permet de passer du *Microscopique au Macroscopique* et permet d'expliquer le passage *d'actions élémentaires réversibles à un phénomène macroscopique irréversible*.

Vu le nombre d'atomes, il est impossible de décrire le système en suivant chaque particule, en effet :

- en pratique, on aurait $6N$ coordonnées (3 de positions initiales, 3 de vitesses initiales)
- il n'y a aucun intérêt de décrire le système si précisément

D'où un la nécessité d'un processus de moyennage, formalisé, que l'on a déjà étudié en thermodynamique.

Thermodynamique

La thermodynamique offre une description de ces propriétés directement en termes de variables macroscopiques (volume V , température T , pression P ,...), sans faire référence à une quelconque structure microscopique sous-jacente. Elle établit des équations phénoménologiques (gaz parfait,...) qui relient les variables macroscopiques entre elles.

Mécanique statistique

L'objectif est le même, mais on prend acte de la constitution microscopique de la matière. Boltzmann en a été le précurseur mais il fut poussé au suicide car son modèle microscopique ne plaisait pas à tout le monde (il a eu l'audace de supposer que la matière était faite d'atomes...). La mécanique statistique réalise le passage du microscopique au macroscopique.

Quelles méthodes ?

Pour arriver à obtenir de résultats, plusieurs techniques sont à notre disposition. La Réduction du nombre de degrés de liberté pour arriver à des données exploitables, et le moyennage, qui entraîne une perte d'information mais contrôlée par la prise en compte de fluctuations, comme par exemple avec l'écart-type.

Exemple

Soit un gaz parfait à l'équilibre avec N atomes discernables : on peut les numéroter et les individualiser (certes peut être crédible).

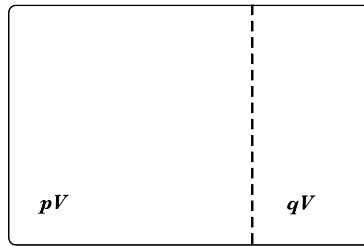


FIG. 1.1 – enceinte pleine de Gaz Parfait

On prend un volume V divisé en deux parties de volumes pV et qV telles que $p+q=1$ et $0 \leq p, q \leq 1$. On s'intéresse à la distribution statistique de n : le nombre moyen de particules dans la partie de volume pV .

Hypothèse : à l'équilibre, chaque atome occupe tout point de l'espace V avec la même probabilité.

L'idée est de rétablir la symétrie maximale (le désordre) d'un système donné :

- pour 1 particule, la probabilité d'être dans le volume pV est p
- pour N particules, la probabilité d'être dans le volume pV est :

$$P(n) = C_N^n p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

C'est une loi binomiale qui est bien normalisée :

$$\sum_{n=0}^N C_N^n p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$$

Supposons que p et q sont du même ordre de grandeur, alors $P(n) \simeq 0$ si $n \ll N$. On a aussi $P(n) \simeq 0$ si $n \simeq N$.

Prenons n macroscopique (ie du même ordre de grandeur que N). Rappelons la formule de Stirling :

$$\ln(n!) \simeq n \ln(n) - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi n + o_{n \gg 1}(1)$$

Alors

$$\begin{aligned} \ln P(n) &= \ln(N)! - \ln(n)! - \ln((N-n)!) + n \ln(p) + (N-n) \ln(q) \\ &\simeq N \ln(N) - n \ln(n) - (N-n) \ln(N-n) + n \ln(p) + (N-n) \ln(q) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{N}{2\pi n(N-n)}\right) \end{aligned}$$

$P(n)$ varie de façon infinitésimale lorsque n devient $n+1$ donc $P(n)$ est quasi-continue et dérivable :

$$\frac{d \ln(P)(n)}{dn} = -\ln(n) + \ln(N-n) + \ln(p) - \ln(q) + o\left(\frac{1}{n}\right) = \ln\left(\frac{(N-n)p}{nq}\right) + o\left(\frac{1}{n}\right)$$

$$\left. \frac{\partial \ln(P(n))}{\partial n} \right|_{\bar{n}} = 0 \Leftrightarrow \frac{(N-\bar{n})}{\bar{n}q} = 1 \Leftrightarrow (N-\bar{n})p = \bar{n}(1-p) \Leftrightarrow \bar{n} = Np$$

Donc $\bar{n} = Np$ est la valeur la plus probable. De plus c'est bien un maximum car :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 \ln(P(n))}{\partial n^2} \right|_{\bar{n}} &= -\frac{1}{N-\bar{n}} - \frac{1}{\bar{n}} \\ &= -\frac{N}{(N-\bar{n})\bar{n}} = -\frac{1}{(1-p)Np} \\ &= -\frac{1}{Npq} \\ &\leq 0 \end{aligned}$$

La configuration la plus probable correspond donc à une densité moyenne uniforme de particules.

En fait, tout est contenu dans l'hypothèse d'équiprobabilité.

Cherchons les fluctuations autour de \bar{n} :

$$\begin{aligned} \ln(P(n)) &\simeq \ln(P(\bar{n})) + \frac{1}{2} \left. \frac{d \ln(P(n))}{dn^2} \right|_{\bar{n}} (n-\bar{n})^2 \\ &= \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{2\pi Npq}\right) + \frac{1}{2} \frac{-1}{Npq} (n-\bar{n})^2 \end{aligned}$$

$$P(n)_{n \simeq \bar{n}} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{1}{2Npq}(n-\bar{n})^2}$$

On obtient une *gaussienne centrée en \bar{n}* :

- moyenne : $\bar{n} = \int_0^N nP(n)dn \simeq \int_{\mathbb{R}} nP(n)dn$, qui est le résultat exact que l'on trouve si l'on fait les calculs avec la loi binomiale
- la dispersion des résultats est : $\sigma^2 = \overline{(n-\bar{n})^2} = \int_{\mathbb{R}} (n-\bar{n})^2 P(n)dn = Npq$ (on retrouve le résultat exact de la loi binomiale)

On a alors :

– la fluctuation $\sigma = \sqrt{Npq} \simeq \sqrt{N}$

– la fluctuation relative : $\frac{\sigma}{n} = \frac{1}{\sqrt{N}}$ (si $N \simeq N_a$, $\frac{\sigma}{n} \simeq 1,8 \cdot 10^{-12}$)

Tout ceci est conforme aux lois de la thermodynamique mais avec les contrôles des fluctuations de plus.

On peut dériver les équations d'état, calculer les coefficients de viscosité, de susceptibilité...

La mécanique statistique permet d'expliquer le cas des transitions de phase du second ordre ou les fluctuations sont dominantes, l'étude des systèmes hors équilibre, leur relaxation vers l'équilibre, comme pour la collision de particules ou la cosmologie, des systèmes hors équilibre mais stationnaires, certains systèmes dynamiques comme la propagation d'épidémie ou la percolation .

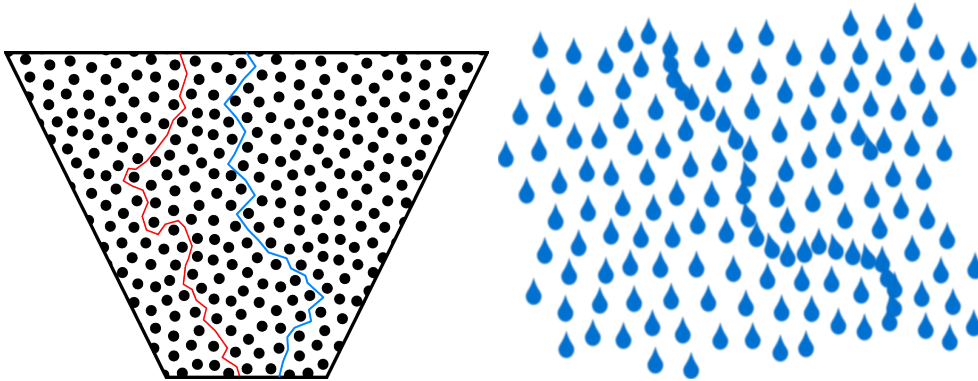


FIG. 1.2 – Percolation dans un filtre a café et sur une vitre recouverte de gouttes d'eau...

Chapitre 2

Macro et micro-états

A Introduction

A.1 Macro-état

Un macro-état est un système macroscopique constitué de N particules (atomes, molécules..) décrit par des grandeurs macroscopiques : " N ", V , E , Q (charge), P (pression)...

On s'intéressera en particulier à :

- N : fait le lien entre microscopique et macroscopique
- V : délimite le système
- E : est une quantité conservée (pour un système isolé) et existe à la fois au niveau microscopique et macroscopique

N, V et E définissent un macro-état. Comme autre grandeur utile, on peut citer la densité du gaz qui peut être utile pour décrire un mélange. On peut faire une analogie avec un mélange sel poivre :

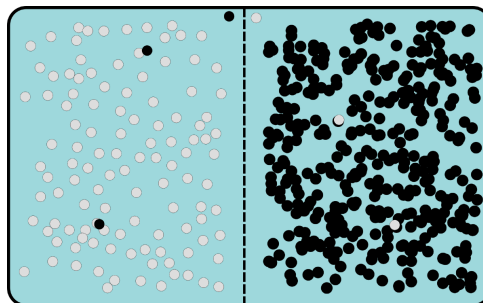


FIG. 2.1 – Analogie d'un gaz avec un mélange poivre et sel, quelques grains de sel dans le poivre et inversement changent le micro-état mais pas le macro-état

A.2 Micro-état

Un micro-état est un système microscopique de N particules décrit (en mécanique classique) par :

- $3N$ variables de position
- $3N$ variables d'impulsion
- $3N$ angles d'orientation (jamais utilisées...)

A un macro-état correspond un nombre gigantesque de micro-états

B Micro-états quantiques

La description quantique est la description "*ultime*" de la matière, avec la discrétisation des grandeurs physiques (ex : moment cinétique).

B.1 Systèmes à quelques degrés de liberté ($N \ll N_a$)

Particule dans une boîte de taille L :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

$$\psi_n(x) = A \sin(k_n x)$$

A un nombre quantique correspond un degré de liberté. Les niveaux d'énergie sont ici non dégénérés et on remarque que lorsque L tend vers l'infini, on obtient un spectre continu en énergie.

Oscillateur harmonique :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2$$

Le confinement impose la quantification des énergie avec $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, on remarque que les niveaux d'énergie sont non dégénérés.

Atome d'hydrogène :

On a la relation suivantes :

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2}$$

avec $E_0 = -13,6$ eV, on obtient alors les nombres quantiques suivants :

- A chaque énergie E correspond le nombre quantique principal n
- \vec{L}^2, L_z opérateurs moment cinétique qui nous donnent l et l_z
- \vec{S}^2, S_z opérateurs de spin nous donnent s et $s_z = \pm \frac{1}{2}$

On a l qui varie de 0 à $n-1$ et l_z de -1 à 1 , on a donc $2(2l+1)$ états dégénérés pour un n donné et

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \text{ degrés d'énergie}$$

B.2 Grandeurs fondamentales

On définit les grandeurs suivantes :

- $\Omega(E, N, V) = \Omega(E)$ nombre d'états d'énergie E
- $\Phi(E, N, V)$ nombre d'états d'énergie inférieure ou égale à E

Pour un système macroscopique, N et V tendent vers l'infini donc $\frac{\Delta E_n}{E_n}$ tend vers 0 : on a un spectre quasi-continu.

Si on se place dans l'hypothèse de continuité (spectre continu), $\Phi(E)$ est continue. Alors on peut définir une densité d'état :

$$\omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE}$$

Avec $\Omega(E, \delta E)$ le nombre d'états d'énergie E , avec une indétermination δE :

$$\Omega(E, \Delta E) = \Phi(E + \Delta E) - \Phi(E) \Rightarrow d\Phi(E) = \omega(E)dE$$

$$\boxed{d\Phi(E) = \omega(E)\delta E}$$

δE est une indétermination sur E car le système est macroscopiquement non isolé donc jamais dans un état stationnaire :

$$E_{n+1} - E_n \ll \delta E \ll \Delta' E \text{ l'incertitude de mesure}$$

De façon plus complète, on note :

$$\begin{aligned} \Phi(E) &= \int_{E_0}^E dE' \sum_{i \in \text{états}} \delta(E' - E_i) \\ &= \sum_{i \in \text{états}} \int_{E_0}^E dE' \delta(E' - E_i) \\ \omega(E) &= \sum_i \delta(E - E_i) \end{aligned}$$

De plus, si on note f le nombre de degrés de liberté du système (typiquement N), lorsque f tend vers l'infini :

$$\Phi(E), \Omega(E), \omega(E) \sim E^f$$

C Espace des phases et micro-états classiques

Classiquement, on a \vec{q} (la position), \vec{p} (l'impulsion). Pour N particules, on a donc 6N données q_i, p_i (coordonnées dans un espace dit "espace des phases") pour i allant de 1 à 3N.

On spécifie l'état dynamique du système (ie son évolution) par la donnée de $\{q_i(t), p_i(t)\}$. C'est la représentation de la trajectoire dans l'espace des phases.

On définit

$$\Omega(E) = \sum_{\{q_i(t), p_i(t)\}, E \leq H(\{q_i(t), p_i(t)\}) \leq E + \delta E} 1$$

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{1}{\gamma_0^{3N}} \int_{\{\vec{p}, \vec{q}\} / E < H(\vec{p}, \vec{q}) < E + \delta E} d^{3N} p d^{3N} q$$

γ_0 est une action et définit un "volume" élémentaire dans l'espace des phases. En mécanique classique, $\gamma_0 = 0 : 1$ point (de taille nulle) (\vec{q}, \vec{p}) représente alors un état car p et q sont continus donc comme un volume compte un nombre infini de points : $\Omega(E, \delta E) \rightarrow \infty$

Correspondance classique-quantique :

Prenons l'exemple de l'oscillateur harmonique unidimensionnel :

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$$

Classique :

$$q(t) = q_0 \cos(\omega t + \phi), \quad p(t) = m \frac{dq}{dt} = -m q_0 \omega \sin(\omega t + \phi)$$

L'énergie est alors :

$$E = \frac{1}{2} m \omega^2 q_o^2 \Rightarrow q_o^2 = \frac{2E}{m \omega^2}$$

On obtient une trajectoire elliptique :

$$\frac{q^2}{q_o^2} + \frac{p^2}{m^2 q^2 \omega^2} = 1 \Rightarrow \frac{q^2}{\frac{2E}{m \omega^2}} + \frac{p^2}{m 2E} = 1$$

L'aire de cette ellipse est $S(E) = \pi ab = \frac{2\pi E}{\omega}$. On verra que cette aire correspond à $\Phi(E)$

Pour un oscillateur d'énergie dans $[E, E + \delta E]$, le volume de l'espace des phases accessible est :

$$V(E) = \int_{\{p, q\}, E \leq H(p, q) \leq E + \delta E} dp dq = S(E + \delta E) - S(E) \simeq \frac{2\pi}{\omega} \delta E$$

D'où le nombre de micro-états :

$$\Omega(E) = \frac{2\pi \delta E}{\omega \gamma_0}$$

Quantique : $\Omega(E) = \frac{2\pi\delta E}{h\omega}$

Ainsi en identifiant, on fait la correspondance classique-quantique :

$$\boxed{\gamma_0 = h}$$

La mécanique quantique introduit une quantification de l'espace des phases classique en définissant un "volume" fondamental dans l'espace des phases de taille " $p \times q$ " = h dû à la relation d'Heisenberg $\Delta p \Delta q \geq \hbar/2$.

Notations :

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_E^{E+\delta E} dE' \int_{\text{tout l'espace des phases}} d^{3N}p d^{3N}q \delta(E' - H(\vec{p}, \vec{q}))$$

avec $d^{3N}p d^{3N}q \delta(E' - H(\vec{p}, \vec{q}))$ non nul si $H(\vec{p}, \vec{q}) = E'$

$$\omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q \delta(E - H(\vec{p}, \vec{q}))$$

$$\Phi(E) = \int_{E_0}^E \omega(E') dE'$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q \int_{E_0}^E \delta(E' - H(\vec{p}, \vec{q})) dE'$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q [\theta(E - H(\vec{p}, \vec{q})) - \theta(E_0 - H(\vec{p}, \vec{q}))]$$

$$\text{avec } \theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \geq 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}, \quad \theta'(x) = \delta(x)$$

D Particules identiques

En mécanique classique, il existe le concept de trajectoire : on peut donner des coordonnées x et p à une particule, avec une localisation aussi précise que l'on veut, et ceci même si on ne l'observe pas, ce qui permet de la distinguer. Ceci permet d'individualiser/de distinguer les particules, et ce même si il y a interaction, par opposition à la mécanique quantique où on a la dispersion du paquet d'onde qui ne permet pas de distinguer les particules.

De plus, en mécanique quantique, la localisation est impossible (en x et p), donc il n'existe pas de trajectoire ($x(t), p(t)$) : on remplace ceci par une fonction d'onde $\Psi(x, t)$ ou $\hat{\Psi}(p, t)$. Il n'est donc plus possible de distinguer des particules **identiques** (même masse, charge, nombre leptonique, spin, ...) et elles sont alors **intrinsèquement indiscernables**. Il y a un mélange des identités (lors du recouvrement des fonctions d'ondes). Si on a N particules, il devient impossible de leur attribuer des états *individuels*. Seuls des états collectifs ont un sens.

D.1 États collectif à N particules.

Soit $\Psi(1 : I_1, 2 : I_2, \dots, N : I_N)$ un état collectif où I_k est le nombre quantique associé à un état individuel. L'état collectif doit être invariant par permutation (à une phase près) des états individuels :

$$|\Psi(1 : I_1, 2 : I_2, \dots, p : I_p, \dots, p' : I_{p'}, \dots, N : I_N)| = |\Psi(1 : I_1, 2 : I_2, \dots, p' : I_{p'}, \dots, p : I_p, \dots, N : I_N)|$$

Exemple à deux particules Ψ_{12} :

$\Psi_{21} = e^{i\alpha}\Psi_{12}$ car on a égalité à une phase près

$\Psi_{12} = e^{2i\alpha}\Psi_{12}$ par une seconde permutation

Donc $e^{2i\alpha} = 1$ et $e^{i\alpha} = \pm 1$ On distingue donc deux sortes de particules :

- les bosons : Ψ symétrique dans l'échange de deux états ($e^{i\alpha} = +1$)
- les fermions : Ψ antisymétrique dans l'échange de deux états ($e^{i\alpha} = -1$)

Prenons par exemple $\phi(I_1)$ et $\phi(I_2)$. Alors

$$\Psi(I_1, I_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(1 : I_1)\phi(2 : I_2) \pm \phi(1 : I_2)\phi(2 : I_1)]$$

(avec + pour les bosons et - pour les fermions)

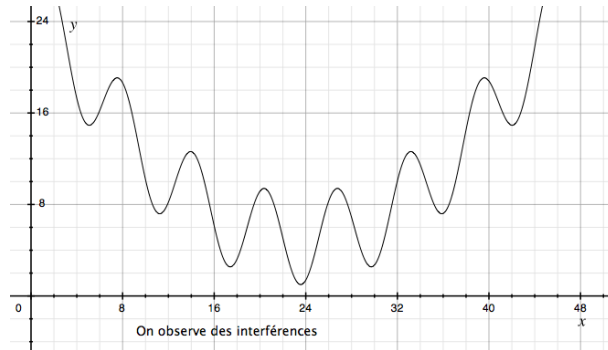


FIG. 2.2 – Interférences dues à l'indiscernabilité de particules passant par des trous d'Young : tout se passe comme si la particule passait par les deux trous à la fois

Théorème spin-statistique :

Les bosons sont des particules de spin entier ($s = 0, 1, -1$) et les fermions sont des spins 1/2 entiers ($s = 1/2, 3/2 \dots$)

Fermions :

Les fermions constituent la matière : leptons (e, ν, \dots), baryons (proton, neutron), quarks... Leur fonction d'onde est antisymétrique :

$$\Psi(I_1, I_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(1 : I_1)\phi(2 : I_2) - \phi(1 : I_2)\phi(2 : I_1)]$$

Ceci impose que deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique. En effet si deux fermions avaient le même état quantique ($I_1 = I_2$), alors on aurait $\Psi(I_1, I_2) = 0$: la probabilité de présence des deux fermions serait nulle dans tout l'espace ($\int \Psi(I_1, I_2) = 0 \neq 2$) ce qui est impossible car ces fermions existent bien (condition de normalisation)! Ceci induit une répulsion statistique qui permet la stabilité de la matière en équilibrant les forces électrostatiques et gravitationnelles attractives.

Les fermions donnent aux objets leurs propriétés :

- électriques : métaux, isolant, etc...
- chimiques
- propriétés des objets astrophysique (étoiles, naines blanches, étoiles à neutrons, trous noirs)

Bosons :

Les bosons sont les médiateurs des interactions entre les particules :

- photon (s=1) pour l'interaction électromagnétique
- W,Z (s=1) pour l'interaction électrofaible
- gluons (s=1) pour l'interaction forte
- graviton (?) (s=2) pour la gravitation
- Higgs(?)

Les bosons peuvent se trouver dans le même état quantique (exemple du corps noir ¹, superfluidité : He à très basse température, condensat de BOSE-ENSTEIN,...).

Conséquence en statistique quantique :

La nature fermionique ou bosonique des particules va jouer sur :

- le comptage des états
- la dégénérescence

Exemple : soit deux particules sans spin qui peuvent occuper des niveaux d'énergie $E_n = n\tilde{E}_0, n \in \mathbb{N}$, dont l'énergie totale est fixée à $E = 2\tilde{E}_0$. On cherche le nombre de micro-états associés à E

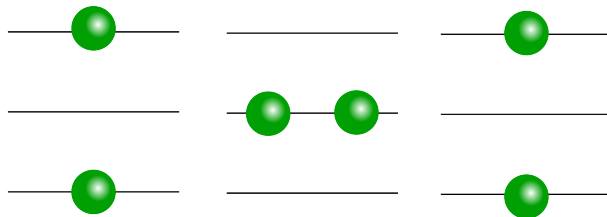


FIG. 2.3 – Etats accessibles pour des bosons

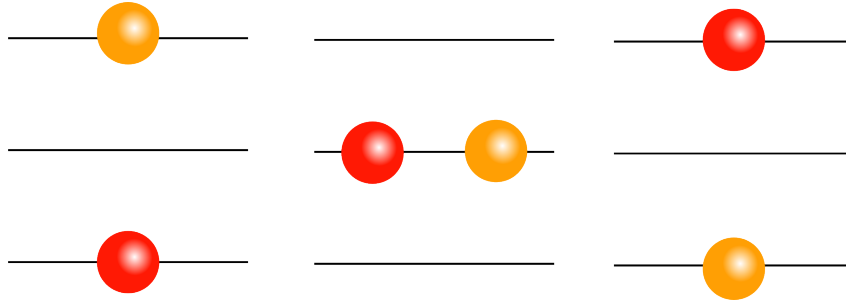


FIG. 2.4 – Etats accessibles pour des particules discernables classiques

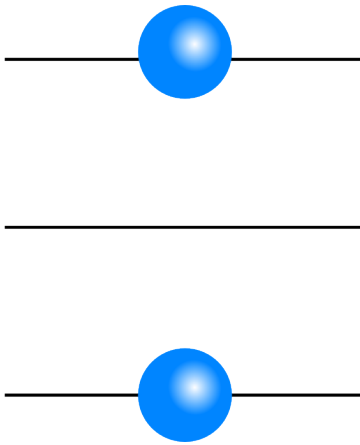


FIG. 2.5 – Un seul état accessible pour des fermions

Si on mettait un spin en plus, il y aurait des dégénérescences supplémentaires car on pourrait avoir deux fermions sur le même niveau.

Est-on dans un état classique ? dans le cas discernable ou indiscernable ?

Remarque : pour des particules indiscernables, seul compte le nombre de particules occupant un *niveau d'énergie* ou un *état* donné. Pour les fermions, on peut avoir 0 ou 1 particule dans un état, pour les bosons il n'y a pas de limitation.

E Eléments de mécanique analytique

On va aborder le formalisme pour décrire la dynamique classique dans l'espace des phases.

E.1 Formalisme Lagrangien

Soit N particules.

¹⇒à voir sur google

D'après la loi de Newton (où les q_i sont les variables de position et V le potentiel dans lequel elles sont) :

$$m\ddot{q}_i = F_i = -\frac{\partial V(\{q_j\})}{\partial q_i} \text{ avec } i \text{ variant de } 1 \text{ à } 3N$$

L'énergie cinétique du système est alors :

$$T(\{q_j\}) = \frac{1}{2}m \sum_j \dot{q}_j^2$$

D'où avec l'équation newtonienne :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \frac{d}{dt} (m\dot{q}_i) = m\ddot{q}_i$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} - \left(-\frac{\partial V(\{q_j\})}{\partial q_i} \right) = 0$$

On introduit le lagrangien :

$$L(\{q_j\}, \{\dot{q}_j\}, t) = T(\{q_j\}, \{\dot{q}_j\}, t) - V(\{q_j\}, t)$$

Remarque : q_i et \dot{q}_i sont considérés indépendants car ce sont les variables d'un lagrangien et non les variables d'une équation du mouvement qui les relierait.

Notation :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \dot{q}_i \frac{d}{\partial q_i} + \sum_i \ddot{q}_i \frac{d}{\partial \dot{q}_i}$$

L'équation de Newton donne alors :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

C'est l'équation de Lagrange (scalaire, donc différente de celle de Newton).

Propriétés :

- q_i et \dot{q}_i sont sur le même plan
- l'équation de Lagrange est invariante de forme par changement de coordonnées

Symétries :

Exemple d'un système invariant par translation

$$L = L(q_i, \dot{q}_i, t) = L(\dot{q}_i, t)$$

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \text{cste, indépendante de } t$$

Comparaison avec la mécanique quantique :

$$\begin{aligned} T_a &= e^{\frac{ip \cdot a}{\hbar}} \\ &= e^{i \frac{a}{\hbar} (-i \hbar \frac{\partial}{\partial x})} \\ &= e^{a \frac{\partial}{\partial x}} \end{aligned}$$

$$T_a f(x) = f(x + a)$$

Là aussi l'invariance par translation est liée à la dérivée $\frac{\partial}{\partial q_i}$.

E.2 Formalisme Hamiltonien

On définit 3N quantité $\{p_i\}$ par

$$p_i \hat{=} \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right|_{\{q_j\} \text{ fixes}}$$

C'est l'impulsion généralisée qui donne une relation $\dot{q}_i = \dot{q}_i(\{q_j\}, \{p_j\}, t)$

On définit alors l'hamiltonien (par transformation de Legendre pour L pour éliminer la variable \dot{q}_i) :

$$H(\{q_j\}, \{p_j\}, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i(\{q_j\}, \{p_j\}, t) - L(\{q_j\}, \{\dot{q}_i(\{q_j\}, \{p_j\}, t)\}, t)$$

$$\begin{aligned} dH &= \sum_i (\dot{q}_i dp_i + p_i d\dot{q}_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \frac{dL}{d\dot{q}_i} d\dot{q}_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \\ &= \sum_i (\dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \end{aligned}$$

Or

$$dH = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

D'où par identification :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial t}$$

Or $\frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{d}{dt} p_i = \dot{p}_i$. Donc :

$$\begin{cases} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases}$$

Propriétés :

- p_i et q_i sont sur le même plan (l'un ne dérive pas explicitement de l'autre)
- équation du premier ordre en t
- étant donné 6 N conditions initiales, il y a une unique solution
- deux trajectoires dans l'espace des phases ne peuvent pas se couper

Exemple : particule dans un potentiel $V(\{q_j\})$

$L = \frac{1}{2}m \sum_i \dot{q}_i^2 - V(\{q_i\})$ donc $\frac{\partial L}{\partial t} = 0$ (pas de variable t explicite dans l'équation précédente). Alors

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} \\ &= \sum_i (-\dot{p}_i \dot{q}_i + \dot{p}_i \dot{q}_i) + \frac{\partial H}{\partial t} \\ &= \frac{\partial H}{\partial t} \\ &= -\frac{\partial L}{\partial t} \end{aligned}$$

On a une symétrie : si L est indépendant du temps alors H est conservé ie $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$.
Avec $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = m\dot{q}_i$ d'où $\dot{q}_i = \frac{p_i}{m}$:

$$\begin{aligned} H &= \sum_i p_i \dot{q}_i - L(p_i, q_i, t) \\ &= \sum_i \frac{p_i^2}{m} - \frac{1}{2}m \sum_i \frac{p_i^2}{m} + V(\{q_i\}) \\ &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(\{q_i\}) \\ &= \text{énergie classique} \end{aligned}$$

Oscillateur harmonique à une dimension :

$$\begin{aligned} L(q, \dot{q}) &= \frac{1}{2}m\dot{q}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2q^2 \\ p &= \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = m\dot{q} \\ \Leftrightarrow \dot{q}(p) &= \frac{p}{m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H(p, q) &= p\dot{q}(p) - L(q, \dot{q}(p)) \\ &= \frac{p^2}{m} - \frac{1}{2}m\left(\frac{p}{m}\right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 \\ &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 \end{aligned}$$

$$\begin{cases} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p} = p/m \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} = -m\omega^2q = -kq \end{cases}$$

q et p sont pratiquement symétriques

E.3 Crochets de Poisson

Soit deux grandeurs dépendant de $\{q_i\}$ et $\{p_i\}$:

$$A = A(\{q_i\}, \{p_i\})$$

$$B = B(\{q_i\}, \{p_i\})$$

Le crochet de Poisson de A et B est alors :

$$\{A, B\} \hat{=} \sum_i \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i}$$

Propriétés :

$$\{A, B\} = -\{B, A\}$$

$$\{A + B, C\} = \{A, C\} + \{B, C\}$$

$$\{\{A, B\}, C\} + \{\{B, C\}, A\} + \{\{C, A\}, B\} = 0$$

On a aussi :

$$\begin{aligned} \{p_i, p_j\} &= \{q_i, q_j\} = 0 \\ \{q_i, p_j\} &= \sum_k \frac{\partial q_i}{\partial q_k} \frac{\partial p_j}{\partial p_k} - \frac{\partial q_i}{\partial p_k} \frac{\partial p_j}{\partial q_k} \\ &= \sum_k \delta_{ik} \delta_{jk} = \delta_{ij} \end{aligned}$$

On rappelle qu'en mécanique quantique $[q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$.

Equation du mouvement :

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} = \{q_i, H\} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} = \{p_i, H\} \end{aligned}$$

Il y a donc une symétrie entre q et p!

Pour une grandeur $A(q_i, p_i, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \sum_i \frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial A}{\partial t} \\ &= \sum_i \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} + \frac{\partial A}{\partial t} \\ &= \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t} \end{aligned}$$

Si $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$, alors :

$$\frac{dA}{dt} = 0 \Leftrightarrow \{A, H\} = 0$$

E.4 Formalisme variationnel

L'idée est de résoudre un problème, ou d'établir une équation en imposant la stationnarité d'une fonctionnelle. Soit une fonctionnelle :

$$\sigma(f = \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^p) \rightarrow \mathbb{R} \text{ ou } \mathbb{C}$$

Exemple : énergie du champ électromagnétique :

$$E : \vec{E}(\vec{r}, t) \rightarrow E(\vec{E}) = \frac{\epsilon_0}{2} \int d^3r \left\| \vec{E}(\vec{r}, t) \right\|^2$$

On s'intéresse aux variations de $E(\vec{E})$ (nombre) avec les variations de $\vec{E}(\vec{r}, t)$

• $|\Psi\rangle$:

$$\sigma_\Psi|S\rangle \rightarrow \langle\Psi|S\rangle$$

principe de fermat

$$l[\vec{r}] = \int n(\vec{r})dS \rightarrow \text{Descartes}$$

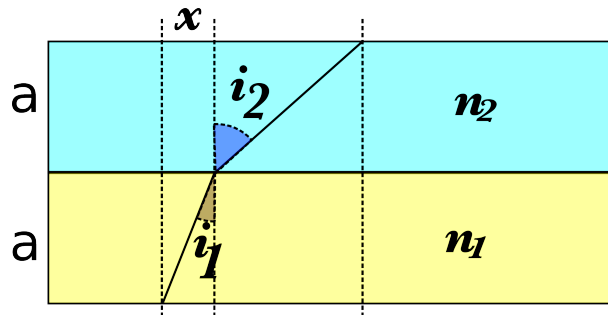


FIG. 2.6 – principe de fermat :

Action fonctionnelle de $q(t)$, trajectoire d'un objet

$$S[q] = \int_{t_1}^{t_2} L(q(t), \dot{q}(t), t) dt$$

Principe de la moindre action : la trajectoire physique est celle qui rend S

q

stationnaire :

$$\left. \frac{\partial S[q]}{\partial q} \right|_{q_{phys}} = 0$$

$q \rightarrow q + \delta q$

$$\begin{aligned} \delta[q + \delta q] &= \int_{t_1}^{t_2} L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) dt \\ &\simeq \int_{t_1}^{t_2} [L(q) + \frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q}] dt \\ \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} &= \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \frac{d\delta q}{dt} dt = \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q \end{aligned}$$

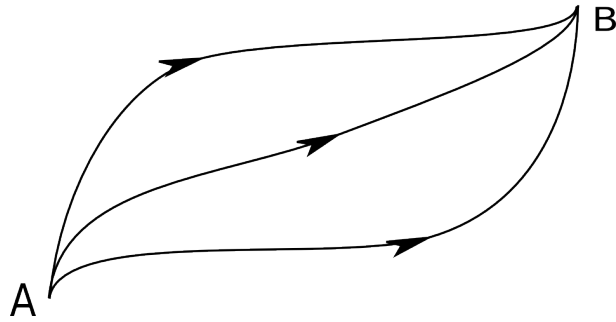


FIG. 2.7 – La variation ne dépend pas du chemin suivi

Si on fixe les points d'arrivée et de départ $q(t_1)$ et $q(t_2)$ alors $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$ d'où :

$$S[q + \delta q] - S[q] = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right)$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial L}{\partial q} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right|_{\text{physique}} = 0}$$

On retrouve l'équation de Lagrange. On tient compte des chemins non physiques en physique classique. Ces chemins contribuent en Mécanique Quantique. On utilise alors le formalisme de l'intégrale de chemin.

Chapitre 3

Principe de la physique statistique

A Ensemble de Gibbs

L'état microscopique d'un système de N particules est défini par la donnée de :

$$\{q_i(t), p_i(t)\} \text{ pour } i=1..3N$$

L'état dynamique est donné par 6N équations :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \{q, h\}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = \{p, h\}$$

Remarque : pour un système isolé :

$$H = H(p, q, t)$$
$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i = 0$$

Comment faire le lien thermodynamique/physique statistique, c'est-à-dire passer du microscopique au macroscopique ?

A.1 Mesure d'une grandeur physique

Soit une grandeur dynamique $A(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\})$: A peut par exemple être :

- l'énergie $H(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\})$
- la pression sur une paroi
- une densité
- la viscosité

Lorsqu'on mesure A, on a accès à :

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}) dt$$

On fait une moyenne temporelle, où T est le temps caractéristique d'une mesure (de l'ordre de 1 seconde ou d'une fraction de seconde), à comparer aux échelles microscopiques ($\tau \simeq \tau_{collision} \sim 10^{-10}s$). Or les collisions font passer le système d'un état microscopique à un autre état microscopique.

En mécanique classique, un état microscopique $\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}$ est changé en $\{q'_i\}, \{p'_i\}$ mais on reste dans le même état macroscopique si on est à l'équilibre. En mécanique quantique, un état microscopique stationnaire à E fixé $|\Psi\rangle$ va évoluer de la manière suivante : $|\Psi(t = \tau) \propto e^{\frac{iH\tau}{\hbar}} |\psi(t = 0)\rangle$ ce qui est équivalent au même état vu que seul le module au carré de $|\Psi\rangle$ a un sens physique. En effet pour un état stationnaire, $\delta E = 0$ ce qui implique une extension temporelle $\delta t \simeq \frac{1}{\delta E}$ infinie : l'état microscopique ne change pas et est perpétuel.

$\langle A \rangle_T$ est aussi une moyenne sur les états visités pendant le temps T . Or comme $T \gg \tau$, on visite un très grand nombre d'états pendant ce temps T .

A.2 Densité de probabilité d'être dans un micro-état ρ

$\langle A \rangle_T$ est impossible à évaluer formellement, car il faudrait connaître les $6N$ conditions initiales et résoudre les $6N$ équations.

Idee fondamentale : on remplace la moyenne temporelle, *dynamique*, par une moyenne *statistique* sur les micro-états. Mais quelle est l'importance à accorder à chaque état ? Quel est le poids statistique à donner à un état ?

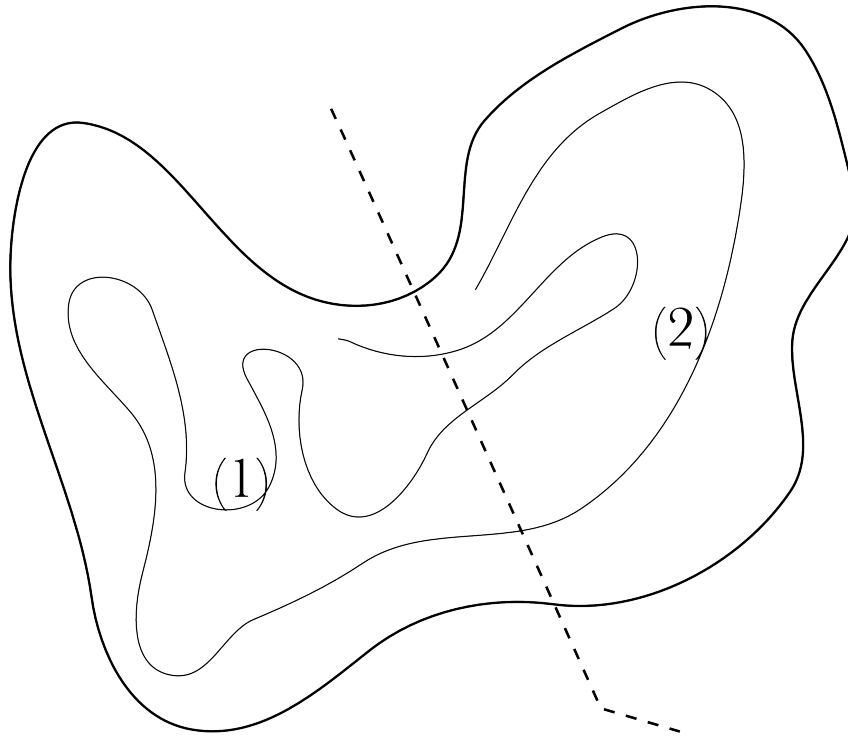


FIG. 3.1 – On découpe l'espace des phase où se déplace notre système en deux sous systèmes

Un poids possible est de poser : $p_i = \frac{t_i}{T}$ (t_i étant le temps passé dans l'état i). Mais il est hors de question de calculer les p_i , $i=1\dots\infty$. On va dire que les p_i sont des probabilités d'être dans un état microscopique i donné mais il reste à définir. Or on travaille dans un espace continu, on définit donc plutôt une densité de probabilité $\rho(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t)$ telle que la probabilité que le système soit décrit par un point contenu dans le volume $d^{3N}q d^{3N}p$ centré sur (\vec{q}_i, \vec{p}_i) soit :

$$\rho(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t) d^{3N}q d^{3N}p \text{ avec } d^{3N}q d^{3N}p = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i$$

Si ρ est connu :

$$\bar{A} = \int_{\text{espace des phases}} A(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t) \rho(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t) d^{3N}q d^{3N}p$$

On considère un ensemble (statistique) de \mathcal{N} systèmes fictifs dans le même macro-état qui contient tous les états microscopiques possibles (ensemble de Gibbs). Avec ces \mathcal{N} systèmes fictifs dans le même état macroscopique, on a alors un certain nombre de points (systèmes) dans le volume $d^{3N}q d^{3N}p : \mathcal{N} \rho(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t) d^{3N}q d^{3N}p$. Regardons l'évolution dans le temps de ces \mathcal{N} points (tel un fluide se déplaçant dans l'espace des phases) pour obtenir une information sur $\rho(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t)$.

Théorème de Liouville :

Soit un fluide représenté par \mathcal{N} points. On y associe une "vitesse" : $\vec{v} = \{\dot{q}_i, \dot{p}_i\} = \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_i}, -\frac{\partial H}{\partial q_i} \right\}$. On a alors une loi de conservation du nombre de points :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0$$

Soit globalement :

$$\iiint_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{v} \right) dV = \iiint_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \oint_S \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} = 0$$

Or on a :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) &= \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \\ &= \sum \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) \\ &= \sum \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{dH}{dp_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\} + \rho \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2}{\partial p_i \partial q_i} \right) \\ &= \vec{\nabla} \rho \cdot \vec{v} + 0 \\ &= \{\rho, H\} \end{aligned}$$

On obtient alors :

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 = \frac{d\rho}{dt}}$$

avec $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ la variation temporelle de densité locale en un point fixe. C'est le théorème de Liouville.

$$\frac{d\rho}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\rho(\vec{q}(t + \Delta t), \vec{p}(t + \Delta t), t + \Delta t) - \rho(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t)}{\Delta t}$$

$\frac{d}{dt}$ est la dérivée particulaire ou entraînée qui représente l'évolution de ρ lorsque l'on suit l'écoulement du fluide.

Remarque :

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \{\rho, H\} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \\ &= -\vec{\nabla}(\rho \vec{v}) + \vec{\nabla} \rho \cdot \vec{v} \\ &= -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \vec{\nabla} \rho \cdot \vec{v} + \vec{\nabla} \rho \cdot \vec{v} \\ &= -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \end{aligned}$$

On a donc un fluide incompressible :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \Rightarrow \iiint \vec{\nabla} \cdot \vec{v} dv = 0 \Rightarrow \iint \vec{v} \cdot d\vec{S} = 0$$

Ceci est une conséquence du non croisement des trajectoires dans l'espace des phases. Un volume de l'espace des phases à $t=0$ ne varie pas en s'y déplaçant car s'il variait cela voudrait dire que des états possibles viendraient s'ajouter à ce volume et donc que des trajectoires se couperaient.

A.3 Cas d'un système à l'équilibre thermodynamique

1^{ère} définition :

C'est une situation stationnaire, donc le système ne dépend plus explicitement du temps :

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0}$$

Il existe toujours des transitions entre états, mais localement il y a le même taux d'occupation en un point.

Par conséquent, $\{H, \rho\} = 0$: ρ est une combinaison des $\{q_i, p_i\}$ constante au cours du temps .

$$\rho(q, p) = F(\text{invariants}) = F(\underbrace{H, \vec{J}, \vec{P}}_{\text{propriété d'additivité}}) = \rho(H, \vec{J}, \vec{P})$$

B Hypothèse et ensemble microscopique

Soit un système :

- à l'équilibre
- isolé : pas d'échange thermique ni d'échange de matière avec l'extérieur
- dont la seule constante pertinente est $H(\vec{p}, \vec{q})$

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \rho(H(\vec{q}, \vec{p}))$$

Pour un système isolé à l'équilibre thermodynamique, E est fixée à δE près. $H(\vec{p}, \vec{q}) = E$ est une hypersurface Γ_E dans l'espace des phases. De plus, $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ est constant sur le volume des états accessibles d'après le principe microcanonique. Par conséquent, on a un ensemble de systèmes distribués uniformément sur Γ_E :

$$\begin{cases} \rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Gamma_E} \text{ si } E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \delta E \\ \rho(\vec{q}, \vec{p}) = 0 \text{ ailleurs} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \int_{\text{espace des phases}} A(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t) \rho(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t) d^{3N}q d^{3N}p \\ &= \frac{1}{\Gamma_E} \int_{E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \delta E} A(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}, t) d^{3N}q d^{3N}p \end{aligned}$$

Principe microcanonique : Pour un système *isolé* à l'*équilibre* thermodynamique tous les états microscopiques accessibles sont *équiprobables*.

On en déduit :

- nombre de micro-états dans $d\vec{q}d\vec{p}$:

$$\frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}}$$

- nombre de micro-états accessibles :

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma_E} d\vec{q}d\vec{p} = \frac{\Gamma_E}{h^{3N}}$$

- probabilité d'un micro-état :

$$\frac{d\vec{q}d\vec{p}}{\Omega(E)h^{3N}} = \frac{d\Gamma}{\Gamma_E}$$

- densité de probabilité d'un micro-état :

$$\rho_m(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Omega(E)h^{3N}} = \frac{1}{\Gamma_E}$$

Système à niveaux d'énergie discrets :

Pour un niveau E_i d'états stationnaires dégénérés ϕ_i^r pour $r = 1, g, \dots, g_i$:

$$\Omega(E) = \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_{i,r} \delta(E' - E_i) = \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_{\text{énergie } E_i} g_i \delta(E' - E_i)$$

Remarques :

- Le principe microcanonique consiste à caractériser l'équilibre par un état minimal, simple et naturel, qui est l'état le plus symétrique. Hors équilibre, on est dans une situation dans laquelle les états accessibles sont dissymétriques.

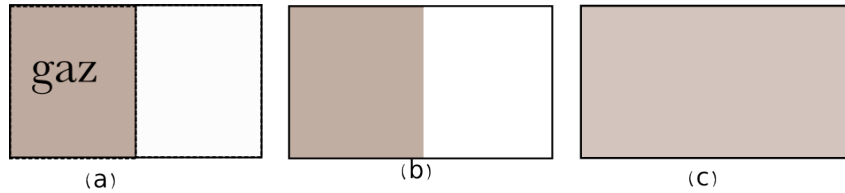


FIG. 3.2 – (a) gaz dans une enceinte. (b) on ouvre la paroi à $t = 0^+$, on se retrouve dans un état dans lequel le système ne peut se retrouver spontanément. (c) A l'équilibre tous les états sont accessibles de manière équiprobable.

- Le principe microcanonique est parfois justifié par *l'ergodicité*. On a ergodicité ou quasi-ergodicité pour *un* système isolé lorsque sa trajectoire représentative dans l'espace des phases le parcourt de façon à passer un nombre égal de fois aussi près de chaque point de l'hypersurface des états accessibles.

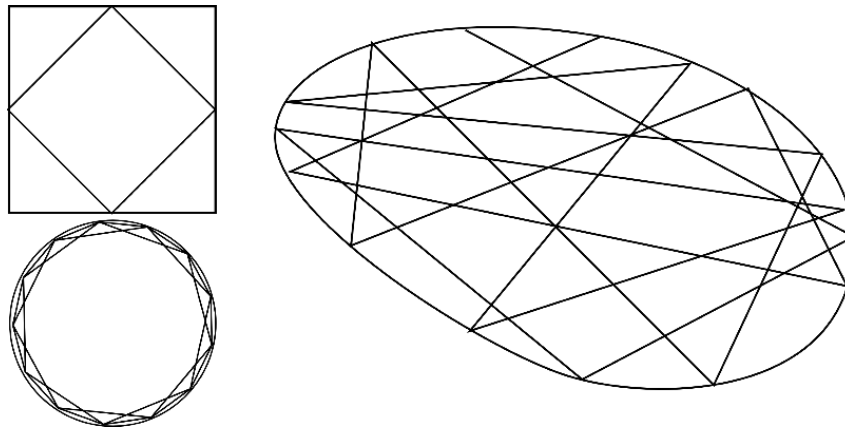


FIG. 3.3 – **Ergodisation** : plus le système a de symétries, plus il a de chance de repasser par n état donné

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(\vec{q}, \vec{p}, t) dt = \frac{1}{\Gamma_E} \int_{\Gamma_E} A(\vec{q}, \vec{p}, t) d\vec{q}d\vec{p} = \bar{A}$$

Cependant il y a deux problèmes :

1. cette hypothèse n'est démontrée que dans certains cas très particuliers (gaz de sphères dures)
 2. il y a un problème d'échelle de temps : le temps d'ergodisation (qui correspond au temps pour parcourir TOUT l'espace de phases) est de l'ordre du temps de Poincaré soit $\tau \simeq 10^N = 10^{10^{20}} \gg T_{mesure}$: il est donc impossible de visiter tous les microsétats.
- Il y a un phénomène d'automoyennage lors d'une mesure, de telle sorte que l'on peut considérer que chaque sous-système réalise un micro-état indépendant des micro-états de ses voisins. La mesure va être une moyenne sur tous ces sous-systèmes localement visités par l'appareil de mesure.

Soit ξ la longueur de corrélation qui caractérise la taille typique ou l'étendue typique des corrélations entre sous-systèmes. Pour un système de taille L , lors d'une expérience on teste en fait $\left(\frac{L}{\xi}\right)^3$ sous-systèmes avec $L \ll \xi$: on a un très grand nombre d'états microscopiques observés à la fois par une "sonde de mesure" macroscopique.

• À l'équilibre, certains états ont un rôle privilégié : les états *typiques*. Ce sont les états associés à un état d'équilibre *macroscopique*. Ils sont beaucoup plus nombreux que les états associés à un état macroscopique hors équilibre : en parcourant l'espace des phases le système va donc "stationner" dans la classe d'états microscopiques la plus représentée et ainsi être à l'équilibre et y rester.

Exemple gaz dans une enceinte :

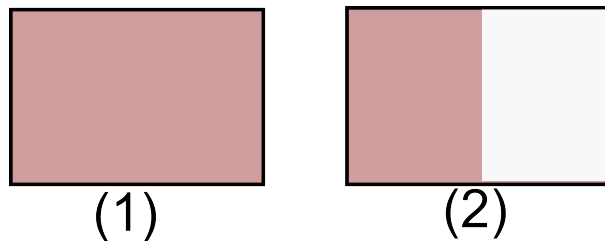


FIG. 3.4 – (1) équilibre macroscopique ($\rho = cste$) - (2) \neq équilibre macroscopique

$$\langle A \rangle = \int \underbrace{\rho(q, p)}_{\text{essentiellement les états typiques}} A(q, p) dpdq$$

C Entropie microscopique

Pour un système à l'équilibre thermodynamique (E, N, V fixés), on définit *l'entropie de Boltzmann* :

$$S = k \ln(\Omega) (E, N, V) \text{ avec } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Ω correspond à un nombre de micro-états : S a donc une origine microscopique. De plus, S est compatible avec l'entropie thermodynamique. La constante de Boltzmann est une constante fondamentale qui caractérise le passage du microscopique au macroscopique.

Pour un système isolé :

$$\frac{dS}{dt} > 0$$

Ceci signifie qu'il existe des pertes dans la conversion chaleur-travail.

Propriété de l'entropie : il y a additivité de l'entropie par rapport aux sous-parties indépendantes d'un système. En effet, si deux sous-systèmes 1 et 2 sont indépendants, on a $\Omega_{1+2} = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ donc $S = S_1 + S_2$.

Chapitre 4

Variables et équilibre thermodynamique

Vocabulaire :

On considère un sous-système d'un système isolé caractérisé par des grandeurs thermodynamiques $E, N, V \dots$. Il existe :

- des grandeurs *fixées* appelées *paramètres extérieurs* (E, N, V)
- des grandeurs *fluctuantes* appelées *variables internes* (E, N, V) comme E si le système est en contact avec un thermostat, ou comme x le centre de gravité. La valeur de ces variables internes ainsi que les fluctuations autour de la valeur moyenne caractérisent vraiment l'équilibre.
- des *contraintes* (volume, pression fixées) que l'on va relâcher pour atteindre un nouvel état d'équilibre à déterminer

A Principe d'entropie maximale

A.1 Principe d'augmentation de l'entropie

Le relâchement d'une contrainte sur un système entraîne une augmentation du nombre de micro-états accessibles, donc de son entropie.

$$\Omega_i \xrightarrow{\text{relâchement d'une contrainte}} \Omega_f > \Omega_i \text{ à l'équilibre}$$

Exemple : Détente de Joule

$$V \mapsto V + \Delta V$$

$$E \mapsto E$$

$$\Omega(E, N, V) \mapsto \Omega(E, N, V + \Delta V)$$

$$\Omega(E, N, V) \sim V^N$$

$$S(E, N, V + \Delta V) > S(E, NV) : S \text{ augmente}$$

***isolé thermiquement
et imperméable***

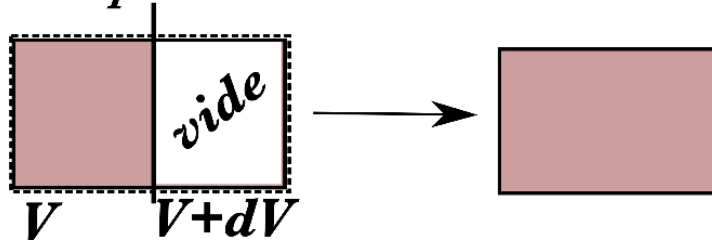


FIG. 4.1 – Détente de Joule

$$\Delta S_{thermo} = Nk \ln\left(\frac{V + \Delta V}{V}\right) = k \ln\left(\left(\frac{V + \Delta V}{V}\right)^N\right) = k \ln\left(\frac{\Omega_f}{\Omega_i}\right) = S_f - S_i$$

L'entropie d'un système isolé dont les paramètres extérieurs varient ne peut qu'augmenter. On généralise cette propriété via le théorème H de Boltzmann :

Pour tout système isolé, il existe une fonction S_G (hors équilibre : entropie de Gibbs) telle que

$$\boxed{\frac{dS_G}{dt} \geq 0}$$

A l'équilibre, on a $S \frac{dS_G}{dt} = 0$, S_G est maximale et $S_G = S_{Boltzmann}$ (grâce à l'hypothèse microcanonique d'équiprobabilité des états accessibles).

Remarque :

Une transformation réversible (ou isentropique i.e. S constant) est nécessairement quasi-statique (on passe par une succession d'états d'équilibre) :

- pas de relâchement brutal
- contrôle des paramètres extérieurs
- système étudié nécessairement *non isolé* pour le maîtriser

Alors $\Delta S = 0$ est possible ainsi que $\Delta S < 0$ *uniquement localement* si on contrôle les paramètres extérieurs.

A.2 Equilibre

L'équilibre est caractérisé par ρ constant et $P_i = \frac{1}{\Omega}$. On peut caractériser cet équilibre par une variable interne qui fluctue. Par exemple on peut prendre x le centre de gravité d'un gaz.

Quelle est la distribution de probabilité de x ? Si $\Omega(E)$ est le nombre d'états compris entre E et E+dE, on définit $\Omega(E, x)dx$ comme le nombre d'états pour lesquels x est

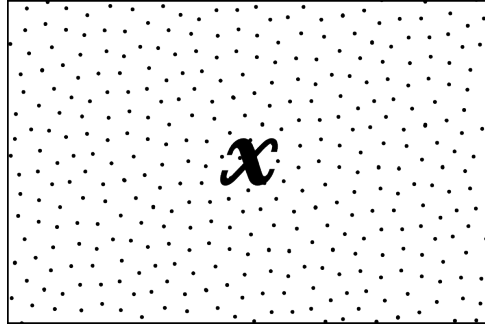


FIG. 4.2 – x est le centre de gravité du gaz

compris entre x et $x+dx$: c'est une partition de $\Omega(E)$:

$$\Omega(E) = \int \Omega(E, x) dx$$

La probabilité que $x \in [x, x + dx]$ est d'après le *principe microcanonique* :

$$P(x) dx = \frac{\Omega(E, x) dx}{\Omega(E)}$$

$$\bar{x} = \int x \cdot P(x) dx$$

Avec l'entropie :

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

$$S(E, x) = k \ln(\Omega(E, x)) \text{ entropie partielle}$$

$$P(x) = \frac{e^{\frac{S(E, x)}{k}}}{e^{\frac{S(E)}{k}}}$$

$P(x)$ est maximale pour $\left. \frac{\partial S(E, x)}{\partial x} \right|_{x_m} = 0$ ce qui définit x_m

$$S(E, x) \propto S(E, x_m) + \frac{1}{2} S''(x_m) (x - x_m)^2$$

$$P(x)_{\text{equilibre}} \propto e^{\frac{1}{2k} S''(x_m) (x - x_m)^2}$$

Les fluctuations vont donc être très faibles pour un système macroscopique.

$$S(E) = k \ln\left(\int \Omega(E, x) dx\right) \simeq k \ln(\Omega(E, x_m)) = S(E, x_m)$$

D'après le principe d'entropie maximale, l'évolution spontanée du système *isolé* après relâchement d'une contrainte se produit vers un état d'équilibre caractérisé par une entropie maximale par rapport aux nouvelles contraintes. L'entropie partielle $\Omega(E, x)$ à extrémiser dépend de la *résolution* de l'appareil de mesure de x .

B Irréversibilité

$\frac{dS}{dt} > 0$ définit un sens privilégié dans l'écoulement du temps. En revanche, les lois *fondamentales* de la physique sont invariantes lorsque l'on change le sens d'écoulement du temps (lorsqu'on change t en $-t$, les équations de Newton, Schrödinger, ... restent inchangées). Comment on explique-t-on l'irréversibilité thermodynamique étant donné la réversibilité des lois microscopiques ?

Soit un système dont on relâche une contrainte : Ω augmente. On ne s'intéresse qu'à la variable x . On sépare l'espace des états en $\Omega(E, x_i), i = 1, \dots, p$, c'est à dire en p classes d'états macroscopiques.

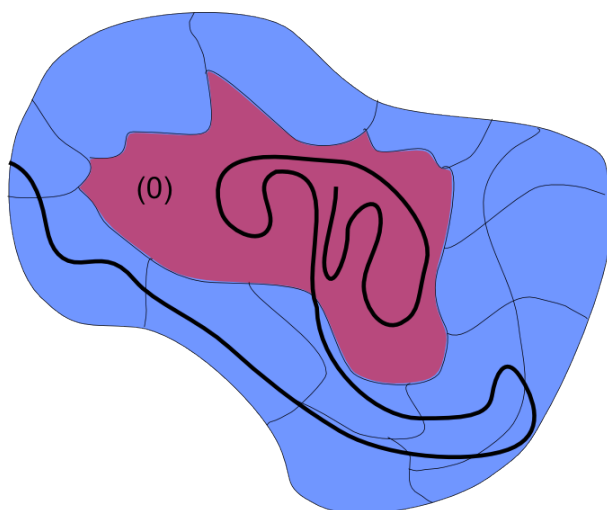


FIG. 4.3 – l'espace des phases peut se découper en p sous espaces qui représentent chacun le même état macroscopique

Le système voyage dans les différents $\Omega(E, x_i)$ jusqu'à atteindre $\Omega(E, x_m)$ car, par définition, $\Omega(E, x_m)$ représente "infiniment" plus d'états que n'importe quel autre $\Omega(E, x_i)$. Ce sont les états typiques, bien plus représentés que les états hors équilibre. Par exemple dans une détente de Joule, si on double le volume accessible au gaz :

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N = 2^N = 2^{10^{20}} \approx \infty$$

La probabilité de sortir de l'état d'équilibre serait donc de $\frac{1}{10^{20}}$

Tout processus générant de l'entropie, pourquoi n'est-on pas dans un état d'entropie maximale ? Localement, on peut abaisser l'entropie (ranger sa chambre) mais globalement il y a toujours augmentation (il a fallu fournir de l'énergie pour ranger cette chambre). Par exemple, l'action humaine d'abaisser l'entropie est compensée par la dégradation de la nourriture nécessaire à notre survie (consommation d'aliments à basse valeur entropique dégradée pour maintenir l'entropie du corps basse). Pour abaisser localement l'entropie, il faut pouvoir augmenter celle de l'Univers.

On estime que l'Univers contient 10^{80} baryons. Si chaque baryon était transformé en photons à $3^\circ K$, l'entropie par baryon serait de $S_b = 10^8 / \text{baryons}$, d'où $S = 10^{88}$. Pour un gaz parfait sans interaction, l'état dispersé est l'état de plus basse entropie, alors que pour un gaz avec interaction gravitationnelle, le gaz entièrement en un point est l'état de plus haute entropie. Un univers avec une entropie maximale serait donc un trou noir (là où le désordre y serait maximal) et dans ce cas : $S_b = 10^{43} / \text{baryons}$ donc $S \simeq 10^{123}$. On en déduit :

$$\frac{\Omega_{max}}{\Omega_{3K}} = \frac{e^{10^{123}}}{e^{10^{88}}} = e^{10^{123}} \simeq 10^{10^{123}}$$

La probabilité d'être dans l'état actuel n'est donc que de :

$$P = \frac{1}{10^{10^{123}}!!!}$$

Dieu existe-il ?

Consulter le livre de R. Penrose : The road to reality

C Contact entre deux sous-systèmes

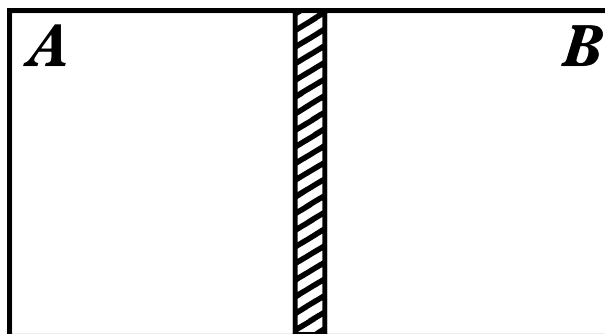


FIG. 4.4 – Contact entre deux sous-systèmes

Soit un réservoir de deux parties A et B séparées par une paroi adiabatique (isolante thermiquement, fixe et imperméable).

Etat initial :

$$A : (E_A, V_A, N_A) \rightsquigarrow \Omega(E_A, V_A, N_A)$$

$$B : (E_B, V_B, N_B) \rightsquigarrow \Omega(E_B, V_B, N_B)$$

C.1 Contact thermique

À $t=0$, la paroi devient diatherme et commence alors un échange de chaleur. On suppose qu'il y a une faible interaction entre A et B pour que ces états restent bien définis et distincts.

E_A et E_B fluctuent, seule l'énergie totale $E = E_A + E_B$ est conservée. Dans l'état initial, $\Omega_T(E) = \Omega_A(E_A)\Omega_B(E_B)$, on a alors l'entropie :

$$S_T(E) = S_A(E_A) + S_B(E_B)$$

Dans l'état final :

$$\Omega_T(E) = \sum_{E_A} \Omega_A(E_A)\Omega_B(E - E_A) \text{ où } \Omega(E) = \int_{x \equiv E_A} \Omega(E, x) dx$$

S augmente entre l'état initial et l'état final et n'est plus la somme de 2 termes (A et B).
Regardons la probabilité de l'énergie E_A pour le système A :

$$P(E_A) = \frac{\Omega_A(E_A)\Omega_B(E - E_A)}{\Omega_T(E)} \propto e^{\frac{S_T(E, E_A)}{k}}$$

$$S_T(E, E_A) = k \ln(\Omega_A(E_A)) + k \ln(\Omega_B(E - E_A)) = S_A(E_A) + S_B(E - E_A)$$

Cherchons le maximum de $S_T(E, E_A)$. Comme \bar{E}_A est le valeur d'équilibre dans la limite thermodynamique :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S_T(E, E_A)}{\partial E_A} \right|_{E_A = \bar{E}_A} = 0 &\Leftrightarrow \left. \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} \right|_{\bar{E}_A} + \left. \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_A} \right|_{\bar{E}_A} = 0 \\ &\Leftrightarrow \left. \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} \right|_{\bar{E}_A} + \left. \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B = E - \bar{E}_A} \frac{\partial \bar{E}_B}{\partial \bar{E}_A} = 0 \end{aligned}$$

Or $E = E_A + E_B$ donc $0 = \partial E_A + \partial E_B$ d'où $\Rightarrow \frac{\partial E_B}{\partial E_A} = -1$. Ainsi l'équilibre est défini par :

$$\boxed{\left. \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} \right|_{\bar{E}_A} = \left. \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_{\bar{E}_B = E - \bar{E}_A}}$$

On définit la température microcanonique d'un système par :

$$\boxed{\frac{1}{T} \hat{=} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N}}$$

Propriétés :

- Pour les systèmes usuels : $\Omega(E) \sim E^f$ où f est le nombre de degré de liberté, donc $\frac{\partial S}{\partial E} \sim \frac{f}{E}$ et donc T positive en général (il existe des exeptions, voir TD).
- On a aussi :

$$kT \hat{=} \frac{1}{\beta} = \left(\frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} \right)^{-1} \sim \frac{E}{f}$$

kT est l'énergie moyenne par degré de liberté.

– A l'équilibre, $T_A = T_B$ or :

$$\frac{dS_T(E, E_A)}{dt} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right) \frac{dE_A}{dt} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \frac{dE_A}{dt}$$

D'après le théorème de Boltzmann, $\frac{dS_t}{dt} > 0$ lors de l'établissement de l'équilibre. Donc si $T_B > T_A$, alors $\frac{dE_A}{dt} > 0$.

– Stabilité de l'équilibre : pour un système, on suppose B très petit devant A : $f_B \ll f_A$:

$$\ln(\Omega(E)) \sim f \ln(E) \Rightarrow \frac{\partial \ln(\Omega)(E)}{\partial E} \sim \frac{f}{E} \Rightarrow \frac{\partial^2 \ln(\Omega)(E)}{\partial E^2} \sim -\frac{f}{E^2} \sim -\frac{1}{f^1} < 0$$

$$\frac{1}{f_A} \ll \frac{1}{f_B} \Rightarrow \frac{\partial^2 S_A}{\partial E_A^2} \ll \frac{\partial S_B}{\partial E_B}$$

On a donc $\frac{\partial^2 S_T(E, E_A)}{\partial E_A^2} \Big|_{\bar{E}_A} = \frac{\partial^2 S_A(E_A)}{\partial E_A^2} \Big|_{\bar{E}_A} + \frac{\partial^2 S_B(E_B)}{\partial E_B^2} \Big|_{\bar{E}_B} < 0$: l'équilibre est donc stable. On en déduit $\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) < 0 \Rightarrow -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} < 0 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial E} > 0$: T est une fonction croissante de l'énergie !

On définit C_v la capacité calorifique à volume constant :

$$\boxed{\frac{1}{C_v} = \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_{V, N} \Leftrightarrow C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V, N}}$$

$$\frac{\partial T}{\partial E} \sim \frac{1}{k} \frac{\partial kT}{\partial E} \sim \frac{1}{kT} \text{ lorsque } E \sim fkT \text{ donc } C_V \sim kf$$

Distribtion de probabilité de E_A :

$$\begin{aligned} P(E_A) &= C e^{\frac{1}{k} \left[S(\bar{E}_A) + \frac{\partial S}{\partial E_A} \Big|_{\bar{E}_A} (E - \bar{E}_A) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E_A^2} \Big|_{\bar{E}_A} (E - \bar{E}_A)^2 \right]} \\ &= P(\bar{E}_A) e^{\frac{1}{2k} \left(\frac{\partial^2 S_A(E_A)}{\partial E_A^2} \Big|_{\bar{E}_A} + \frac{\partial^2 S_B(E_B)}{\partial E_B^2} \Big|_{\bar{E}_B = E - \bar{E}_A} \right) (E_A - \bar{E}_A)^2} \\ &= P(\bar{E}_A) e^{-\frac{1}{2\sigma^2} (E_A - \bar{E}_A)^2} \end{aligned}$$

avec $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{N, V} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_{N, V} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_{N, V} = -\frac{1}{T^2 C_V}$ Donc

$$\boxed{\sigma^2 = \frac{kT^2 C_A C_B}{C_A + C_B}}$$

Fluctuations en énergie σ :

$$\sigma = \sqrt{(E_A - \overline{E_A})^2} = \sqrt{\frac{kT^2 C_A C_B}{C_A + C_B}}$$

Avec $\overline{E_A} \simeq kT f_A \simeq C_A T$

$$\frac{\Delta E_A}{\overline{E_A}} = \frac{\sigma}{\overline{E_A}} \approx \sqrt{k \frac{C_B}{C_A} \frac{1}{C_A + C_B}} \approx \frac{\Delta E_A}{\overline{E_A}} \simeq \sqrt{\frac{f_B}{f_A} \frac{1}{f_A + f_B}}$$

Si $f_A \simeq f_B$,

$$\frac{\Delta E_A}{\overline{E_A}} \simeq \frac{\Delta E_B}{\overline{E_B}} \simeq \frac{1}{\sqrt{f}}$$

Les fluctuations *relatives* en énergie varient en $\frac{1}{\sqrt{f}}$

Si $f_A \gg f_B$, E_A ne fluctue "pas" mais E_B fluctue beaucoup. A est comme un réservoir de chaleur ou un thermostat : c'est le petit système qui fixe l'équilibre.

On a supposé qu'il n'existait qu'un seul maximum à $S(E)$, or il peut y en avoir plusieurs : on prend alors le maximum le plus marqué. Mais il peut y avoir un plateau ($\frac{\partial S}{\partial E} = 0$ sur toute une plage de valeurs) : c'est le cas pour les transitions du premier ordre caractérisées par un pic de C_v .

C.2 Contact mécanique et pression

On s'intéresse maintenant aux échanges mécaniques entre A et B, par exemple des échanges de volume. On peut modéliser cela à l'aide d'une paroi isolante, imperméable mais mobile séparant deux volumes A et B. On appelle x la variable fluctuante (typiquement le volume). $\Omega(E, x)$ est le nombre d'états associés à un macro-état de E et x fixés :

$$\Omega(E, x) = \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_{i \text{ états}} \delta(E' - E_i(x))$$

Par exemple, pour un gaz dans une "boîte" de longueur x $E_i(x) = \frac{i^2 \pi^2 \hbar^2}{2mx^2}$.

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} \right|_E &= \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_i \frac{\partial}{\partial x} \delta(E' - E_i(x)) \\ &= \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_i \frac{\partial}{\partial E'} \delta(E' - E_i(x)) \left(-\frac{\partial E_i(x)}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Or

$$\forall f(E), \int_E^{E+\delta E} dE' \frac{\partial f(E')}{\partial E'} = \frac{\partial}{\partial E} \int_E^{E+\delta E} dE' f(E')$$

Donc

$$\left. \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} \right|_E = \frac{\partial}{\partial E} \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_i \delta(E' - E_i(x)) \left(-\frac{\partial E_i(x)}{\partial x} \right)$$

On définit donc pour un opérateur sa moyenne sur les différents états :

$$\overline{O}_i = \frac{1}{\Omega(E, x)} \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_i \delta(E' - E_i) O_i$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} \right|_E &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\Omega(E, x) \overline{\left(-\frac{\partial E_i}{\partial x} \right)} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, x) \overline{X}(E, x)) \\ &= \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial E} \overline{X}(E, x) + \Omega(E, x) \frac{\partial \overline{X}(E, x)}{\partial E} \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial x} \right|_E = \frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial E} \overline{X}(E, x) + \frac{\partial \overline{X}(E, x)}{\partial E}$$

On définit la force généralisée :

$$\overline{X}(E, x) \hat{=} - \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial x}$$

En effet, si x est une longueur, $\overline{X}(E, x)$ est homogène à une force.

Interprétation :

Le nombre d'états $\Omega(E, x)$ varie lorsque x varie, car certains états de la couche d'énergie, $[E, E+dE]$ entrent alors dans l'espace des phases accessible alors que d'autres sortent. Ceci se voit bien sur l'exemple de l'oscillateur harmonique : si on augmente la taille de la boîte, on diminue l'écart entre les niveaux d'énergie et par conséquent on a plus d'états compris entre E et $E + \delta E$.

Il y a deux effets à noter :

1. les niveaux proches de $E + \delta E$ varient différemment avec x que les niveaux proches de E à cause du terme $\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial E_i}{\partial x} \right)$:

$$\left. \frac{\partial E_i}{\partial x} \right|_{E_i \simeq E+\delta E} \neq \left. \frac{\partial E_j}{\partial x} \right|_{E_j \simeq E}$$

2. La densité d'états dans $\Omega(E, x)$ varie avec E à cause du premier terme car $\Omega(E, x)$

Ordres de grandeur :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial E} &\sim \frac{f}{E} \\ \frac{\partial X(E, x)}{\partial E} &\sim \frac{X}{E} \end{aligned}$$

Donc

$$\frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial E} \Big|_E \sim f \frac{X}{E} + \frac{X}{E} \sim f \frac{X}{E}$$

$$\frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial x} \Big|_E \simeq \frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial E} \Big|_E \bar{X}(E, x) \Leftrightarrow \frac{\partial S(E, x)}{\partial x} = \frac{1}{T} \bar{X}(E, x)$$

Equilibre mécanique :

On considère cette fois la paroi séparant les systèmes A et B mobile.

$$P(V_A) \propto e^{\underbrace{S_T(E, E_A, V_A)/k}_{\text{fixe}}}$$

$$S_T(E, E_A, V_A) = S_A(E_{A\text{-fixé}}, V_A) + S_B(E - E_A, V - V_A)$$

A l'équilibre, $\frac{\partial S_T}{\partial V_A} = 0$ donc

$$\frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial V_A} \Big|_{E_A \text{ et } V_A = \bar{V}_A} = \frac{\partial S_B(E_B, V_B)}{\partial V_B} \Big|_{E_B \text{ et } V_B = V - \bar{V}_A}$$

On remarque que E_A et V_A sont considérées comme des variables indépendantes : on peut changer E_A sans changer V_A mais si on change V_A on fournit un travail donc E_A change.

On définit alors la pression comme :

$$\bar{p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N}$$

Pour un gaz parfait : $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}}$

$$\frac{\partial E_n}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{E_n}{V} \Rightarrow \bar{p} = \frac{2 \bar{E}_n}{3 V} \subset \delta E \rightarrow 0 \rightarrow \frac{2 E}{3 V} = \frac{NkT}{V}$$

Autre exemple :

$$\Omega(E, V) = V^N E^{\frac{3N}{2}}$$

$$S = k \ln(\Omega(E, V)) = Nk \ln(V) + \frac{3N}{2} \ln(E)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_E = \frac{Nk}{V} \Rightarrow \bar{p} = \frac{NkT}{V}$$

Pour un système usuel :

$$\frac{\partial S}{\partial V} > 0, T > 0 \Rightarrow \bar{p} > 0$$

Fluctuations :

$$P(E) = P(\bar{E}) e^{\frac{-1}{2kT^2 C_v} (E - \bar{E})^2}$$

$$P(V) = P(\bar{V}) e^{\frac{-1}{2\sigma^2} (V - \bar{V})^2}, \quad \sigma^2 = \frac{-k}{\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_{E, V = \bar{V}}}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{\bar{V}, E} = \frac{\partial \bar{p}/T}{\partial V} \Big|_{\bar{V}, E} = \frac{1}{T} \underbrace{\frac{\partial \bar{p}}{\partial V} \Big|_{\bar{V}, E}}_{\text{coefficient de compressibilité K}} < 0$$

Pour un gaz parfait :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = \frac{1}{T} \frac{\partial Nk/V}{\partial V} \Big|_{V = \bar{V}} = -\frac{Nk}{T\bar{V}^2} < 0$$

$$\sigma^2 = \frac{\bar{V}^2}{N} \Rightarrow \frac{\Delta V_A}{V_A} = \frac{\bar{V}_A}{\sqrt{N}} \frac{1}{\bar{V}_A} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$$

Relations thermodynamiques :

$$S = S(E, V)$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_V dE + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_E dV$$

$$= \frac{1}{T} dE + \frac{\bar{p}}{T} dV$$

$$TdS = dE + \bar{p}dV$$

C.3 Contact "chimique" et potentiel chimique

On considère cette fois un échange de particules entre A et B à E et V fixés.
 A l'équilibre, $\frac{\partial S_T}{\partial N} = 0$ donc :

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} \Big|_{N_A = \bar{N}_A, V_A, E, A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \Big|_{N_B = \bar{N}_B, E_B, V_B} \Rightarrow \frac{1}{T} \left(-\frac{\partial \bar{E}_A}{\partial N_A} \right) = \frac{1}{T} \left(-\frac{\partial \bar{E}_B}{\partial N_B} \right)$$

On définit le potentiel chimique :

$$\bar{\mu} = + \frac{\partial \bar{E}_i}{\partial N}$$

On remarque que N est considérée ici comme une variable continue.

Autre définition de μ :

$$\bar{\mu} = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}$$

Remarque : Naïvement, $\mu < 0$ car S est généralement une fonction croissante de N. *Mais* on travaille à E et V fixés. Si on *ajoute* une particule avec une énergie cinétique nulle et sans interactions, S augmente donc $\mu < 0$. S'il y a une interaction répulsive entre les particules, l'ajout d'une particule (même a $E_c = 0$) entraîne une augmentation d'énergie et d'entropie. Pour rester à E constant, on doit "retirer" de l'énergie ce qui peut conduire à une *diminution* de S donc $\mu > 0$!

A l'équilibre, $\bar{\mu}_A = \bar{\mu}_B$ y compris lorsqu'on a deux phases.

Fluctuations :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} < 0 \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial N} \left(-\frac{\mu}{T} \right) < 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \mu}{\partial N} > 0$$

Avec $S = S(E, V, N)$,

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{\bar{p}}{T} dV - \frac{\bar{\mu}}{T} dN$$

Ensemble canonique

A Introduction

Dans l'ensemble microcanonique, on étudie un système S isolé. Dans l'ensemble canonique, on étudie un système S en contact *thermique* avec un grand système \mathcal{T} ($f_{\mathcal{T}} \gg f_s$) où \mathcal{T} est un thermostat.

Soit E l'énergie de S et $E_{\mathcal{T}}$ l'énergie de \mathcal{T} . Posons alors $E_0 = E + E_{\mathcal{T}}$ l'énergie fixée de l'ensemble isolé $S + \mathcal{T}$. Comme $E \ll E_{\mathcal{T}}$, la température T de \mathcal{T} est imposée à S (la température de S est fixée mais son énergie fluctue).

B Distribution canonique

On s'intéresse au système S et à la probabilité qu'il soit dans un micro-état i d'énergie E_i . Sachant que le système $S + \mathcal{T}$ est isolé, on peut appliquer le principe microcanonique à cet ensemble. On cherche le nombre d'états de $S + \mathcal{T}$ compatibles avec les hypothèses suivantes :

- S est dans l'état i d'énergie E_i
- \mathcal{T} dans n'importe quel état d'énergie $E_{\mathcal{T}} = E_0 - E_i$

Soit $\Omega_{\mathcal{T}}(E_{\mathcal{T}})$ le nombre d'états associés au thermostat d'énergie $E_{\mathcal{T}}$, alors en prenant 1 pour le nombre d'états accessibles à S (on le fixe dans le micro-état i dont on cherche la probabilité) :

$$P_i = 1 \times \frac{\Omega_{\mathcal{T}}(E_{\mathcal{T}} = E_0 - E_i)}{\Omega(E_0)} \text{ avec } \Omega(E_0) \text{ le nombre total d'états de } S + \mathcal{T}$$

$$\begin{aligned} \Omega(E_0) &= \sum_{\text{état } i} \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) \\ &= \sum_{E_i} \Omega_S(E_i) \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) = C^{-1} \\ \Rightarrow P_i &= C \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) \end{aligned}$$

C qui est déterminée par $\sum_i P_i = 1$. Or $S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) = k \ln(\Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i))$ donc :

$$P_i = C e^{\frac{S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i)}{k}}$$

Or $E_i \ll E_0$, alors :

$$S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) = \underbrace{S_{\mathcal{T}}(E_0)}_{\sim f_{\mathcal{T}}} - \underbrace{\frac{E_i}{f_S}}_{\sim f_S} \underbrace{\frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\mathcal{T}} = E_0)}_{\sim 1} + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{E_i^2}{f_S^2}}_{\sim f_S^2} \underbrace{\frac{\partial^2 S_{\mathcal{T}}}{\partial E_0^2}(E_{\mathcal{T}} = E_0)}_{\sim 1/f_{\mathcal{T}}} + \dots$$

Donc puisque $f_S \ll f_{\mathcal{T}}$, on peut négliger le terme d'ordre 2 et les suivants. De plus $\frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\mathcal{T}} = E_0) = \frac{1}{T}$. On obtient alors une distribution de probabilité de Boltzmann (ou Gibbs), dite aussi distribution canonique :

$$P_i = C e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

Avec $\beta = \frac{1}{kT}$ et

$$Z = \sum_{\text{états accessibles}} e^{-\beta E_i} = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

alors :

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

$$\frac{P_i}{P_j} = e^{-\Delta_{ij}}$$

Les états d'énergie élevée sont peu probables, mais les énergies les plus basses ne sont pas pour autant plus probables, car il faut tenir compte de la *dégénérescence*, qui est moins élevée aux basses énergies.

C Distribution de l'énergie

$$P(E_i) = \frac{1}{Z} \sum_{\text{états d'énergie } E_i} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} g_i e^{-\beta E_i}$$

où g_i est la dégénérescence du niveau E_i . Alors

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{E_i} g_i \cdot e^{-\beta E_i}$$

$$\bar{E} = \sum_{E_i} P(E_i) E_i = \frac{1}{Z} \sum_{E_i} g_i E_i e^{-\beta E_i}$$

C.1 Approximation continue

On considère les niveaux d'énergie proches les uns des autres pour un système macroscopique ou un système microscopique dans un volume macroscopique. $E_i - E_j \ll \delta E$, et plus précisément, $P_i \simeq P_{i+1}$ donc $\beta \Delta_{ij} \ll 1$, et donc $E_i - E_j \ll kT$. Par exemple, pour une particule dans une boîte macroscopique, on aurait $E_{n+1} - E_n \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \ll kT$ soit pour $L = 1\text{m}$ et $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$, il suffit d'avoir $T > 10^{-14}\text{K}$ pour que l'approximation soit valable.

On peut alors définir une densité d'états $\omega(E)$ avec $\omega(E)dE$ le nombre d'états compris entre E et $E+dE$.

$$\underbrace{P(E)dE}_{\text{Proba de l'énergie } E} = \underbrace{\omega(E)dE}_{\text{Nb d'états d'énergie } E} \underbrace{\frac{1}{Z}e^{-\beta E}}_{\text{Proba d'un état d'énergie } E}$$

$$Z = \int_{E_0}^{\infty} \omega(E)e^{-\beta E} dE$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int_{E_0}^{\infty} E\omega(E)e^{-\beta E} dE$$

C.2 Cas d'un système macroscopique

$$\omega(E) \sim E^f$$

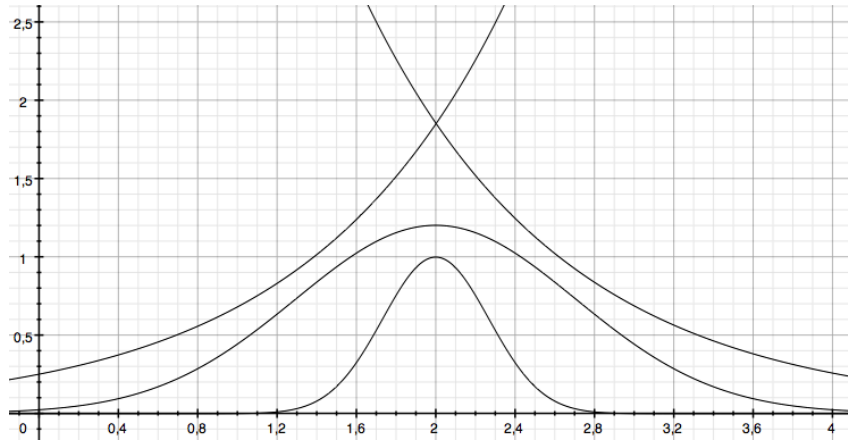


FIG. 5.1 – Distribution de probabilité : avec le nombre de particule, la valeur moyenne ne change pas, mais les fluctuations diminuent

Or $S(E) = k \ln(\omega(E)\delta E)$ donc $\omega(E) = \frac{1}{\delta E} e^{\frac{S(E)}{k}}$ et

$$P(E)dE = \omega(E)dE \frac{1}{Z} e^{-\beta E} = \frac{1}{Z\delta E} e^{-\beta(E-TS)} dE$$

Maximum de P(E) :

$$\frac{\partial}{\partial E}(E - TS(E)) = 0 \Leftrightarrow 1 - T \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0 \Leftrightarrow \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = \frac{1}{T}$$

Comme T est fixé, cette équation définit l'énergie moyenne. L'énergie la plus probable pour un système S en équilibre avec un thermostat à la température T est celle associée, pour un système isolé, à une température microcanonique T.

Fluctuations :

$$S(E) = S(\bar{E}) + (E - \bar{E}) \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} + \frac{1}{2}(E - \bar{E})^2 \left. \frac{d^2 S(E)}{dE^2} \right|_{\bar{E}}$$

Donc

$$P(E) = \frac{1}{Z\delta E} e^{-\frac{\bar{E} - TS(\bar{E})}{kT}} e^{\frac{1}{2k}(E - \bar{E})^2 \left. \frac{d^2 S(E)}{dE^2} \right|_{\bar{E}}}$$

Or $\left. \frac{d^2 S(E)}{dE^2} \right|_{\bar{E}} = -\frac{1}{C_V T^2}$ et $\bar{E} = C_V T$

$$\Delta E = \sqrt{(E - \bar{E})^2} = \sqrt{kT^2 C_V} \sim \sqrt{N}$$

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{(kT^2 C_V)}}{C_V T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Pour un système macroscopique, P(E) est une gaussienne centrée en \bar{E} de fluctuations $\frac{1}{\sqrt{N}}$ qui tendent vers 0 avec N. Tout se passe donc comme si le système S était isolé ! Pour un système S macroscopique d'énergie fixée E on pourra utiliser l'ensemble microcanonique ou canonique. On pourra pour un sous système S d'un système T, dont l'énergie totale est fixée, utiliser l'ensemble canonique

Exemple : paramagnétisme avec N spin dans un champ \vec{B}

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow & \uparrow \\ \uparrow & \downarrow & \uparrow \end{array}$$

Pour un spin dans un bain de spin à la température T, il y a 2 énergies possibles : $E_{\pm} = \pm \mu B$. Alors les probabilités de trouver un spin dans un état up ou down sont respectivement :

$$P_+ = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_+} = \frac{e^{\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}}$$

$$P_- = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_-} = \frac{e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}}$$

On en déduit alors l'aimantation moyenne :

$$\bar{\mu} = P_+\mu_+ + P_-\mu_- = \mu \tanh(\beta\mu B)$$

L'avantage du canonique par rapport au microcanonique est qu'il n'y a plus de contrainte sur E dans le calcul de $\Omega(E)$, et qu'il n'y a plus de combinatoire pour calculer S .

D Variables et équilibre thermodynamiques

D.1 Fonction de partition

On rappelle que l'on a $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$, on peut déduire de la fonction de partition un grand nombre de propriétés physiques du système.

Énergie moyenne

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

$$\boxed{\bar{E} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}}$$

De la même façon on peut déduire :

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2}$$

Fluctuations de E

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}$$

$$\boxed{\overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}}$$

Capacité calorifique

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = kT^2 C_V \Leftrightarrow C_V = \frac{1}{kT^2} (\overline{E^2} - \bar{E}^2) = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial -\bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

En effet :

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

Pression

$$\begin{aligned} \bar{P} &= - \left. \frac{\partial E_i}{\partial V} \right|_{T,N} = - \frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} e^{-\beta E_i} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \sum \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_i} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \\ &= \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right|_{N,T} \end{aligned}$$

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right|_{N,T}$$

Force généralisée moyenne

$$\bar{X} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z)}{\partial x} \right|_{V,T,N}$$

Energie libre

On définit l'énergie libre, qui joue un rôle analogue à l'entropie en microcanonique :

$$F(T, V, N, \dots) = -kT \ln(Z[V, T, N, \dots])$$

F ne dépend pas de l'énergie E car l'énergie dérive de Z. On cherche une relation entre les autres grandeurs S, \bar{E}, T, \dots

$$\begin{aligned}
 Z &= Z[T, V, X] = Z[\beta, V] \\
 d \ln(Z) &= \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} dV \\
 &= -\bar{E}d\beta + \beta\bar{P}dV \\
 &= -d(\beta E) + \beta d\bar{E} + \beta d\bar{P}dV
 \end{aligned}$$

On en déduit $d(\ln(Z) + \beta\bar{E}) = \beta d\bar{E} + \beta\bar{P}dV$. Or $dS = \frac{d\bar{E}}{T} + \frac{\bar{P}}{T}dV$, donc

$$\begin{aligned}
 d(\ln(Z) + \beta\bar{E}) &= \beta [TdS - \bar{p}dV] + \beta\bar{P}dV \\
 &= \beta TdS \\
 &= \frac{dS}{k}
 \end{aligned}$$

Donc $\ln(Z) + \beta\bar{E} = \frac{S}{k} + cste$ (que l'on prend égale à 0) et

$$F = \bar{E} - TS$$

Plus explicitement :

$$F(T, V, N, \dots) = \bar{E}(T, V, N, \dots) - TS(\bar{E}(T, V, N, \dots), V, N) \text{ avec } S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N, \dots}$$

En canonique, $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial \bar{E}} \right|_{\bar{E}}$ donne une relation $\bar{E} = \bar{E}(T, V, \dots)$. $F(T, N, V) = \bar{E}(T, V, N) - TS(\bar{E}(T, V, N), V, N)$ est issue d'une transformation de Legendre, qui permet de passer d'une situation où E et x sont fixés (microcanonique) à une situation où T et x sont fixés.

$$\bar{P} = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$$

$$\bar{\mu} = - \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}$$

$$\bar{E} = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N, V}$$

$$\bar{X} = \left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_{T, N, V}$$

3ème principe de la thermodynamique

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Lorsque T tend vers 0,

$$Z \simeq \sum_{i \rightarrow E_0 \equiv \text{fondamental}} e^{-\beta E_0} = g_0 e^{-\beta E_0}$$

$$F = -kT \ln(Z) = -kT \ln(g)_0 + kT\beta E_0 = E_0 - kT \ln(g)_0$$

$$S|_{T \rightarrow 0} = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N, \dots} = k \ln(g)_0$$

L'entropie de tout système tend vers 0 avec la température. Ceci est vérifié si $g_0 = 1$, on est alors dans l'état fondamental non dégénéré.

D.2 Equilibre

L'équilibre est caractérisé par une grandeur x fluctuante. On se demande alors quelle est sa valeur à l'équilibre.

Pour un ensemble microcanonique, on a vu que :

$$P(x) = e^{\frac{S(E, x)}{k}}, \text{ maximale pour } \left. \frac{\partial S(E, x)}{\partial x} \right|_{x=x_m} = 0$$

ce qui correspond au maximum de S, donc à l'équilibre.

Pour un ensemble canonique, que vaut $P(x)$?

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \underbrace{\sum_x \sum_{i \rightarrow x} e^{-\beta E_i}}_{\text{partition de l'espace des états}} = \sum_x Z(x)$$

$$P(x) = \frac{1}{Z} \sum_{i \rightarrow x} e^{-\beta E_i} = \frac{Z(x)}{Z} \text{ avec } \sum_x P(x) = 1$$

Or $F(T) = -kT \ln(Z)$, donc on a l'énergie libre partielle :

$$F(T, x) = -kT \ln(Z)(x)$$

Donc

$$P(x) \propto e^{\frac{-F(T, x)}{kT}}$$

De ceci on peut définir la valeur à l'équilibre de x qui minimise F, et pour laquelle $F(T, x) \simeq F(T, x_m)$:

$$\left. \frac{\partial F(T, x)}{\partial x} \right|_{T, x=x_m} = 0$$

Interprétation

Si on considère l'ensemble microcanonique, $P(x) \propto e^{\frac{S(\bar{E},x)}{k}}$ à E fixé. Par contre, si on se place en canonique, T est fixée et E fluctue. On a alors :

$$P(x) \propto Z(x) = \sum_{i \rightarrow x} e^{-\beta E_i} = \sum_{E_i} \Omega(E_i, \bar{x}) e^{-\beta E_i}$$

On suppose qu'on peut écrire $P(x) \propto \int dE \Omega(E, x) e^{-\beta E} = \int dE e^{\frac{S(E,x)}{k} - \beta E}$. Dans le cas de la limite thermodynamique, il y a existence d'un col :

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{S(E, x)}{k} - \beta E \right] \right|_{E=\bar{E}} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial S(E, x)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = -\frac{1}{T}$$

$$P(x) \simeq e^{\frac{S(\bar{E},x)}{k} - \beta \bar{E}(T,x)} = e^{-\beta [\bar{E}(T,x) - TS(\bar{E}(T,x), x)]}$$

$$P(x) \simeq e^{-\beta F(T,x)} \text{ avec } F(T, x) = \bar{E}(T, x) - TS(\bar{E}(T, x), x)$$

Relation entre $\frac{\partial S}{\partial x} E$ et $\frac{\partial F}{\partial x} T$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F(T, x)}{\partial x} \right|_T &= \left. \frac{\partial \bar{E}}{\partial x} \right|_T - T \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} \frac{\partial \bar{E}(T, x)}{\partial x} - T \left. \frac{\partial S(\bar{E}(T, x), x)}{\partial x} \right|_{\bar{E}} \\ &= \left. \frac{\partial \bar{E}}{\partial x} \right|_T - T \times \frac{1}{T} \times \frac{\partial \bar{E}(T, x)}{\partial x} - T \left. \frac{\partial S(\bar{E}(T, x), x)}{\partial x} \right|_T \\ &= -T \left. \frac{\partial S(\bar{E}, x)}{\partial x} \right|_{\bar{E}} \end{aligned}$$

Pour un système macroscopique, $E = \bar{E}$ ne fluctue plus : il y a donc équivalence entre maximiser S et minimiser F par rapport à x :

$$\boxed{\left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_T = -T \left. \frac{\partial S(\bar{E}, x)}{\partial x} \right|_{\bar{E}}}$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_T = 0 \Leftrightarrow \left. \frac{\partial S(\bar{E}, x)}{\partial x} \right|_{\bar{E}} = 0}$$

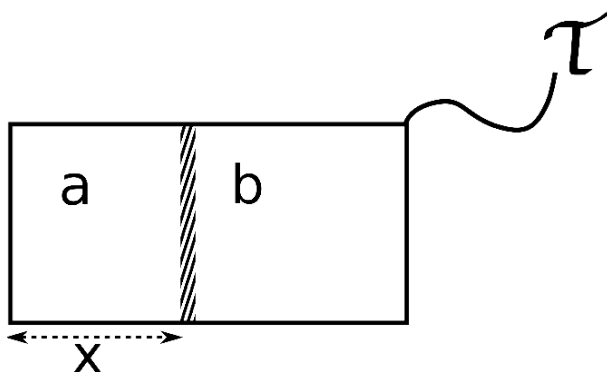


FIG. 5.2 – Évolution d'un système couplé a un thermostat

Evolution d'un système couplé à un thermostat après relâchement d'une contrainte :

On a des échanges thermiques (seulement) entre S et \mathcal{T} (le thermostat).

Après relâchement d'une contrainte, l'état d'équilibre qui correspond à $\left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x_m} = 0$ (minimum de F) est donné pour un contact entre A et B par :

$$\begin{aligned}
 & - T_A = T_B = T. \\
 & - \left. \frac{\partial F_A}{\partial V_A} \right|_{V_A=\bar{V}_A, N_A} = \left. \frac{\partial F_B}{\partial V_B} \right|_{V_B=\bar{V}_B, N_B} \Rightarrow \boxed{\bar{p}_A = \bar{p}_B} \\
 & - \left. \frac{\partial F_A}{\partial N_A} \right|_{N_A=\bar{N}_A, V_A} = \left. \frac{\partial F_B}{\partial N_B} \right|_{N_B=\bar{N}_B, V_B} \Rightarrow \boxed{\bar{\mu}_A = \bar{\mu}_B}
 \end{aligned}$$

Chapitre 6

Application du formalisme canonique

A Fonction de partition à N particules

On considère un système de N particules sans interactions :

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$$

On peut avoir :

- $V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n) = 0$: particules libres
- $V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n) = \sum_{i=1}^N v(\vec{q}_i)$, ce qui correspond à un potentiel extérieur ou à un potentiel de champ moyen exercé par les autres particules.

Pour N particules indépendantes, on a un état collectif à N particules déterminé par N états individuels $I = \{I_1, I_2, \dots, I_N\}$, avec les I_i qui sont les nombre quantiques associés à une particule. Attention toutefois à l'indiscernabilité.

A.1 Cas de particules (systèmes) discernables

On a des systèmes discernables lorsqu'on n'a pas de recouvrement des fonctions d'ondes. Les objets, spins ou particules, localisés sur des sites sont discernables car on sait qu'il n'y a pas de recouvrement de leurs fonctions d'onde.

Chaque état I_i est associé à une particule bien définie :

$$Z = \sum_{\{I\}} e^{-\beta E_I} = \sum_{I_1} e^{-\beta E_{I_1}} \sum_{I_2} e^{-\beta E_{I_2}} \dots = z^N$$

avec z la fonction de partition d'une particule.

$$F = -kT \ln(Z) = -kT \ln(z^N) = -NkT \ln(z) = Nf$$

avec f l'énergie libre d'une particule.

A.2 Cas de particules indiscernables

On peut encore décrire le système complet en terme d'états individuels, mais en faisant attention au sur-comptage dans le calcul de Z . Grossièrement on compte $N!$ fois trop de configuration (nombre de permutations possibles).

Cas des bosons

Les bosons peuvent se trouver dans un même état individuel.

$$Z = \sum_{I_1} \sum_{I_2} e^{-\beta[E_{I_1}^1 + E_{I_2}^2]} = \underbrace{e^{-\beta[E_1^1 + E_2^2]} + e^{-\beta[E_2^1 + E_1^2]}}_{\text{pas de surcomptage (I)}} + \underbrace{e^{-\beta[E_1^1 + E_1^2]} + e^{-\beta[E_2^1 + E_2^2]}}_{\text{surcomptage (II)}}$$

Un facteur $\frac{1}{2!}$ supprime le surcomptage dans le terme (II), mais introduit une sur-correction dans le terme (I) : on doit compenser la sur-correction par le nombre de permutations des particules se trouvant dans le même état individuel.

Soit n_k le nombre de particules dans l'état k , d'énergie E_k . On peut paramétrer entièrement un état *collectif* avec ces n_k . Avec les contraintes :

$$\sum_k n_k = N \text{ et } \sum_k n_k E_k = E_I$$

$$Z_{\text{indiscernables}} = \sum_{\{n_k\}} e^{-\beta \sum_k n_k E_k}$$

$$Z_{\text{bosonique}} = \sum_{I_1} \dots \sum_{I_N} \frac{\prod_k n_k!}{N!} e^{-\beta E_{I_1}} \dots e^{-\beta E_{I_N}}$$

Il n'y a donc pas de factorisation de Z_B en N fonctions de partitions z .

Cas des fermions

Les situations dans lesquelles plusieurs particules occupent le même état sont *interdites* :

$$Z_F = \sum_{I_1} \dots \sum_{I_N} \frac{\prod_k \alpha(n_k)}{N!} e^{-\beta E_{I_1}} \dots e^{-\beta E_{I_N}}$$

avec $\alpha(n_k) = 1$ si $n_k = 0$, 0 sinon ($n_k > 1$).

Il n'y a donc pas de factorisation de Z_F non plus.

A.3 Approximation de Maxwell-Boltzmann

Supposons les états k faiblement peuplés ($\bar{n}_k \ll 1$) ce qui correspond à des conditions de haute température. Alors $\forall k, n_k! \simeq 1$:

$$Z_B = \frac{1}{N!} z^N$$

$$\begin{aligned}
 Z_F &= \frac{1}{N!} z^N \text{ car } \alpha(n_k) \simeq 1 \\
 Z_{\text{indiscernable}} &= \frac{1}{N!} Z_{\text{discernable}} \\
 F &= -kT \ln(Z) = -kT \ln\left(\frac{Z_{\text{disc}}}{N!}\right) = -kT \ln(Z)_{\text{discer}} + kT \ln N! = Nf \underbrace{+ kT \ln(N!)}_{\text{dû à l'indiscernabilité}}
 \end{aligned}$$

Remarque :

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{indisc}} &= \sum_{\substack{n_k \\ \sum_k n_k = N}} e^{-\beta \sum_k n_k E_k} \\
 Z_{\text{disc}} &= \sum_{\substack{n_k \\ \sum_k n_k = N}} \frac{N!}{\prod_k n_k!} e^{-\beta \sum_k n_k E_k} \\
 &= \sum_{\substack{n_1 \\ \text{avec } \sum_k n_k = N}} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} (e^{-\beta E_1})^{n_1} (e^{-\beta E_2})^{n_2} \dots \\
 &= (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \dots)^N = z^N
 \end{aligned}$$

B L'ensemble canonique en mécanique classique

Fonction de partition à 1 particule :

$$z = \frac{1}{h^3} \int d\vec{p} d\vec{q} e^{-\beta H(\vec{p}, \vec{q})}$$

La probabilité qu'une particule soit dans la cellule de l'espace des phases (\vec{p}, \vec{q}) à $d\vec{p}, d\vec{q}$ près est :

$$\begin{aligned}
 dP(\vec{q}, \vec{p}) &= \frac{1}{z} \frac{d\vec{p} d\vec{q}}{h^3} e^{-\beta H(\vec{p}, \vec{q})} \\
 &= \rho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{p} d\vec{q} \\
 \text{avec } \rho(\vec{q}, \vec{p}) &= \frac{1}{zh^3} e^{-\beta H(\vec{p}, \vec{q})} \text{ qui respecte la règle de LIOUVILLE}
 \end{aligned}$$

Fonction de partition à N particules

$$Z_{\text{Maxwell-Boltzmann}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(\vec{p}, \vec{q})} d^{3N} p d^{3N} q$$

C Gaz parfait monoatomique

- Quantiquement : N particules libres dans une boîte.
- Classiquement : valable à T suffisamment élevée (à voir)

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \underbrace{\dots}_{(I)}$$

ou (I) représente un terme polyatomique, c'est-à-dire provenant des degrés de liberté de rotation et des degrés de liberté de vibration, (confère TD).

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} e^{-\beta H(\vec{p}, \vec{q})} \\ &= \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \\ &= \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où d'après }^1 Z &= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f &= -kT \ln(z) \\ &= -kT \ln\left(\frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}\right) \\ F &= Nf + kT \ln(N!) \\ &\stackrel{N \rightarrow \infty}{=} -NkT \ln\left(\frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}\right) + NkT \ln(N) - NkT \end{aligned}$$

$$F = -NkT \ln\left(\frac{V}{Nh^3} (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}\right) - NkT$$

On définit la longueur d'onde thermique de DE BROGLIE :

$$\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

1

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

avec $\Lambda_T = \frac{h}{p}$ et p l'impulsion d'une particule d'énergie $E = \frac{p^2}{2m} = \pi kT \simeq kT$, (en équilibre thermique avec T).

Remarque :

Si h tend vers 0, la longueur thermique tend vers 0 aussi, cependant si T tend vers 0, Λ_T tend vers l'infini. Enfin, si $T \rightarrow \infty$, alors on a $\Lambda_T \rightarrow 0$, et il n'y a pas d'effets quantiques.

Λ_T est la longueur sur laquelle il y a prépondérance des effets quantiques sur les effets thermiques.

$$F = -NkT - Nk \ln\left(\frac{V/N}{\lambda_T^3}\right) = -NkT \ln\left(\frac{v}{v_T}\right)$$

$$\begin{cases} V_T = \Lambda_T^3 \\ v = \frac{V}{N} \text{ volume moyen par particules} \end{cases}$$

Grandeurs thermodynamiques

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_N = \frac{NkT}{V}$$

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{N,V} = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln\left(\frac{v}{v_T}\right)$$

$$\bar{E} = F + TS = -NkT + \frac{5}{2}NkT = N \times 3 \times \frac{1}{2}kT$$

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2}Nk$$

N particules contribuent chacune à $3 \times \frac{1}{2}kT$ à cause du principe d'équipartition de l'énergie : $\frac{1}{2}kT$ pour chaque px^2, py^2, pz^2 dans H .

Validité de l'approximation classique

On peut valider l'approximation classique si certaines conditions sont réunies :

- la condition de faible densité : les effets quantiques sont négligeables si $l \ll \Lambda_T$ avec $l = \frac{V}{N}^{\frac{1}{3}} = v^{\frac{1}{3}}$, donc $v \gg v_T$
- conditions de haute température

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

soit si on fixe la densité :

$$T \gg \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

– si on se place en classique, il faut $v \gg v_T$, alors

$$S \simeq Nk \ln \frac{v}{v_T} = k \ln \left(\frac{v}{v_T} \right)^N$$

Tout se passe comme si on avait un nombre total d'état $\Omega = e^{S/k} = \left(\frac{v}{v_T} \right)^N$ accessibles avec $\frac{v}{v_T}$ par particule.

$$\begin{cases} v > v_T & : S > 0 \\ v \rightarrow v_T & : S < 0 \text{ approximation classique incorrecte} \end{cases}$$

D Equipartition de l'énergie

Propriété : Pour un système classique uniquement, toute coordonnée ou impulsion entrant quadratiquement dans H contribue pour $\frac{1}{2}kT$ à l'énergie moyenne.

Démonstration : $H = A(y)x^2 + B(y)$ x, y : coordonnées ou impulsion, et $A(y)$: fonction linéaires des y .

$$\overline{A(y)x^2} = \frac{\int dx dy A(y)x^2 e^{-\beta[A(y)x^2+B(y)]}}{\int dx dy e^{-\beta[A(y)x^2+B(y)]}} = \frac{\int dy e^{-\beta B(y)} \int dx x^2 e^{-\beta A(y)x^2}}{\int dx dy e^{-\beta[A(y)x^2+B(y)]}}$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\beta A(y)x^2} &= \underbrace{\left[x \frac{e^{-\beta A(y)x^2}}{-2\beta A(y)} \right]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\beta A(y)x^2}}{2\beta A(y)} dx \\ &= \frac{kT}{2A(y)} \int e^{-\beta A(y)x^2} dx \\ &\Rightarrow \overline{A(y)x^2} = \frac{1}{2}kT \end{aligned}$$

Exemple :

Pour un gaz monoatomique : $\overline{E} = 3N \times \frac{1}{2}kT$

Pour un gaz diatomique :

– 3 p^2 translations

– p^2, q^2 vibrations $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2$

– $\dot{\theta}^2, \dot{\phi}^2$ rotations

d'où $\overline{E} = \frac{7}{2}NkT$

E L'oscillateur harmonique et la capacité calorifique des solides

Pour un oscillateur à 1D :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$$

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{dpdq}{h} e^{-\beta H(p,q)} \\ &= \int \frac{dpdq}{h} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} e^{-\frac{\beta m\omega^2}{2} q^2} \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} \\ &= \frac{1}{h} \frac{2\pi}{\beta\omega} = \frac{kT}{\hbar\omega} = \frac{1}{\beta\hbar\omega} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln(Z) \\ &= -kT \ln\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right) \\ &= \frac{1}{\beta} \ln(\beta) \hbar\omega \\ \bar{E} &= -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta) \hbar\omega \\ &= \frac{1}{\beta} = kT \\ &= 2 \times \frac{1}{2} kT \text{ (équipartition de l'énergie)} \end{aligned}$$

Capacité calorifique des solides

Modélisation du solide : On modélise un solide par un réseau d'atomes vibrant autour de leur position d'équilibre du fait de leur *interaction* mutuelle.

On obtient alors un potentiel harmonique agissant sur chaque atome.

$$H = \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$$

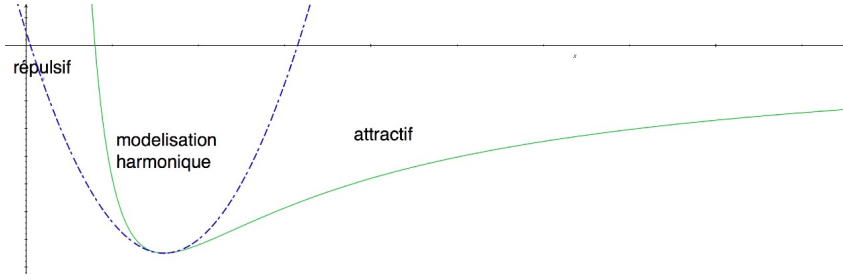


FIG. 6.1 – Modélisation du potentiel d’un atome dans un réseau

Dans le cadre de vibrations faibles,

$$V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_{\vec{q}_k} (q_i - \bar{q}_i)(q_j - \bar{q}_j) + \dots$$

On pose :

$$\begin{aligned} \xi_i &= q_i - \bar{q}_i \\ \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_{\vec{q}_k} &= A_{ij} \\ V(\xi_1, \dots, \xi_{3N}) &= cste + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \xi_i A_{ij} \xi_j \\ H &= \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \dot{\xi}_i'^2 + V(\xi_1, \dots, \xi_N) \end{aligned}$$

$A_{ij} \neq 0$ si $i = j \pm 1$: la matrice des A_{ij} est symétrique donc diagonalisable

$$H = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m \omega_i^2 q_i^2 + cste \quad \text{avec } \xi_i \rightarrow q_i \quad (\text{notation})$$

N oscillateurs libres de fréquence $\omega_1, \dots, \omega_{3N}$ avec $\omega_i \sim \sqrt{\frac{K}{M}}$ où K dépend des oscillations, et M(masse atomique) est la masse de l’ensemble du groupe d’atomes de la totalité du réseau

Il existe une fréquence ω_i très inférieure aux fréquences de vibration classiques.

Basses fréquences : modes collectifs

On peut citer les ondes sonores, ondes sismiques et spins en interaction : ex $H = \mp \sum_{i,j} \vec{\delta}_i \cdot \vec{\delta}_j$ et les ondes de spin : $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$

Par un traitement classique avec N oscillateurs, $\bar{E} = 3NkT$ et $C_v = 3Nk$: c’est la loi de Dulong et Petit, valable à haute température. Sauf que, expérimentalement : $C_v \underset{T \rightarrow 0}{\sim} T^3$. Il faut faire appel à la mécanique quantique.

Oscillateurs quantiques

Il existe deux modèles :

1. Modèle d'Einstein : $3N$ oscillateurs à $\forall i \omega_i = \omega_0$ (pas d'effets collectifs), et à basse température :

$$C_V \sim 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

2. Modèle de Debye :

$3N$ oscillateurs à ω_i sur un continuum de fréquence entre $\omega = 0$ et $\omega = \omega_D$ la fréquence de coupure ; on obtient :

$$C_v \underset{T \rightarrow 0}{\sim} T^3$$

Comportement de C_V à basse température

•Modèle d'Einstein

$$z_{T \rightarrow 0} \simeq g_0 e^{-\beta E_0} + g_1 e^{-\beta E_1} = e^{-\beta E_0} [g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta E}]$$

$g_0, g_1 \equiv$ dégénérescence

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(z) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(e^{\beta E_0} (g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta E})) \\ &= E_0 - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln((g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta E})) \\ &= E_0 + \frac{g_1 \Delta E e^{-\beta \Delta E}}{g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta E}} \\ &= E_0 + \frac{g_1 \Delta E}{g_0 e^{\beta \Delta E} + g_1} \\ C_V &= -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \\ &= -\frac{1}{kT^2} \left[-\frac{g_1 (\Delta E)^2 g_0 e^{\beta \Delta E}}{(g_0 e^{\beta \Delta E} + g_1)^2} \right] \\ &\xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{1}{kT^2} \frac{g_1 g_0 (\Delta E)^2}{g_0^2} e^{-\beta \Delta E} \end{aligned}$$

$$C_V \underset{T \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{kT^2} \frac{g_1}{g_0(\Delta E)^2} e^{-\beta \Delta E}$$

On a ainsi un modèle avec un saut d'énergie finie entre le fondamental et le 1^{er} état excité ce qui entraîne que $C_V \propto \frac{1}{T^2} e^{-\beta \Delta E}$.

• Modèle de Debye

Dans le modèle de Debye, N oscillateurs couplés deviennent N oscillateurs avec des ω_i différentes. On obtient alors un spectre quasi-continu de fréquences.

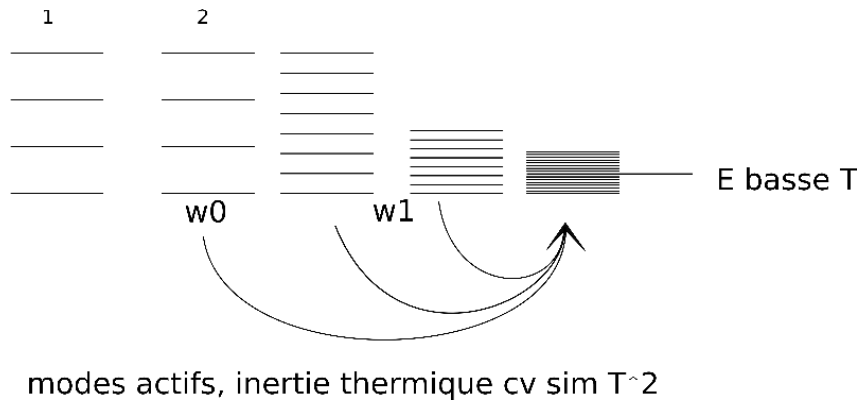


FIG. 6.2 – 1) Modèle d'Einstein : tous les oscillateurs ont la même pulsation ω_0 . 2) Modèle de Debye : il y a différents modes actifs qui conduisent à une inertie thermique et à une capacité calorifique $C_V \sim T^2$

Remarque :

Il existe une correction qui tient compte de l'anharmonicité des interactions phonon-phonon (terme linéaire en T).

F Distribution de Maxwell des vitesses

Ces distributions sont valables pour un gaz mono ou polyatomique *classique*.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \underbrace{V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)}_{\text{potentiel extérieur ou interaction entre molécules}}$$

$$dP = (\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_n, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_n) = \frac{1}{Z} \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{q}_i d\vec{p}_i}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\})}$$

On s'intéresse à la distribution des vitesses indépendamment des positions

$$\begin{aligned} dP(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_n) &= \frac{1}{Z} \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i \int \prod_{i=1}^N d\vec{q}_i e^{-\beta H(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\})} \\ &= C \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \\ dP(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n) &= C' \prod_{i=1}^N d\vec{v}_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2} \end{aligned}$$

Pour une molécule, on a :

$$dP(\vec{v}) = C'' e^{-\frac{\beta}{2m} m \vec{v}^2} d\vec{v}$$

Or $\int dP(\vec{v}) = 1$ d'où $C'' = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$. On en déduit la distribution de MAXWELL des vitesses :

$$dP(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2} d\vec{v}$$

On s'intéresse maintenant aux grandeurs moyennes.

F.1 Nombre moyen de particules de vitesse comprises entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$

$$dN(\vec{v}) = N dP(\vec{v})$$

Ceci est vrai car on n'a pas de corrélation entre les vitesses des particules (il n'y a pas d'interaction entre les vitesses)

F.2 Distribution des vitesses

$dN(\vec{v})$ est isotrope (ne dépend que de \vec{v}^2).

$$dN(v_x) = dN(v_y) = \dots = dN(\vec{v} \cdot \vec{n})$$

$$\begin{aligned} dN(v_x) &= N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} dv_x \int dv_y dv_z e^{-\frac{\beta}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \\ &= N \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} dv_x e^{-\frac{\beta}{2} m v_x^2} \end{aligned}$$

On obtient une gaussienne centrée en $v_x = 0$, donc $\bar{v}_x = 0$: la distribution de vitesse est bien isotrope.

F.3 Vitesse quadratique moyenne

$$\begin{aligned}
 \overline{v_x^2} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\beta \frac{1}{2} m v_x^2} dv_x \\
 &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{\partial}{\partial \alpha} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \\
 &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) \\
 &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \sqrt{\pi} \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{3}{2}} \\
 &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{2kT}{m} \\
 &= \frac{kT}{m}
 \end{aligned}$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}, \quad \Delta v_x = \sqrt{\overline{v_x^2} - \overline{v_x}^2} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Remarque :

$$\overline{E_c} = \overline{1/2 m v^2} = \overline{1/2 m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = 3 \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{3}{2} kT$$

On a bien l'équipartition de l'énergie

F.4 Distribution de $\|v\|$

La probabilité que $\|v\| = v$ est :

$$\begin{aligned}
 d\tilde{N} &= \int_{\theta, \varphi} dN(\vec{v}) \\
 &= N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta v^2 \sin\theta e^{-\beta \frac{1}{2} m v^2}
 \end{aligned}$$

$$d\tilde{N}(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\beta/2 m v^2} dv$$

Valeur la plus probable \tilde{v} de \mathbf{v}

$$\begin{aligned} \frac{d}{dv} \left[\frac{d\tilde{N}(v)}{dv} \right] &\propto \frac{d}{dv} \left[v^2 e^{-\frac{\beta}{2}mv^2} \right] \\ &= 2ve^{-\frac{\beta}{2}mv^2} + v^2 \left(-\frac{\beta}{2}m2v \right) e^{-\frac{\beta}{2}mv^2} \\ \frac{d}{dv} \left[\frac{d\tilde{N}(v)}{dv} \right] = 0 &\Leftrightarrow 1 = \frac{\tilde{v}^2 \beta m}{2} \\ &\Leftrightarrow \tilde{v}^2 = \frac{2}{\beta m} = \frac{2kT}{m} \\ &\Leftrightarrow \boxed{\tilde{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}} \end{aligned}$$

Valeur moyenne \bar{v} de \mathbf{v}

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{1}{N} \int_0^\infty d\tilde{N}(v)v \\ &= \int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 v e^{-\frac{\beta}{2}mv^2} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \left\{ \left[\frac{v^2 e^{-\frac{\beta}{2}mv^2}}{-\beta m} \right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{2v}{\beta m} e^{-\frac{\beta}{2}mv^2} dv \right\} \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{2}{\beta m} \left[\frac{-e^{-\frac{\beta}{2}mv^2}}{\beta m} \right]_0^\infty \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{\beta^2 m^2} \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \end{aligned}$$

$$\boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad \bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}, \quad \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}}$$

$$\frac{\bar{v}}{\tilde{v}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} = 1,128$$

$$\frac{\sqrt{\overline{v^2}}}{\tilde{v}} = \sqrt{\frac{3}{2}} = 1.224$$

La distribution de Maxwell des vitesses intervient dans :

- la théorie cinétique des gaz
- les collisions (décrivent alors *l'approche de l'équilibre* par l'équation de Boltzmann)
- les propriétés de transport comme les coefficients intervenant dans les équations phénoménologiques comme la diffusion de la chaleur (coefficient de conductivité), et l'hydrodynamique avec la viscosité.

Ensemble grand-canonique

A Introduction

Lorsque l'on se place dans l'ensemble grand canonique, on laisse à la fois fluctuer E et N . Cet ensemble est intéressant :

1. pour des systèmes avec N variables, par exemple :
 - La coexistence d'une phase gazeuse et d'une phase liquide
 - la coexistence d'une phase gazeuse et solide (c'est l'adsorption dans les 2 cas)
 - pour traiter des problèmes où le photon intervient : N est non constant (cf rayonnement cosmologique)
2. pour des systèmes avec N constant mais que l'on va laisser fluctuer (peu si N tend vers l'infini). N n'est plus avec une contrainte "dure" (où N est une constante fixée, comme en microcanonique) mais est une contrainte "molle" :

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \text{constante} \\ \frac{\Delta N}{N} &\sim \frac{1}{\sqrt{N}} \\ Z &= \sum_{\{nk\}} e^{-\beta \sum_k nkE_k} \end{aligned}$$

avec $\sum_k n_k = n$ qui est relaxé dans l'ensemble grand canonique.

On définit deux systèmes :

- système S : N et E fluctuant (N particules identiques mais la démarche est généralisable à p sortes de particules)
- système R : un réservoir avec N_R particules et d'énergie E_R et les relations suivantes :

$$E_0 = E + E_R \quad (E \ll E_R) \text{ et } N_0 = N + N_R \quad (N \ll N_R) \text{ fixés}$$

T et μ sont imposés à S par le réservoir R.

B Distribution grand canonique

Probabilité d'un état i pour S :

$$P_i = \frac{\Omega_R(E_0 - E_i, N_0 - N_i)}{\Omega(E_0, N_0)} \text{ avec } P_i, E_i \text{ et } N_i, \dots \text{ fixés}$$

$$= C e^{S_R(E_0 - E_i, N_0 - N_i)/k}$$

$$S_R(E_0 - E_i, N_0 - N_i) \simeq S_R(E_0, N_0) - E_i \left. \frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right|_{E_R=E_0} - N_i \left. \frac{\partial S_R}{\partial N_R} \right|_{N_R=N_0}$$

$$\left. \frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right|_{E_0} = \frac{1}{T_R} = \frac{1}{T}$$

$$\left. \frac{\partial S_R}{\partial N_R} \right|_{N_0} = -\frac{\mu_R}{T_R} = -\frac{\mu}{T}$$

$$P_i = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$$

$$\Xi = \sum_{\text{tous les états } i} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$$

Ξ est la grande fonction de partition ou fonction de partition grand-canonique.

i représente l'indice pour un état d'énergie E_i , de nombre de particules N_i (avec tous ses nombres quantiques).

C Distribution du nombre de particules

Probabilité de trouver N particules dans un état i :

$$\begin{aligned}
 P(N) &= \sum_{i/N_i=N} P_i \\
 &= \frac{1}{\Xi} \sum_{i/N_i=N} e^{-\beta[E_i - \mu N_i]} \\
 &= \frac{1}{\Xi} e^{\beta\mu N} \sum_{i/N_i=N} e^{-\beta E_i} \\
 &= \frac{1}{\Xi} e^{\beta\mu N} \underbrace{Z[T, N]}_{\text{fonction de partition canonique à } N \text{ particules}} \\
 &= \frac{1}{\Xi} e^{\beta\mu N + \ln(Z[T, N])} \\
 &= \frac{1}{\Xi} e^{-\beta[F[T, N] - \mu N]}
 \end{aligned}$$

Quand N est macroscopique, $P(N)$ peut être considéré comme continu en la variable N . Le maximum de probabilité de $P(N)$ est donc :

$$\frac{\partial}{\partial N} [F[T, N] - \mu N] = 0 \Leftrightarrow \boxed{\left. \frac{\partial F[T, N]}{\partial N} \right|_{T, V, N=\bar{N}} = \mu}$$

Ainsi $\bar{N} = \bar{N}(\mu, T, V)$ est définie par la valeur la plus probable de N .

Remarque : contrairement à l'énergie, μ peut être positif ou négatif :

- si $\mu > 0$, alors $e^{\beta\mu N}$ est croissante avec N mais $e^{-\beta F}$ décroît avec N car $\frac{\partial F}{\partial N} = \mu > 0$
- si $\mu < 0$, alors $e^{\beta\mu N}$ est décroissante avec N mais $e^{-\beta F}$ croît avec N car $\frac{\partial F}{\partial N} = \mu < 0$
- si N est macroscopique alors N est très piqué en \bar{N} avec des fluctuations relatives telles que $\frac{\Delta}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}$
- le nombre moyen \bar{N} de particules est stabilisé à la valeur associée dans l'ensemble microcanonique à un potentiel chimique μ . \bar{N} fixé pour $\frac{\mu}{T} \propto \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{\bar{N}}$

D Variables et équilibre thermodynamique

D.1 Grande fonction de partition

$$\begin{aligned} \Xi(\underbrace{T, \mu}_{\text{intensives}}, V) &\equiv \sum_i e^{-\beta[E_i - \mu N_i]} \\ &\simeq \int_0^{N_0 \rightarrow \infty} dN \int_{E_f}^{E_0} dE \omega(E, N, V, \dots) e^{-\beta[E - \mu N]} \\ \Omega(E, N, V) &\rightarrow Z(T, N, V) \rightarrow \Xi(T, \mu, V) \end{aligned}$$

Propriété :

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_N \sum_{i/N_i=N} e^{-\beta[E_i - \mu N_i]} \\ &= \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_{i/n_i=N} e^{-\beta E_i} \\ &= \sum_N e^{\beta \mu N} Z[T, N, V] \\ &= \sum_N \varphi^N Z[T, N, V] \end{aligned}$$

où $\varphi \equiv e^{\beta \mu}$ est la fugacité.

D.2 Grand potentiel

$$J[T, \mu, N, V, \dots] = -kT \ln(\Xi)$$

J est extensive : pour deux sous-systèmes 1 et 2 $J_{1+2} = J_1 + J_2$.

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{1}{\Xi} \sum_i N_i e^{-\beta[E_i - \mu N_i]} \\ &= \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_i e^{-\beta[E_i - \mu N_i]} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \\ &= -\frac{\partial J}{\partial \mu} \end{aligned}$$

$$\bar{N} = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V, \dots}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\Xi) &= \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} = \frac{1}{\Xi} \sum_i -(E_i - \mu N_i) e^{-\beta[E_i - \mu N_i]} = -\bar{E} + \mu \bar{N} \\ \Rightarrow \bar{E} - \mu \bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\Xi) = \frac{\partial \beta J}{\partial \beta} \\ \Rightarrow \bar{E} &= \mu \bar{N} + \frac{\partial \beta J}{\partial \beta} \\ &= \mu \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} - \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\mu \frac{\partial}{\partial \mu} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln(\Xi) \\ (\Delta N)^2 &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln(\Xi) \\ (\Delta E)^2 &= \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 \ln(\Xi) \end{aligned}$$

Propriétés :

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_N e^{\beta \mu N} Z[T, N, V] \\ &= \sum_N e^{\beta \mu N} e^{-\beta F[T, N, V]} \\ &\approx \int dN e^{\beta[\mu N - F(T, N, V)]} \end{aligned}$$

Le maximum de l'argument est donné par $\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{N=\bar{N}, T, N}$ ce qui nous permet d'obtenir $\bar{N}(\mu, T, V)$.

$$\Xi \underset{col}{\approx} e^{\beta[\mu \bar{N}(\mu, T, V) - F(T, \bar{N}(\mu, T, V), V)]}$$

$$J(T, \mu, V) = -k \ln(\Xi) \simeq F(T, \bar{N}, V) - \mu \bar{N}(\mu, T, V)$$

$$S = - \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{\mu, V, \dots}$$

$$F(T, V, N) = \bar{E}(T, V, N) - TS(\bar{E}(T, N, V), N, V)$$

$$\bar{p} = - \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{\mu, T}$$

D.3 Equilibre

On définit une variable interne x :

$$P(x) = \frac{\Xi(T, \mu, V, x)}{\Xi(T, \mu, V)} \text{ avec } \Xi(T, \mu, V, x) = \sum_{i \rightarrow x} e^{-\beta[E_i - \mu N_i]}$$

Donc

$$P(x) \propto e^{\beta J[T, \mu, V, x]} \text{ avec } J[T, \mu, V, x] = -kT \ln(\Xi(T, \mu, V, x))$$

Alors on peut relier F et J par (en tenant compte de la limite thermodynamique $\frac{\Delta N}{N}, \frac{\delta E}{E} \rightarrow 0$) :

$$\left. \frac{\partial J}{\partial x} \right|_{\mu, T} = \left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_{N, T} = -T \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{N, E} \quad (= 0 \text{ à l'équilibre})$$

Equilibre :

L'évolution spontanée d'un système S en contact avec un réservoir s'accompagne d'une diminution de J . Le nouvel état d'équilibre est obtenu en minimisant J par rapport aux nouvelles contraintes.

Exemple : x paramètres \rightarrow variable interne : $\frac{\partial J[T, \mu, V, x]}{\partial x} = 0$.

Autre exemple : 2 sous-systèmes en contact avec un réservoir (ce qui impose μ et T)

$$T_A = T_B = T \text{ et } \mu_A = \mu_B = \mu$$

A l'équilibre : $\left. \frac{\partial \bar{J}_A}{\partial V_A} \right|_{\bar{V}_A} = \left. \frac{\partial \bar{J}_B}{\partial V_B} \right|_{\bar{V}_B}$ et $p_a = p_b$.

E Applications

E.1 Le gaz parfait classique

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} Z[T, N, V]$$

avec $Z[T, N, V] = \frac{z^N}{N!}$ et $z = \frac{V}{\Lambda^3}$, $\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$.

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_N e^{\beta\mu N} \frac{z^N}{N!} = e^{ze^{\beta\mu}} \\ J &= -kT \frac{V}{\Lambda_T^3} e^{\beta\mu} \\ \bar{N} &= -\frac{\partial J}{\partial \mu} = -\frac{J}{kT} = \frac{V}{\Lambda_T^3} e^{-\beta\mu} \\ \bar{P} &= -\frac{\partial J}{\partial V} = -\frac{J}{V} = \frac{kT}{\lambda_T^3} e^{\beta\mu}\end{aligned}$$

De tout ceci on en déduit que

$$J = -PV = -NkT \Leftrightarrow PV = NkT$$

$$\begin{aligned}\bar{S} &= -\frac{\partial J}{\partial T} = \frac{V e^{\beta\mu}}{\Lambda_T^3} k \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) = \bar{N} k \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT} \right) \\ \bar{E} &= J + \mu \bar{N} + T \bar{S} = -\bar{N} kT + \mu \bar{N} + \frac{5}{2} kT \bar{N} = \frac{3}{2} \bar{N} kT^1\end{aligned}$$

On retrouve le principe d'équipartition de l'énergie... mais la démarche est un peu complexe pour un gaz parfait.

E.2 Particules indiscernables

Pour un état collectif I (E_I, N_I), on pose $I = \{ \underset{\text{particule 1}}{I_1}, I_2, \dots, \}$ pour définir cet état collectif ou bien on utilise $\{n_k\} = \{n_0, \dots, n_k\}$ avec n_k le nombre de particules dans l'état k.

$$\begin{aligned}\Xi(T, \mu, V) &= \sum_N e^{\beta\mu N} Z[T, N, V] \\ &= \sum_N \sum_{\{n_k\} / \sum_k n_k = N} e^{-\beta[\sum_k n_k E_k - \mu \sum_k n_k]} \\ &= \sum_N \sum_{\{n_k\} / \sum_k n_k = N} e^{-\beta \sum_k n_k (E_k - \mu)}\end{aligned}$$

$$\Xi = \sum_{\{n_k\} / \emptyset !!} e^{-\beta \sum_k n_k (E_k - \mu)}$$

¹Attention a la dérivation de β et de Λ^3 qui dépendent de T

Ceci implique que $\Xi = \prod_k \xi_k$ où k représente les états individuels :

$$\xi_k = \sum_{n_k} e^{-\beta n_k [E_k - \mu]}$$

Or on a $\sum_{\{n_k\}} = \sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots$ et $e^{-\beta \sum_k n_k (E_k - \mu)} = e^{-\beta n_0 (E_0 - \mu)} e^{-\beta n_1 (E_1 - \mu)} \dots$

$$J(T, \mu, V) = -kT \ln(\Xi) = -kT \sum_k \ln(\xi_k)$$

$$\bar{N} = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = kT \sum_k \frac{1}{\xi_k} \sum_{n_k} \beta n_k e^{-\beta (E_k - \mu)} = \sum_k \bar{n}_k$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \mu \bar{N} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\Xi) \\ &= \mu \sum_k \bar{n}_k - \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_k \ln(J_k) \\ &= \mu \sum_k \bar{n}_k - \sum_k \frac{1}{\xi_k} \frac{\partial \xi_k}{\partial \beta} \\ &= \mu \sum_k \bar{n}_k - \sum_k \frac{1}{\xi_k} \sum_{n_k} (-n_k E_k) e^{-\beta n_k [E_k - \mu]} \\ &= \mu \sum_k \bar{n}_k - \mu \sum_k \bar{n}_k + \sum_k \bar{n}_k E_k \\ &= \sum_k \bar{n}_k E_k \end{aligned}$$

Statistiques quantiques :

• *Fermions* : $n_k = 0$ ou 1 :

$$\begin{aligned} \xi_k^F &= 1 + e^{-\beta (E_k - \mu)} \\ \bar{n}_k &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\xi_k^F) = \frac{e^{-\beta (E_k - \mu)}}{1 + e^{-\beta (E_k - \mu)}} \end{aligned}$$

On en déduit la *distribution de Fermi-Dirac* : $0 \leq \bar{n}_k \leq 1$

$$\boxed{\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\beta (E_k - \mu)} + 1}}$$

Les états d'énergie inférieure à μ (Niveau de Fermi) sont les "états pleins", ceux d'énergie supérieure sont les "états vides". A température finie, la transition autour de μ se fait sur une «bande» de largeur kT . A $T=0$, cette bande est évidemment de largeur nulle.

• *Bosons* : n_k quelconque

$$\xi_k^B = \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\beta(E_k - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_k - \mu)}}$$

avec $E_k - \mu > 0$, donc $\forall k, \mu < E_k$ ce qui implique $\mu < E_0$ avec $E_0 = 0$ donc finalement $\mu < 0$.

$$\begin{aligned} \overline{n_k} &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\xi)_k^\beta \\ &= kT \frac{1}{\xi_k} \frac{\partial \xi_k}{\partial \mu} \\ &= kT (1 - e^{-\beta(E_k - \mu)}) \frac{e^{-\beta(E_k - \mu)}}{(1 - e^{-\beta(E_k - \mu)})^2} \beta \\ &= \frac{e^{-\beta(E_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(E_k - \mu)}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} - 1} \end{aligned}$$

$$\boxed{\overline{n_k} = \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} - 1}}$$

C'est la distribution de Bose-Einstein. Pour cette distribution, pour les niveaux d'énergie supérieurs à μ , les états sont vides, et pour les niveaux inférieurs, les $\overline{n_k}$ tendent vers l'infini (plus précisément, au niveau μ , la distribution tend vers l'infini).

Rappel : c'est ce phénomène de condensat qui est à l'origine de la superfluidité ($\eta = 0$), la supraconductivité (fermions après formation de paires de Cooper).

Remarque : limite "classique" à haute température pour les fermions (idem pour des bosons) : on se place à N fixé et T varie, alors $\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V, \dots} = \mu(T)$. On veut $\overline{n_k}$ constant lorsque T varie. Or si T augmente, alors $e^{-\beta E_k}$ diminue. Il faut donc que $e^{-\beta \mu}$ augmente. Alors μ doit décroître avec T donc $\mu < 0$.

Dans un régime de haute température, $\mu(T) \ll -kT$ ce qui implique $\beta \mu \ll -1$ donc $e^{-\beta \mu} \gg 1$ et $\overline{n_k} = e^{-\beta(E_k - \mu)} \ll 1$. On retrouve l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

Exemple : le rayonnement du corps noir

On prend une enceinte fermée à température T percée d'un trou. L'enceinte rayonne donc et on a un équilibre entre la matière constituant la paroi et le rayonnement. Par le trou s'échappe un peu de ce rayonnement. L'étude de ce rayonnement permet de déterminer l'énergie ambiante présente dans l'enceinte. La distribution de l'énergie ne dépend que de la fréquence du rayonnement et de la température de l'enceinte, indépendamment de la nature de l'enceinte et de la matière que l'on peut éventuellement trouver dedans.

On constate que classiquement, l'énergie diverge aux hautes fréquences. C'est ce que Max Planck avait remarqué et résolu en quantifiant les échanges d'énergie :

- on a les photons qui constituent le rayonnement (ce sont des bosons de spin 1)
- N est non constant par nature car les photons représente de l'énergie pure leur nombre n'est pas limité (il n'y a donc pas couplage avec un réservoir de particule)
- si N est fixé on se place dans l'ensemble canonique alors $\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \mu = 0$: pas de coût en énergie pour une variation de N

- si $\mu = 0$ on se place en grand canonique donc $\boxed{\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\beta E_k} - 1}}$ où \bar{n}_k est le nombre de photons par état

$$\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = \mu = 0$$

Le nombre de photons dans un intervalle $[E, E + dE] \Leftrightarrow [\omega, \omega + d\omega]$ s'exprime de la manière suivant :

$$dN(E) = \underbrace{\bar{n}}_{\text{nombre de photons par états}} \underbrace{\omega(E)dE}_{\text{nd d'états dans } [E, E+dE]}$$

Comment decrire $\omega(E)dE$? On dit que l'on a affaire à un champ électromagnétique dans une cavité :

$$\vec{E} \propto e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L_i} \text{ où } i = x, y, z \in \mathbb{Z}$$

Le nombre d'états entre \vec{k} et $\vec{k} + d\vec{k}$ est $nb_e(\vec{k}, d\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\vec{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi^2 k^2 d\vec{k}$ De même, le nombre d'états entre k et $k + dk$ est $nb_e(k, dk) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$ Pour le photon, on a deux polarisations car il a une masse nulle et un spin 1, d'où un facteur 2 et :

$$nb_e(k, dk) = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

$$\begin{cases} \vec{p} = \hbar \vec{k} \\ E = \hbar \omega \end{cases}$$

Pour une onde électromagnétique, on a $\omega = c \|\vec{k}\|$, ce qui implique que $E = pc$ et $E = \hbar ck$ [$E^2 - p^2c^2 = m^2c^4 = 0$ pour un photon]. On obtient

$$nb_e(E, dE) = \frac{V}{\pi^2} \frac{E^2 dE}{(\hbar c)^3}$$

$$nb_e(\omega, d\omega) = \frac{V}{(\pi)^2} \frac{\omega^2 d\omega}{c^3}$$

$$dN(\omega) = \frac{V}{(\pi)^2} \frac{\omega^2 d\omega}{c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Le nombre de photons dans une bande de largeur $d\omega$ est égale au nombre d'états dans $[\omega, \omega + d\omega]$ fois le nombre de photons par états.

$$\begin{aligned} dE(\omega) &= \hbar\omega dN(\omega) \\ &= \frac{V}{\pi^2 C^3} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \\ &= Vu(\omega, T)d\omega \end{aligned}$$

avec $u(\omega, T)$ la densité d'énergie par unité de pulsation (ou de fréquence).

Dans la zone de Rayleigh-Jeans, $\hbar\omega \ll kT$ $u(\omega, T) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{\frac{\hbar\omega}{kT} - 1} = \frac{1}{\pi^2 c^3} kT\omega^2$

Dans la zone de Wien $\hbar\omega \gg kT$ $u(\omega, T) \simeq \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$.

Pour le soleil, on a un pic dans le jaune, pour un fer chauffé à blanc, dans le rouge avec le pic à $\omega_k = 2.821 \frac{kT}{\hbar}$

Rayonnement cosmologique à 3K

Penzias et Wilson , en 1964 voulaient mesurés le rayonnement émis par les galaxies. Ils ont voulu étalonner leur appareil et ont constaté la présence d'un bruit de fond uniforme et isotrope quelques soient leur tentatives pour améliorer la détection. En collaboration avec des (astro)physiciens, ils ont compris qu'il s'agissait du rayonnement cosmologique qui en fait obéit au rayonnement du corps noir $u(\omega, T)$ pour $T=3^\circ\text{K}$.

Cela est du à l'expansion de l'univers, avec l'éloignement des galaxies $v = Hd$ où H est la constante de Hubblesi on a $R' = fR$ alors $T' = \frac{1}{f}T$

Quelques systèmes en interaction

A Introduction

- Il faut se souvenir que le gaz parfait est une idéalisation correcte à basse densité ou à haute température. Dans ce cas, on peut négliger les interactions.
- Dans le cas réaliste, on prend en compte les interactions.
- En thermodynamique, on considère des systèmes où les effets thermiques existent il y a plusieurs cas à considérer :
 - quand l'énergie thermique est grande devant l'énergie d'interaction ($kt \gg E_{interaction}$) on a alors à faire a un système qui se comporte comme un ensemble de particules quasi-libres que l'on traite en tant que {système libre + corrections}. On a alors le choix entre un développement en constante de couplage g et un développement à haute température ($\frac{1}{T}$)
 - Quand l'énergie d'interaction domine ($kT \ll E_{interaction}$) les modes microscopiques ne sont pas pertinents : ce sont les modes collectifs qui interviennent. On utilise la *théorie effective* formulée en termes de modes collectifs.

Exemple :la description du solide.

on modélise un solide par un réseau cristallin de N oscillateurs reliés par des ressorts.

À haute température, les 3N oscillateurs sont libre à la même pulsation ω_0 A basse température, les 3N oscillateurs sont libres à des pulsations différentes ($\omega_1, \omega_2, \dots$). On obtient dans ce cas des modes collectifs ($\omega \rightarrow 0, \Leftrightarrow k \rightarrow 0, ie\lambda \sim$ taille du système)

Exemple 2 : Ensemble de spin sur un réseau.

$$H = \mp J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

où le - correspond au cas ferromagnétique, le + au cas antiferromagétique et les spins à des considérations classiques ou quantiques.

il existe 3 modèles, Ising à 1D,XY à 2D, et Heisenberg à 3D - en canonique, en

contact avec le thermostat \mathcal{T} , l'énergie libre s'écrit $F = \bar{E} - T\bar{S}$.

Alors à haute température $F \simeq -T\bar{S}$ donc on a un maximum de \bar{S} . les degrés de liberté pertinent sont les spins individuels.

Et à basse température : $F \simeq \bar{E}$ il faut minimiser \bar{E} Si H ferromagnétique les degrés de liberté pertinents sont les modes collectifs : on a des ondes de spin (libres quand $T \rightarrow 0$) en mécanique quantique ce sont les magnons

- si l'énergie thermique est de l'ordre de l'énergie d'interaction ($kT_c \simeq E_{interaction}$), il y a passage des modes collectifs aux modes microscopiques Il y a coexistence de deux phases(ie de deux types de modes), et transition de phase pour $T \sim T_c$. Par exemple, les transitions liquides/gaz, et les transition paramagnétique / (anti)ferromagnétique. C'est la *Théorie des transitions de phase*. Il y a plusieurs types de transition, en particulier les transition du second ordre : $\xi \simeq$ longueur de corrélation, devient infinie à $T = T_c$, c'est le phénomène d'universalité. Il existe des quantités physiques à $T = T_c$ indépendantes des détails microscopiques (même pour le liquide-gaz et le para-ferro). Il faut noter que pour 2 dimensions, on peut trouver des solutions exactes.

Plus généralement on utilise des théories de perturbation afin, de s'approcher du point critique, on les utilise généralement dans des dimensions de 4 pour trouver des résultats à 3D

Il y a aussi des théories effectives à différents échelles, ce sont des groupes de renormalisation

B Fluides "réels" ou imparfaits

pour un gaz de N molécules

$$H(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \underbrace{U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)}_{\text{interaction entre molécules}}$$

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 \vec{q}_i d^3 \vec{p}_i e^{-\beta H(\vec{q}_i; \vec{p}_i)}$$

On se place dans l'hypothèse des gaz dilués, on ne considère que les événements (collision, rapprochement) à 2 corps, les événements à 3 corps et plus étant rares

$$U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \sum_{i < j} U(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$$

- Forme de U :

A longue distance, on a des interaction de type Van der Waals avec une force en $\frac{1}{\Omega^7}$ Et à courte distance, on a de la répulsion due au principe d'exclusion de Pauli C'est le potentiel de Lenard-Jones avec $U(\vec{q}) = U_0((\frac{q_0}{q})^{12} - 2(\frac{q_0}{q})^6)$

– Traitement de l'information :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int \Pi_i d^3 \vec{p}_i e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \int \Pi_i d^3 q_i e^{-\beta \sum_{i>j} U(\vec{q}_i, \vec{q}_j)} \\ &= Z_{gazparfait} \underbrace{\frac{1}{V^N} \int \Pi_i d^3 \vec{q}_i e^{-\beta \sum_{i<j} U(\vec{q}_i, \vec{q}_j)}}_Q \end{aligned}$$

– développement en agrégats

$$f_{i,j} \hat{=} e^{-\beta U(Q_i, q_j)} - 1$$

$$\text{ce qui implique } Q = \frac{1}{V^N} \int \Pi_i d^3 \vec{q}_i \Pi_{i<j} (1 + f_{ij})$$

où 1 correspond aux interaction

pour $\beta \rightarrow 0$ ie $T \rightarrow \infty$ alors $U(q_i, q_j) \rightarrow 0, |q_i - q_j| \rightarrow \infty$ ce qui correspond a l'état dilué

développement

$$\Pi_{i<j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum f_{ij} + \sum \sum f_{ij} \cdot f_{kl} + \dots$$

faible densité

$$\prod_{i<j}(1 + f_{ij}) \simeq 1 + \sum_{i<j} f_{ij}$$

$$\begin{aligned} \text{ce qui nous donne : } Q &= \frac{1}{V^N} \int \prod_i d^3 \vec{q}_i (1 + \sum_{i<j} f_{ij}) \\ &= 1 + \frac{1}{V^N} \int \prod_i d^3 \vec{q}_i \sum_{i<j} f_{ij} \\ &= 1 + \frac{V^{N-2}}{V^N} \underbrace{\sum_{i<j} \int d\vec{q}_i d\vec{q}_j f_{ij}}_{\text{somme sur les paires de molécules}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_{ij} &= e^{-\beta U(\vec{q}_i, \vec{q}_j)} - 1 \\ &= e^{-\beta U(\vec{q}_i - \vec{q}_j)} - 1 \end{aligned}$$

on pose $\vec{q} = \vec{q}_i - \vec{q}_j$

$$= \vec{q} = \frac{q_i + q_j}{2}$$

$$Q = 1 + V^{-1} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3 \vec{q} [e^{-\beta U(\vec{q})} - 1]$$

$$Z = Z_G$$

=

$$\tilde{a}(T) = \int d^3 \vec{q} (e^{-\beta U(\vec{q})} - 1)$$

$$= 4\pi \int q^2 dq (e^{-\beta U(q)} - 1) \text{ par isotropie}$$

et donc

$$F = F_{GP} - \frac{kT}{2V} N^2 \tilde{a}(T)$$

exemple : Potentiel de Sutherland ¹ modèle de sphère dure $U = \text{infy}$ si $q < q_0$ sinon $-U_0(q_0/q)^6$

$$\begin{aligned}\tilde{a}(T) &= 4\pi \left(\int_0^{q_0} -q^2 dq + \int_{q_0}^{\infty} q^2 dq (e^{\beta U_0 (\frac{q_0}{q})^6} - 1) \right) \\ e^{\beta U_0 (q_0/q)^6} &\sim \beta \rightarrow 0 \quad 1 + \beta U_0 (q_0/q)^6 \\ \tilde{a}(T) &= -4\pi q_0^3 / 3 (1 - \beta U_0) \\ p &= - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} \\ &= \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2}{2V^2} \tilde{a}(T)\end{aligned}$$

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{N4\pi q_0^3}{2.V.3} \left(1 - \frac{U_0}{kT} \right) \right)$$

donc

$$\begin{aligned}p + \frac{N^2}{V^2} \frac{2\pi q_0^3}{3} U_0 &= \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{N}{V} \frac{2\pi q_0^3}{3} \right] \\ v &= \frac{V}{N} \text{ ce qui implique que} \\ p + \frac{2\pi q_0^3}{3v^2} U_0 &= \frac{kT}{v} \left[1 + \frac{2\pi q_0^3}{3v} \right] \\ &= \frac{kT}{V} \frac{1}{1 - \frac{2\pi q_0^3}{3v}} \\ &= kt \frac{1}{v - \frac{2\pi q_0^3}{3}} \\ \begin{cases} a &= \frac{2\pi q_0^3}{3} U_0 \\ b &= \frac{2\pi q_0^3}{3} \end{cases}\end{aligned}$$

avec a qui est un terme d'attraction électrostatique, et b le volume exclu

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = kT$$

C'est l'équation de Van der Waals

¹pas celui de 24 heures chrono

soit

$$p = \underbrace{\frac{kT}{V-b}}_{\text{pression thermique}} - \underbrace{\frac{q}{v^2}}_{\text{chute de pression due à l'attraction entre molécule}}$$

et on définit le volume effectif par particule : $v - b$ où b est le volume exclu $b = \frac{2\pi}{3}q_0^3$
 $b = 1/24/3\pi q_0^3$ volume où ne peut aller le centre de gravité d'une particule

Énergie libre

$$F \simeq F_{GP} - \frac{kTN^2}{2V}\tilde{a}(T)$$

avec $\tilde{a} = -\frac{4\pi q_0^3}{3}(1 - \beta U_0)$

$$= -2b + \frac{2a}{kT}$$

$$F = F_{GP} + \underbrace{\frac{kTN^2}{V}b}_{\text{entropie}} - \underbrace{\frac{N^2}{V}a}_{\text{energie}}$$

Énergie

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \\ &= \frac{\partial -\beta F}{\partial \beta} \\ &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \\ &= F - T \frac{\partial F}{\partial T} \end{aligned}$$

donc $\bar{E} = \underbrace{\frac{3}{2}NkT}_{\text{gazpar fait}} + \frac{ktN^2}{V}b - \frac{N^2}{V}a - \frac{ktN^2}{V}b$

$$= \underbrace{\frac{3}{2}NkT}_{\text{thermique}} - \underbrace{\frac{N^2}{V}a}_{\text{electrostatique}}$$

- $C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk$

- entropie : $S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_{GP} - \underbrace{\frac{kN^2}{V}b}_{\text{volume effectif disponible} < \text{volume associé au gaz parfait}} < S_{GP}$

B.1 Transition liquide gaz et équation de Van der Waals

on se place dans des hypothèse de gaz dilué ou a haute température, que donne alors le modèle de Van der Waals

- Le diagramme P-T donne alors :
- Et pour la transition liquide-gaz, on a :
- P fixée : on chauffe v_L augmente donc on atteint T^* ce qui provoque une diminution de v_l et une augmentation de v_g puis lorsque la transition est finie, T recommence à augmenter
- en M :
 - il y a coexistence entre phase liquide et phase gazeuse (mais celles-ci sont distinctes!)
 - la chaleur échangée est $\Delta Q = T\Delta S$, il y a discontinuité de $\frac{\partial P}{\partial V}$
 - métastabilité : on a du liquide surchauffé (LS) ou de la vapeur sursaturée (VS)
- en C : il n'y a plus de distinction entre phase liquide et phase gazeuse : il y a discontinuité du second ordre dans les grandeurs thermodynamique (par exemple $C_V \simeq T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V \rightarrow \infty$)
- **équation des gaz parfaits** $PV = NkT$
- **équation de Van der Waals**
 - courbes monotones pour $T > T_c$
 - courbes : 1 minimum et 1 maximum pour $T < T_c$
 - courbes $T = T_c$: 1 point d'inflexion
 - $\frac{V}{V_c} \ll 1$ et $|\frac{\partial P}{\partial V}| \gg 1$ alors on est pratiquement en phase liquide exclusive
 - $\frac{V}{V_c} \gg 1$ et $|\frac{\partial P}{\partial V}| \ll 1$ alors on est pratiquement en phase gazeuse exclusive
 - $T > T_c$ le fluide est super critique , il n'y a pas de distinction entre liquide et gaz
 - $T < T_c$: il existe une région avec $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$: c'est une région instable
- en réalité, il existe une transition à P et T constantes : On va alors imposer l'existence de 2 phases. Ceci permet alors de déterminer $P^*(T)$ et le pallier de liquéfaction. C'est la construction de Maxwell Energie libre :

$$F = E - TS$$

$$\begin{aligned} dF[T, V] &= dE - TdS - SdT \\ &= TdS - PdV - TdS - SdT \\ &= -PdV - SdT \end{aligned}$$

$$\boxed{T = cte} \quad \text{et} \quad \boxed{dF = -P(V)dV}$$

$$\Delta F = F_L - F_G = - \int_{v_g}^{v_l} p(V)dV$$

$$- P(V) = P^* \text{ donc } \Delta F = -P^*[v_L - v_G]$$

– P(V) van der Waals $\Delta F = - \int_{v_G}^{v_L} P_{vdw}(V)dV$

$p^*(V_l - V_g) = \int_{V_g}^{V_l} P_{vdw}dV$ On peut remarquer que $S_A = S_B \leftrightarrow$ équilibre chimique entre phase liquide et phase gazeuse

Remarque : AI et JC correspondent aux régions de métastabilité

Remarque 2 (le retour) : le point critique est obtenu pour $\frac{\partial P}{\partial V}|_{T,N} = 0$ et

$$P(V) = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

donc

$$\begin{cases} V_c = 3Nb \\ P_c = \frac{a}{27V_c^2} \\ T_c = \frac{8a}{27bk} \end{cases}$$

B.2 Loi des états correspondants

$$\begin{cases} \tilde{v} = \frac{V}{V_c} \\ \frac{\Pi=P}{P_c} \\ t = \frac{T}{T_c} \end{cases}$$

donc $\boxed{\left(\Pi + \frac{3}{v^2}\right) \left(v - \frac{1}{3}\right) = \frac{8t}{3}}$

Il s'agit là d'une équation universelle, elle est donc indépendante des paramètres microscopiques

$$\frac{P_c V_c}{NkT_c} = \frac{3}{8} = 0,375$$

indépendant du système considéré

élément	4He	Ne	A	Kr
$\frac{P_c V_c}{NkT_c}$	0,308	0,305	0,291	0,290