

Thermodynamique statistique -

Buttand. Fourcade @ ujf-grenoble.fr

Buttand. Fourcade @ ens-lyon.fr.

Thermodynamics and an introduction to thermostatistics

Herbert B. Callen

Physique statistique Landau Lifchitz

Statistical Mechanics : Entropy, order parameters, and
complexity

James P. Sethna

Qu'est-ce que la physique statistique? (Ici thermodynamique statistique)¹

Beaucoup de systèmes sont trop compliqués pour être analysés directement (atomes dans un solide, nœuds du réseau internet)

Mais il existe des propriétés simples pour ces systèmes complexes

Les concepts et les méthodes ont des applications dans beaucoup de domaines. À l'origine physique statistique = fondement microscopique de la thermodynamique. Mais aujourd'hui, joue un rôle clef en bioinformatique, en communication etc.

Introduisons les concepts et les méthodes:

a) Ensembles. La physique statistique n'étudie pas un système mais une collection de copies de ce système. D'où ensemble de système. Considérons le problème de la marche aléatoire: On ne décrit pas une marche de N pas mais un ensemble infini de marches. Il est plus simple de comprendre les lois statistiques de cet ensemble (voir TD)

b) Entropie. À l'origine une propriété thermodynamique qui ne peut qu'augmenter avec le temps. Maintenant, c'est une mesure liée au désordre et à l'information (servant même à quantifier la compression des fichiers sur Internet)

c) Monte-Carlo. Une méthode numérique qui permet d'évaluer des moyennes d'ensemble avec un ordinateur

d) la physique statistique explique les différentes phases de la matière. À l'origine: solide, liquide, gaz. Maintenant beaucoup plus (cristaux liquides dans affichage numérique)

e) Fluctuations et corrélations - la physique statistique n'explique pas uniquement des propriétés moyennes mais aussi comment les fluctuations d'une partie du système peuvent influencer les autres parties - crucial pour comprendre les transitions de phase.

Trois parties :

- 1 Distribution statistiques - Ensembles
- 2 La thermodynamique rétrocurée : comment la température, la pression, l'entropie apparaissent naturellement.
Nous donnons une base microscopiques à l'énergie libre
- 3 Applications.

Distribution de probabilité

On connaît bien les probabilités discrètes (résultat de type tout ou rien : tirage de pile ou cartes). Ici, nous sommes intéressés aux distributions de probabilité pour des variables continues, prenant leur valeur sur un intervalle.

Ex1 distribution continue $p(x) = 1, 0 \leq x < 1$; 0 ailleurs
uniforme

Ex2 distribution exponentielle $p(t) = e^{-t/\tau} / \tau, t > 0$
vieillesse - décroissance radioactive

Ex3 gaussienne $e^{-v^2/2\sigma^2} / \sqrt{2\pi\sigma}$ (distribution des vitesses dans un gaz, solution de l'équation de diffusion, distribution des position pour marche aléatoire).

→ Un résultat fondamental est fourni par le théorème de la limite centrale selon lequel une variable aléatoire obtenue comme somme de plusieurs variables aléatoires indépendantes est distribuée suivant la loi normale.

Soient x_1, x_2, \dots, x_n v.a. indépendantes.

On définit

$$v.m. = \langle x_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_i(k) \text{ où } k = \text{tirage}$$

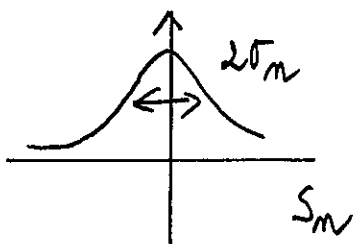
$$\langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_i^2(k) \text{ "}$$

Supposons $\langle x_i \rangle = 0$ et $\langle x_i^2 \rangle = b^2$ i.a.

alors si $S_n = \sum_{1 \leq k \leq n} x_k$ est une v.a.

lorsque $n \rightarrow \infty$

$$P(S_n) \underset{n \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_n e^{-\frac{S_n^2}{2\sigma_n^2}} \quad \sigma_n^2 = nb^2$$



→ Explique l'origine physique de la distribution normale en physique - Ex. Énergie totale d'un gaz -

Attention pour que le théorème soit vrai il faut que les 2 premiers moments $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$ soient finis $\forall i$.

Exercices simples

1) Quelle est la probabilité qu'un nombre aléatoire tiré suivant une distribution de probabilité uniforme prenne une valeur entre 0.7 et 0.75 → $\int_{x=0.7}^{0.75} p(x) dx = 0.05$

2) Quelle est la probabilité que le temps de désintégration d'un noyau soit au moins 2τ ?

$$\rightarrow \int_{2\tau}^{\infty} \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt$$

Normalisation -

$p(x)$ est une distribution de probabilité. On sait que le r.a. x prend une valeur (un marcheur aléatoire est quel que part!)

$$\Rightarrow \int_{x \in \Omega} p(x) dx = 1 \quad (\text{la probabilité de trouver } x \text{ avec n'importe quelle valeur est nécessairement } 1)$$

$$\rightarrow \text{On a bien } \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/2\sigma^2} dx = 1.$$

Attention

Il ne faut pas confondre probabilité et distribution de probabilité.

Définition

On appelle variance

4

$$\int_{\Omega} (x - x_0)^2 p(x) dx$$
 où $x_0 = \int_{\Omega} x p(x) dx$
et de variation standard

$$\left[\int_{\Omega} (x - x_0)^2 p(x) dx \right]^{1/2} \longrightarrow$$
 permet de quantifier
l'importance des
fluctuations par rapport à
la valeur moyenne -

Généralisation

Si x_1, x_2, \dots, x_m m variables aléatoires.

La distribution de probabilité conjointe de x_1, x_2, \dots, x_m

$$p(x_1, x_2, \dots, x_m)$$

exemple vitesses dans un gaz (masse M)

$$p(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{M}{2k_B T} [v_x^2 + v_y^2 + v_z^2]}$$

Approximation de Stirling (en fait due à de Moivre)

Nous avons $n! = n(n-1)(n-2) \dots (n-k) \dots 2$

Cette formule est très facilement programmable sur un ordinateur
mais il est souvent utile d'avoir une approximation lors que $n \gg 1$.

Nous avons $n! \approx \left(\frac{n}{e} \right)^n \sqrt{2\pi n}$!

Équilibre et température

Ici introduction à la thermodynamique statistique en équilibre et discussion sur le gaz parfait.

Nous verrons les points suivants :

- l'ensemble microcanonique
- application au gaz parfait
- Qu'est-ce que la température ?
- Pression et potentiel chimique -
- Entropie, gaz parfait et raffinements

Qu'appelle-t-on équilibre? - Système sur lequel on n'impose ni force, ni courant. Le système évolue vers un état indépendant des conditions initiales (sauf pour l'énergie qui est une quantité conservée)

Physique statistique décrit et équilibre dans un espace des phases - voir définition

Savoir N molécules :

$$\text{position } Q = (x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

$$\text{moment } P = (p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}, \dots, p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N})$$

Q et P peuvent être considérés comme des vecteurs -

Espace des Q \rightarrow $3N$ dimensions : espace des configurations

Espace des P \rightarrow " : espace des moments

Espace des (Q, P) \rightarrow $6N$ dimensions : espace des phases.

Loi de la dynamique

$$\begin{cases} \dot{Q} = \frac{1}{m} P \\ P = F(Q) \end{cases}$$

↑
force

permettent de déterminer complètement l'état du système qui décrit au cours du temps une trajectoire dans l'espace des phases (appelée flot)

En règle générale, trouver la solution de ces équations n'est pas faisable

- beaucoup trop de degrés de liberté (pas d'intégration numérique possible)
- sont généralement des systèmes chaotiques - petites variations sur les conditions initiales, grands effets - Effets de mélange
- Est-ce vraiment intéressant de connaître tous les détails ?

Nous allons supposer : l'énergie du système est suffisante pour décrire l'équilibre du système

→ Ensemble qui nous intéresse : ensemble de toutes les conditions initiales avec la même énergie E . La variabilité des conditions initiales permet une caractérisation statistique - Ensemble micro-canonique

Nous introduisons "à la main" un interval d'énergie δE . Et nous prendrons la limite $\delta E \rightarrow 0$

Nous calculons alors les propriétés moyennes en moyennant sur tous les états possibles dont l'énergie est dans $[E, E + \delta E]$

Considérons

$$\Omega(E) \delta E =$$

$$\int dP dQ$$

$$E < \mathcal{H}(P, Q) < E + \delta E$$

← Ici on fait une intégration dans l'espace des phases à 6N dimensions

⇒ dans la limite $\delta E \rightarrow 0$

$\Omega(E)$ joue le rôle d'un volume par unité d'énergie

↑ cette intégrale ne concerne que les régions accessibles aux trajectoires dont l'énergie $\in [E, E + \delta E] \rightarrow$ volume.

Du point de vue mathématique, les limites prises en physique statistique sont très loin d'être évidentes. Ex. la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$. Nous n'aborderons pas ces points.

Note le hamiltonien est défini dans les cas simples
(pas de champ magnétique)

$$\frac{p^2}{2m} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{potentiel}}}{U(q)} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{p_{\alpha}^2}{2m} + U(q_1, \dots, q_{3N})$$

où les forces sont $F_{\alpha} = - \frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}}$.

La valeur moyenne d'un observable $O(P, Q)$ dans l'ensemble microcanonique est alors définie par

$$\langle O \rangle_E = \frac{1}{\Omega(E) \delta E} \int_{E < \mathcal{H}(P, Q) < E + \delta E} O(P, Q) dp dq$$

Nous avons donc moyenné sur tous les états compatibles avec notre connaissance du système (ceux qui ont la même énergie) mais nous avons fait une hypothèse très démocratique -

Tous les états accessibles apparaissent avec la même probabilité -
Dans l'ensemble microcanonique, la distribution de probabilité est uniforme.

→ le comportement d'un système à l'équilibre est le comportement typique d'un système avec la même énergie.

Cours 2 (12 mars)

Rappel On définit l'espace des phases (q, p) pour N particules, $N \rightarrow \infty$.
Une "densité d'état"

$$\Omega(E) \delta E = \int_{E < \mathcal{H}(p, q) < E + \delta E} dp dq, \quad \delta E \rightarrow 0$$

qui joue le rôle de densité de probabilité.

$$\langle O \rangle_E = \frac{1}{\Omega(E) \delta E} \int_{E < \mathcal{H}(p, q) < E + \delta E} O(p, q) dp dq$$

δE un artifice.

Tous les états qui ont même énergie E (V et N sont fixés) sont équiprobables.
L'aspect probabiliste intervient car nous ne connaissons pas les conditions initiales. Nous démontrons ici que ce formalisme permet de retrouver l'équation d'état d'un gaz parfait.

Ensemble microcanonique pour le gaz parfait

gaz parfait: limite idéale où l'interaction entre molécules $\rightarrow 0$
donc l'énergie ne dépend pas des configurations Q . Nous pouvons alors étudier l'espace des configurations et l'espace des moments de façon séparée.

Espace des configurations

dimension $3N$ car Q vecteur $3N$

Quelle est la densité de probabilité $p(Q)$ d'avoir une configuration, volume V ?

Les molécules sont dans une configuration $\int_{Q \in V^N} p(Q) dQ = 1$

équiprobabilité $\Rightarrow p(Q) = \frac{1}{V^N}$

Attention $N \rightarrow \infty$: d'où propriétés très spécifiques.

Exemple

en 1 d. Soient $2N$ particules. Quelle est la probabilité que $N+m$ particules aient $x > 0$?

Pour chaque particule, 2 états possibles $\begin{cases} x > 0 \\ x < 0 \end{cases}$
donc en tout 2^{2N} états possibles.

Nous convenons que les particules sont discernables

Attitude proba = $\frac{1}{2^{2N}}$ x nb de configurations où $N+m$ exactement
particules ont $\epsilon > 0$

il y a $2N(2N-1)\dots(2N-N-m+1)$ configurations ordonnées
= $\frac{(2N)!}{(N+m)!}$ donc il y a $\frac{(2N)!}{(N+m)!(N-m)!}$ possibilités distinctes.

Nous voulons $N \rightarrow \infty$.

Approximons $m! \sim \left(\frac{m}{e}\right)^m \sqrt{2\pi m} \sim \left(\frac{m}{e}\right)^m$

$$P_m \approx N^{2N} \frac{1}{(N+m)^{N+m}} \frac{1}{(N-m)^{N-m}} \approx \left(1 - \frac{m^2}{N^2}\right)^{-N} \left(1 + \frac{m}{N}\right)^{-m} \left(1 - \frac{m}{N}\right)^m$$

ou $1 + \epsilon \approx e^\epsilon, \epsilon \rightarrow 0$

$$P_m \sim e^{-\frac{m^2}{N}}$$

où le facteur de proportionnalité est trouvé grâce à $\int_{-\infty}^{+\infty} P_m dm = 1$

$$\Rightarrow \underline{P_m \approx \frac{1}{\sqrt{\pi N}} e^{-\frac{m^2}{N}}} \Rightarrow \text{la distribution est gaussienne avec } \sigma = \sqrt{\frac{N}{2}}$$

→ si $N = 10^{24}$, les fluctuations sont de l'ordre de 10^{-12} → négligeable!
par rapport à $m=0$ ($\frac{1}{\sqrt{\pi N}} \sigma e^{-x^2/2\sigma^2}$)

La conclusion est générale: pour la plupart des systèmes à l'équilibre les fluctuations sont très petites

Espace des moments

Nous considérons un système sans interaction $3N$

$$E = \text{Énergie cinétique} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{2} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{p_{\alpha}^2}{2m} = \frac{P^2}{2m}$$

↓
énergie totale

Donc dans l'espace des moments les systèmes à E donné sont sur la $3N-1$ sphère de rayon $R = \sqrt{2mE}$

→ On appelle $3N-1$ sphère car variété de dimension $3N-1$ (la sphère dans \mathbb{R}^3 est de dimension 2)

le volume de cette sphère est (à dimension)

$$\mu(S_R^{l-1}) = \pi^{l/2} \frac{R^l}{(\frac{l}{2})!}$$

On peut alors calculer le volume compris entre la sphère de rayon $[2m(E+\delta E)]^{1/2}$ et $[2mE]^{1/2}$

$$\Omega(E) \delta E = \mu(S_{[2m(E+\delta E)]^{1/2}}^{3N-1}) - \mu(S_{[2mE]^{1/2}}^{3N-1})$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Omega(E) = \frac{d\mu}{dE} = \frac{(3Nm) \pi^{3N/2} R^{3N-2}}{(\frac{3N}{2})!} \text{ où } R = \sqrt{2mE}}}$$

Il existe un résultat que nous admettrons et qui peut être établi à l'aide de l'équation précédente.

densité de proba que la particule 1 ait moment p_1 :

$$p(p_1) = \frac{1}{(2\pi m(2E/3N))^{1/2}} e^{-\frac{p_1^2}{2m} \frac{3N}{2E}}$$

donc on a:

1) $k_B T = \frac{2E}{3N}$ pour la température

2) On a le théorème d'équipartition de l'énergie: $\frac{1}{2} k_B T$ par degré de liberté -

1 et 2) seront démontrées à la fin du cours.

Définition de la température

Ensemble = système 1 + système 2

Ensemble isolé avec une énergie totale $E = E_1 + E_2$.

Expérience n° 1 en contact avec 2 alors à l'équilibre il existe un flux de chaleur telle que même température -

Cours 2

Nous allons définir la température et l'entropie pour que l'hypothèse microcanonique soit vérifiée

1 état du système est donné par le couple (S_1, S_2) que 1 soit dans l'état S_1 et 2 soit dans l'état S_2 . Nous savons $E = E_1 + E_2$

$$\text{d'où } E_2 = E - E_1$$

Quelle est alors la densité de proba de trouver 1 dans S_1 (quelle que soit S_2 ?)

$$\text{r.p. } p(S_1) \propto \Omega_2(E - E_1)$$

où $\Omega_2(E_2) \delta E_2$ est le volume élémentaire du système 2.

Nous avons alors

$$p(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}$$

où $\Omega(E)$ est un facteur de normalisation

$$\Omega(E) = \int dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$$

Nous avons vu que les fluctuations sont faibles - La valeur typique est donnée par le maximum de $\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$

$$\frac{d}{dE_1} [\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)] = 0 \text{ donne la condition d'extremum -}$$

qu'il est plus facile d'écrire

$$\frac{d}{dE_1} [\ln \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)] = 0 \text{ ou}$$

$$\frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} \Big|_{E_1^*} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_2} \Big|_{E_2^* = E - E_1^*}$$

qui définit la condition d'équilibre.

Nous définissons alors l'entropie d'équilibre

$$S_{\text{equi}}(E) = k_B \ln [\Omega(E)]$$

où k_B est une constante qui donne les bonnes unités.

COURS 2

④

la condition précédente s'écrit

$$\left\| \frac{1}{\Omega_1} \frac{d\Omega_1}{dE_1} \right|_{E_1^*} - \frac{1}{\Omega_2} \frac{d\Omega_2}{dE_2} \Big|_{E_2^* = E - E_1^*} = 0$$

ou

$$\left\| \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2(E - E_1)}{dE_1} \right|_{E_1^*} = 0 \Rightarrow \text{l'entropie est extréumum}$$

(c'est en réalité un maximum)
et c'est un extréumum à E_T constant

Si nous définissons $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N}$ alors la condition d'équilibre implique que $T_1 = T_2$

Réserveur thermique

On considère un système en équilibre avec "le reste du monde".
On a "reste du monde + système = isolé".

alors quelle que soit la nature physique "du reste du monde" seule la température compte. Le reste du monde est un réservoir si sa température ne peut pas varier car il est beaucoup plus "gros" que le système.

Pression et Potentiel chimique

S est une fonction de $S(E, V, N)$ est c'est ce qu'on appelle un potentiel thermodynamique

et nous avons défini la température à partir de

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

x

(*) Cette équation peut être interprétée comme donnant l'égalité des flux de chaleur allant de 1 vers 2 et de 2 vers 1.

Ceux-ci se compensent très exactement à l'équilibre.

La "température" L'unité momentané qui fixe la valeur est donnée par l'entropie.

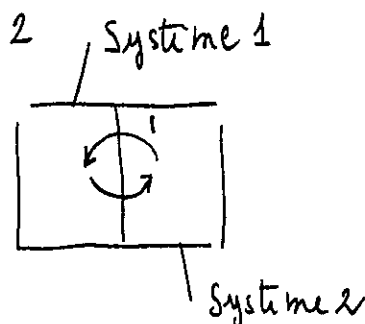
Conrs 2

⑤

Qu'en est-il des autres dérivés $\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E,N}$ / $\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E,V}$.

Pour répondre système = système 1 + système 2
 si système total est isolé

$$\begin{cases} E = E_1 + E_2 \\ V = V_1 + V_2 \\ N = N_1 + N_2 \end{cases}$$



Maintenant les systèmes 1 et 2 peuvent aussi échanger des particules (N_1 et N_2 varient mais $N_1 + N_2 = N = \text{cte}$) et les volumes V_1, V_2 peuvent varier (mais $V = V_1 + V_2 = \text{cte}$)

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{V_1, N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{V_2, N_2} \right) dE + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \Big|_{E_1, N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Big|_{E_2, N_2} \right) dV + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \Big|_{E_1, N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Big|_{E_2, N_2} \right) dN$$

généralise l'équation précédente. Les deux sous-systèmes maximisent l'entropie totale et ajustent leur volume, leur énergie et leur particule pour maximiser l'entropie

Nous définissons la pression et le potentiel chimique

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E, N} \quad \text{et} \quad -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E, V}$$

à partir de l'entropie

Nous avons alors $P_1 = P_2$ et $\mu_1 = \mu_2$ en plus de $T_1 = T_2$.

Note

Habituellement, pression et potentiel chimique sont définis ~~par~~ à partir de l'énergie comme

$$P = - \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_{S, N} \quad \text{et} \quad \mu = \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{S, V}$$

Température et pression pour le gaz parfait

$$\Omega = V^N \left(\frac{3N}{2E} \right) \pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2} / \left(\frac{3N}{2} \right)!$$

$$\approx V^N \pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2} / \left(\frac{3N}{2} \right)! \quad \text{car } \frac{3N}{2E} \text{ multipliable}$$

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) = N k_B \ln V + \frac{3N}{2} k_B \ln (2mE) - k_B \ln \left[\left(\frac{3N}{2} \right)! \right]$$

$$\left\| \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{3N k_B}{2E} \Rightarrow k_B T = \frac{2}{3} \frac{E}{N} \Leftrightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\left\| \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{N k_B}{V} \Rightarrow VP = N k_B T$$

- La première formule donne le théorème d'équipartition $\frac{1}{2} k_B T$ par degré de liberté
- La deuxième est une équation d'état : une équation qui relie les variables extensives au variables intensives.

Raffinements de la théorie

sur deux aspects

- 1) Le volume dans l'espace des phases $\Delta p \Delta q$ a pour dimension $[L \text{ longueur} \times [\text{moment} \times]]^{3N}$. La dimension de $\Omega(E)$ doit être prise en compte dans la formule

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

car ce qui apparaît dans le \ln doit être sans dimension

La seule constante quasi universelle qui a cette dimension est h

Donc, par convention on ~~peut~~ prendra

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \Omega_{\text{avant}}(E) \quad \text{où le volume est exprimé en unité de } h$$

- 2) Les particules, considérées du point de vue quantique, sont des objets que l'on peut compter sans que les propriétés physiques du système n'en soient affectées. Courrez

Même à hautes températures, où les statistiques de Fermi et de Bose, n'ont pas d'importance, la théorie doit être invariante sous permutation

L'espace des phases de N particules peut être écrit comme $dp_1 dq_1 dp_2 dq_2$
ou $dp_2 dq_2 dp_1 dq_1 \Rightarrow \Omega(E) \rightarrow \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots dp_i dq_i$
Coquille (δE)

Par conséquent pour le gaz parfait

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!} \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{(3N)!} \frac{1}{h^{3N}}$$

$$S(E) = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \left[\frac{V}{N h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right]$$

Introduisons la densité $\rho = \frac{N}{V}$

$$\Rightarrow \underline{S = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln [\rho \lambda^3] \right)}$$

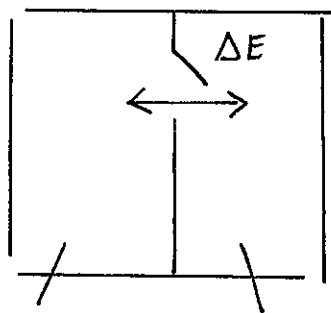
où $\lambda = \frac{h}{(4\pi m E / 3N)^{1/2}}$ est la longueur d'onde thermique de De Broglie

N.B. Comme toutes les fonctions thermodynamiques, ce sont les dérivées qui comptent et $S(E)$ est définie à une constante additive près -

Énergies libres

Besoin de nouveaux ensembles statistiques. En principe, on peut tout faire avec ensemble microcanonique. Mais plus facile pour certaines situations d'introduire nouveaux ensembles. Ex: système en équilibre avec un réservoir avec qui il peut échanger son énergie, volume, particules. Alors nouvelles fonctions thermodynamiques: énergie libre d'Helmholtz (ensemble canonique pour système pouvant échanger de l'énergie avec un réservoir alors appelé bain thermique - ensemble grand canonique pour système pouvant échanger des particules avec le réservoir).

Ensemble canonique



On suppose 2 beaucoup plus grand que 1.

Nous voulons avoir une description statistique qui moyenne sur les propriétés du bain.

Si E_S = énergie du système, le bain a énergie $E - E_S$, où E = énergie totale

$$E - E_S, \text{ où } E = \text{énergie totale}$$

$$\rho(S) \propto \Omega_2(E - E_S) = e^{S_2(E - E_S)/k_B}$$

↑
densité de proba de trouver système dans état S

↑
définition de l'entropie statistique

hypothèse du bain \gg système $\Rightarrow \frac{1}{T_2} = \left. \frac{\partial S}{\partial E_2} \right|_{E - E_S}$ est constant

↑
m quand E_S varie sur les états S .

Pour 2 états A, B possibles de S

$$\frac{\rho(S_B)}{\rho(S_A)} = \frac{\Omega_2(E - E_B)}{\Omega_2(E - E_A)} = \frac{-\frac{1}{k_B} (S_2(E - E_{SA}) - S_2(E - E_{SB}))}{(E_A - E_B) \frac{\partial S_2}{\partial E} \frac{1}{k_B}} = e$$

Donc, on obtient la distribution de Boltzmann: la densité de probabilité de trouver le système dans l'état S

$$\text{et } P(E_s) \propto e^{-\frac{1}{T} E_s / k_B}$$

La densité de probabilité est telle que la probabilité est normalisée. D'où le facteur de proportionnalité

$$P(E) = e^{-E_s / k_B T} / \int \frac{dP_1 dQ_1}{h^{3N_1}} e^{-\mathcal{H}_1(P_1, Q_1) / k_B T}$$

Si le système a des états discrets (conformations d'une macromolécule par exemple)

$$P(E) = e^{-E_s / k_B T} / \sum_n e^{-E_n / k_B T} = e^{-E_s / k_B T} / \mathcal{Z}$$

où le facteur de normalisation (\mathcal{Z} = Zustand Summe = somme sur les états)

$$\mathcal{Z}(T, V, N) = \sum_n e^{-E_n / k_B T} = \int \frac{dP_1 dQ_1}{h^{3N_1}} e^{-\mathcal{H}(P_1, Q_1) / k_B T}$$

$P(E)$ donné par l'équation précédente définit la distribution de probabilité dans l'ensemble canonique (échange d'énergie, pas d'échange de particule)

$\mathcal{Z}(T, V, N)$, bien qu'il ait un facteur de normalisation, donc a priori sans importance, va jouer un rôle fondamental. Toutes les fonctions thermodynamiques s'expriment en fonction de \mathcal{Z}

Ex 1: l'énergie interne

L'énergie par atome/molécule, sa valeur moyenne est d'intérêt

$$\langle E \rangle = \sum_n P_n E_n = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\mathcal{Z}} = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}$$

Ex 2: chaleur spécifique

chaleur spécifique: énergie molaire par unité de température d'une unité de T.

$$N C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2}$$

↑
ramené à 1 particule

Pensons le calcul.

$$\begin{aligned}
 N C_V &= - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum E_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum e^{-E_n/k_B T}} \\
 &= - \frac{1}{k_B T^2} \left[\frac{(\sum E_n e^{-\beta E_n})^2}{Z^2} + \frac{\sum -E_n^2 e^{-\beta E_n}}{Z} \right] \\
 &= + \frac{1}{k_B T^2} \left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right] = \frac{\sigma_E^2}{k_B T}
 \end{aligned}$$

où σ_E est l'écart quadratique moyen des fluctuations d'énergie.

Résultat remarquable : une fonction de réponse (changement d'énergie en fonction de la température) est liée aux fluctuations à l'équilibre

Il s'agit en fait d'un résultat général et important. On peut toujours calculer les fonctions de réponse (i.e. susceptibilité magnétique, compressibilité etc.) en fonction des fluctuations du paramètre associé.

susceptibilité magnétique \rightleftharpoons fluctuations du moment magnétique
 ↑ en l'absence de champ.
 décrit la réponse à un champ magnétique $M = \chi H$

Inversons la formule précédente pour connaître les fluctuations par particule

$$\sigma_E / N = ((k_B T)(C_V T))^{1/2} / \sqrt{N}$$

⇒ les fluctuations disparaissent dans la limite $N \rightarrow \infty$

→ La thermodynamique apparaît comme un cas limite de la physique statistique où $N \rightarrow \infty$. Il n'y a pas de fluctuation en thermodynamique.

Ex3 Calcul de l'entropie

définition statistique de l'entropie $S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n$

d'où
$$S = -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \ln \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} = -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (-\beta E_n - \ln Z)$$

$$= k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right) = \beta k_B \langle E \rangle + k_B \ln Z$$

comme $\langle E \rangle$ dépend de $\ln Z$, S aussi. Donc $\ln Z$ est fondamental

Définissons une nouvelle fonction thermodynamique

$$\mathcal{F}(T, V, N) = -k_B T \ln Z$$

et nous la baptisons énergie libre de Helmholtz.

Par définition $\mathcal{F}(T, V, N) = \langle E \rangle - TS$

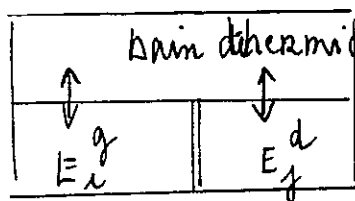
et
$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right|_{N, V} = - \frac{\partial}{\partial T} [k_B T \ln Z] = -k_B \ln Z - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$= -k_B \ln Z - \langle E \rangle / T = -S$$

Pourquoi \mathcal{F} est-elle une énergie libre ?

- 1) $\mathcal{F}(T, V, N)$ a les unités de $k_B T \rightarrow$ énergie
- 2) On retranche l'entropie \rightarrow travail utile que l'on peut extraire du bain

Application 1 : systèmes 1 et 2 sans interaction mais tous les deux couplés



$$\Rightarrow Z = Z^d Z^g$$

$$\Rightarrow \mathcal{F} = \mathcal{F}^d + \mathcal{F}^g$$

Les 2 sous-systèmes peuvent fluctuer mais sont sans interaction - Que vaut \mathcal{F} ?

$$Z = \sum_{i, j} e^{-\beta [E_i^g + E_j^d]} = \left(\sum_i e^{-\beta E_i^g} \right) \left(\sum_j e^{-\beta E_j^d} \right)$$

d = droit
g = gauche

\rightarrow calcul simple - Les choses s'additionnent comme il se doit pour les propriétés extensives -

gaz parfait est une application de l'exemple précédent

$$Z = \prod_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{h} \int_0^L dq_{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\alpha} e^{-\beta p_{\alpha}^2 / 2m} = \left(\frac{L}{h} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \right)^{3N}$$

boîte de longueur L

Uniquement
énergie cinétique.

On retrouve la longueur thermique de de Broglie car, réciproquement, $h \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$ a les dimensions d'une longueur = λ

$$\Rightarrow Z = \left(\frac{L}{\lambda} \right)^{3N}$$

$$\text{d'où } \langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = + 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \lambda = \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2} N k_B T$$

c'est le théorème d'équipartition ($\frac{1}{2} k_B T$ par de gré de liberté)

Remarque : pour faire le calcul, nous avons supposé que nous pouvions distinguer les particules

Si maintenant, nous supposons que elles-ci sont indiscernables

$$Z^{\text{distinguable}} \rightarrow \frac{1}{N!} Z^{\text{distinguable}} = Z^{\text{indiscernable}}$$

L'énergie moyenne reste inchangé - Mais

$$U = - k_B T \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^{3N} \right]$$

$$\text{avec } V = L^3$$

$$= - N k_B T \ln \frac{V}{\lambda^3} + k_B T \underbrace{\ln N!}_{N \ln N - N}$$

$$= - N k_B T \left(\ln \frac{V}{N \lambda^3} + 1 \right) \quad \text{si densité } \rho = \frac{N}{V}$$

$$\underline{U(T, V, N) = N k_B T \left(\ln \frac{V}{N \lambda^3} + 1 \right)}$$

On a aussi

$$S = Nk_B \left(\frac{S}{2} - \ln(\rho \Lambda^3) \right)$$

Ensemble grand canonique

Nous considérons un système en équilibre avec un réservoir avec lequel il peut échanger:

- a) de l'énergie
- b) des particules

Alors $\rho(S) = \frac{\Omega(E - E_S, N - N_S)}{2}$ où 2 joue le rôle de réservoir

\uparrow \uparrow
 énergie totale nb de particules total

Pour un réservoir, nous pouvons négliger ces fluctuations -

$$\dot{S}_2(E - E_S, N - N_S) = \dot{S}_2(E, N) - E_S \frac{\partial \dot{S}_2}{\partial E} - N_S \frac{\partial \dot{S}_2}{\partial N}$$

\uparrow \downarrow \uparrow
 pris comme constant

Nous avons $\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \dot{S}_2}{\partial E}$

et nous baptisons $\mu = -T \frac{\partial \dot{S}_2}{\partial N}$ comme le potentiel chimique -

Par définition, μ a les unités d'une énergie (TS). C'est l'énergie qu'il faut fournir pour transférer une particule du réservoir au système.

d'où $\rho(S) \propto e^{-(E_S - \mu N_S) / k_B T}$

De nouveau, nous avons un facteur de proportionnalité

Introduisons

$$\bar{\Omega}(T, V, \mu) = \sum_n e^{-(E_n - \mu N_n) / k_B T}$$

où maintenant un état n a une énergie E_n mais aussi un nombre de particules N_n .

L'entropie a 3 interprétations (qui ne sont pas indépendantes)

- Point de vue historique: l'entropie est liée à l'irréversibilité de l'évolution dynamique (aspect historique des machines à vapeur !)
- L'entropie est liée au désordre - c'est ce que nous relierons avec l'entropie de mélange
- L'entropie est liée à l'information - une grande entropie signifie qu'un fichier est très fortement compressé sur un disque dur -

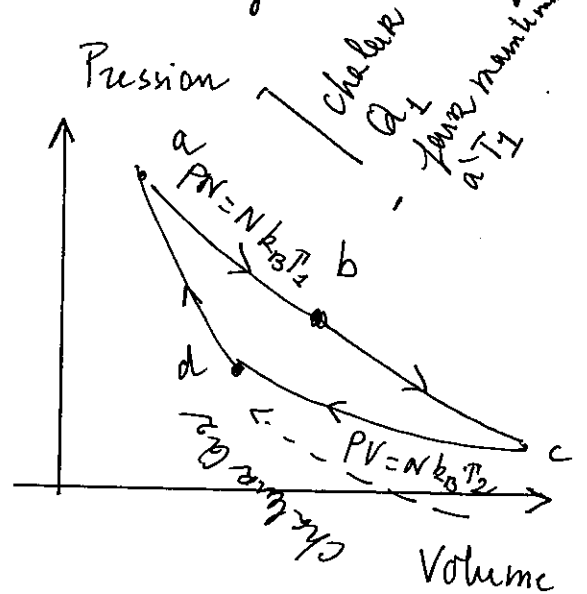
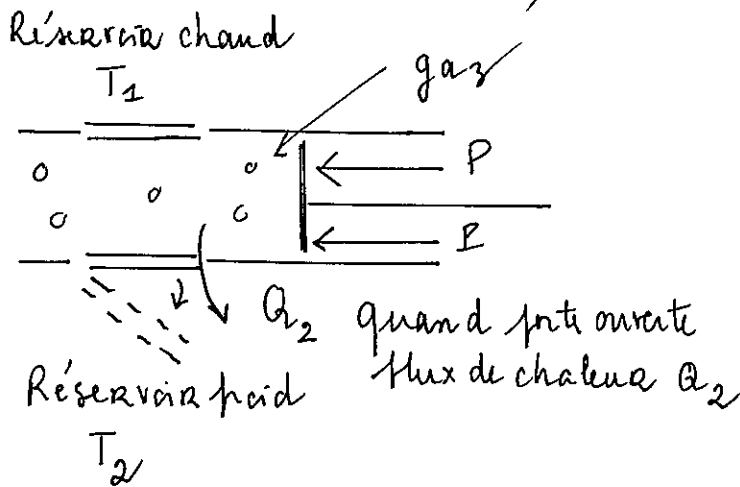
L'Entropie au sens du 19^{ième}:

L'entropie mesure les changements irréversibles d'un système

Le rôle de ces 2 principes:

conservation de l'énergie et l'entropie croît

Machine de Carnot (1829)



Cycle

- a → b la porte T₁ reste ouverte le gaz est maintenu à température T₁: donc si V ↑ car P ↓, il y a un flux de chaleur Q₁
- b → c la porte T₁ est maintenant fermée (comme T₂)
Détroite la pression en bougeant le piston détroite la température jusqu'à T₂
- c → d On ouvre la porte T₂ et on comprime - Pour l'instant l'échauffement un flux de chaleur Q₂ doit passer

du gaz au réservoir T_2 .

d) \rightarrow a) le système est isolé \rightarrow retour à T_1 par compression

Nous avons pour la conservation de l'énergie

$$Q_1 = Q_2 + W$$

où W est le travail fourni par le piston

Résultat de Carnot . Pour un gaz parfait avec un cycle réversible (pas de friction ni de fente par onde de choc...)

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

À l'époque de Carnot, on ne connaît pas la définition de l'entropie. Plus tard, l'entropie est définie par

$$\frac{\Delta S}{T} \quad \Delta S_{\text{thermo}} = \frac{Q}{T}$$

et donc l'entropie est telle que le flux d'entropie dans l'un des réservoirs est exactement compensé par le flux d'entropie venant de l'autre réservoir. Une machine idéale est donc une machine qui ne crée, ni ne détruit d'entropie au cours d'un cycle: une machine idéale ne peut pas réduire l'entropie de l'univers. Le corollaire est que l'entropie ne pouvant pas être diminuée, elle ne peut qu'augmenter.

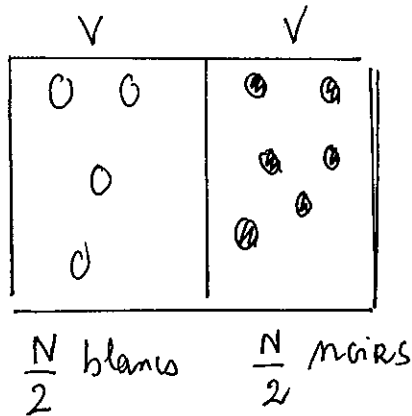
On constate que la définition de l'entropie au sens thermodynamique coïncide avec la définition statistique

$$\text{car} \quad \frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta E}$$

Mais le flux de chaleur est défini à partir d'une différence d'énergie

$$\Delta E = Q \Rightarrow \Delta S_{\text{stat}} = \frac{Q}{T}$$

Entropie de Mélange ($h=1$)



Si parois maintenues, l'entropie de configuration du système blancs + noirs

$$S_{\text{unmixed}} = 2k_B \ln \left[\frac{V^{N/2}}{(N/2)!} \right]$$

Considérons maintenant le cas où il n'y a pas de paroi: les deux gaz sont maintenant mélangés.

$$S_{\text{mixed}} = 2k_B \ln \left[\frac{(2V)^{N/2}}{(N/2)!} \right]$$

L'entropie de mélange ΔS_{mixing} est donc

$$\Delta S_{\text{mixing}} = S_{\text{mixed}} - S_{\text{unmixed}} = k_B \ln 2^N = Nk_B \ln 2$$

Résultat. On gagne donc $N \ln 2$ en entropie par chaque chaque fois que l'on place un atome sans se soucier de savoir si on le met dans la case de gauche ou la case de droite.

Et, donc, pour tout système (quantique ou classique) une définition de l'entropie peut être

$$\| S_{\text{ent}} = k_B \ln \left[\text{nb de configurations} \right]_{\text{accessible en fonction des contraintes}}$$

Énergies libres

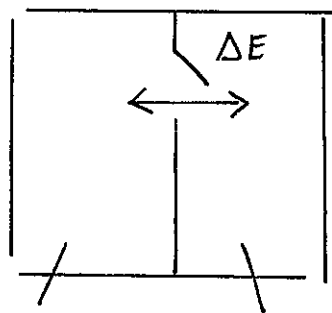
Besoin de nouveaux ensembles statistiques. En principe, on peut tout faire avec ensemble microcanonique. Mais plus facile pour certaines situations d'introduire nouveaux ensembles. Ex: système en équilibre avec un réservoir avec qui il peut échanger son énergie, volume, particules. Alors nouvelles fonctions thermodynamiques: énergie libre d'Helmholtz (ensemble canonique pour système pouvant échanger de l'énergie avec un réservoir alors appelé bain thermique - ensemble grand canonique pour système pouvant échanger des particules avec réservoir).

Ensemble canonique

On suppose 2 beaucoup plus grand que 1.

Nous voulons avoir une description statistique qui moyenne sur les propriétés du bain.

Si E_S = énergie du système, le bain a énergie $E - E_S$, où E = énergie totale



Système P_1, Q_1 énergie E_S
 Bain \Rightarrow Système P_2, Q_2

$$\rho(S) \propto \Omega_2(E - E_S) = e^{S_2(E - E_S)/k_B}$$

↑ densité de proba de trouver système dans état S
 ↑ définition de l'entropie statistique

hypothèse du bain \Rightarrow système $\Rightarrow \frac{1}{T_2} = \left. \frac{\partial S}{\partial E_2} \right|_{E - E_S}$ est constant

↑ même quand E_S varie sur les états S .

Pour 2 états A, B possibles de S

$$\frac{\rho(S_B)}{\rho(S_A)} = \frac{\Omega_2(E - E_B)}{\Omega_2(E - E_A)} = \frac{-\frac{1}{k_B} (S_2(E - E_{SA}) - S_2(E - E_{SB}))}{(E_A - E_B) \frac{\partial S_2}{\partial E} \frac{1}{k_B}} = e$$

Donc, on obtient la distribution de Boltzmann: la densité de probabilité de trouver le système dans l'état S

$$\text{et } P(E_s) \propto e^{-\frac{1}{T} E_s / k_B}$$

La densité de probabilité est telle que la probabilité est normalisée.
D'où le facteur de proportionnalité

$$P(E) = e^{-E_s / k_B T} / \int \frac{dP_1 dQ_1}{h^{3N_1}} e^{-\mathcal{H}_1(P_1, Q_1) / k_B T}$$

Si le système a des états discrets (conformations d'une macromolécule par exemple)

$$P(E) = e^{-E_s / k_B T} / \sum_n e^{-E_n / k_B T} = e^{-E_s / k_B T} / Z$$

où le facteur de normalisation ($Z = Z_{\text{état}} \text{ Summe} = \text{somme sur les états}$)

$$Z(T, V, N) = \sum_n e^{-E_n / k_B T} = \int \frac{dP_1 dQ_1}{h^{3N_1}} e^{-\mathcal{H}(P_1, Q_1) / k_B T}$$

$P(E)$ donné par l'équation précédente définit la distribution de probabilité dans l'ensemble canonique (échange d'énergie, pas d'échange de particule)

$Z(T, V, N)$, bien qu'il ait un facteur de normalisation, donc a priori sans importance, va jouer un rôle fondamental. Toutes les fonctions thermodynamiques s'expriment en fonction de Z

Ex 1: l'énergie interne

L'énergie par état fluctue, sa valeur moyenne est d'intérêt

$$\langle E \rangle = \sum_n P_n E_n = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Ex 2: chaleur spécifique

chaleur spécifique: énergie molaire par unité de température d'une unité de T .

$$N C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

ramené à 1 particule

Pensons le calcul.

$$\begin{aligned}
 N C_N &= - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum E_m e^{-E_m/k_B T}}{\sum e^{-E_m/k_B T}} \\
 &= - \frac{1}{k_B T^2} \left[\frac{(\sum E_m e^{-\beta E_m})^2}{Z^2} + \frac{\sum -E_m^2 e^{-\beta E_m}}{Z} \right] \\
 &= + \frac{1}{k_B T^2} \left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right] = \frac{\sigma_E^2}{k_B T}
 \end{aligned}$$

où σ_E est l'écart quadratique moyen des fluctuations d'énergie.

Résultat remarquable : une fonction de réponse (changement d'énergie en fonction de la température) est liée aux fluctuations à l'équilibre

Il s'agit en fait d'un résultat général et important. On peut toujours calculer les fonctions de réponse (i.e. susceptibilité magnétique, compressibilité etc.) en fonction des fluctuations du paramètre associé.

susceptibilité magnétique \rightleftharpoons fluctuations du moment magnétique en l'absence de champ.
 \uparrow
 décrit la réponse à un champ magnétique $M = \chi H$

Inversons la formule précédente pour connaître les fluctuations par particule

$$\sigma_E / N = ((k_B T)(C_V T))^{1/2} / \sqrt{N}$$

\Rightarrow les fluctuations disparaissent dans la limite $N \rightarrow \infty$

\rightarrow La thermodynamique apparaît comme un cas limite de la physique statistique où $N \rightarrow \infty$. Il n'y a pas de fluctuation en thermodynamique.

Ex3 Calcul de l'entropie

définition statistique de l'entropie $S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n$

d'où
$$S = -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \ln \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} = -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} (-\beta E_n - \ln Z)$$

$$= k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right) = \beta k_B \langle E \rangle + k_B \ln Z$$

comme $\langle E \rangle$ dépend de $\ln Z$, S aussi. Donc $\ln Z$ est fondamental

Définissons une nouvelle fonction thermodynamique

$$\mathcal{H}(T, V, N) = -k_B T \ln Z$$

et nous la baptisons énergie libre de Helmholtz.

Par définition $\mathcal{H}(T, V, N) = \langle E \rangle - TS$

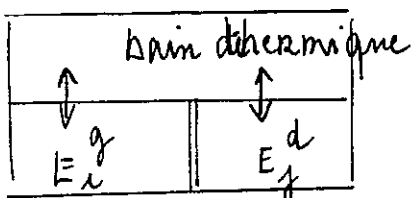
et
$$\left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right|_{N, V} = - \frac{\partial}{\partial T} [k_B T \ln Z] = -k_B \ln Z - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$= -k_B \ln Z - \langle E \rangle / T = -S$$

Pourquoi \mathcal{H} est-elle une énergie libre ?

- 1) $\mathcal{H}(T, V, N)$ a les unités de $k_B T \rightarrow$ énergie
- 2) On retranche l'entropie \rightarrow travail utile que l'on peut extraire du bain

Application 1 : systèmes 1 et 2 sans interaction mais tous les deux couplés



Les 2 sous-systèmes peuvent fluctuer mais sont sans interaction. Que vaut \mathcal{H} ?

$$Z = \sum_{i, j} e^{-\beta [E_i^g + E_j^d]} = \left(\sum_i e^{-\beta E_i^g} \right) \left(\sum_j e^{-\beta E_j^d} \right)$$

$$\Rightarrow Z = Z^d Z^g$$

d = droit
g = gauche

$$\Rightarrow \mathcal{H} = \mathcal{H}^d + \mathcal{H}^g$$

\rightarrow calcul simple - Les choses s'additionnent comme il se doit pour les propriétés extensives -

gaz parfait est une application de l'exemple précédent

$$\mathcal{Z} = \prod_{\alpha=1}^{3N} \frac{1}{h} \int_0^L dq_{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\alpha} e^{-\beta p_{\alpha}^2 / 2m} = \left(\frac{L}{h} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \right)^{3N}$$

boîte de longueur L

uniquement
énergie cinétique.

On retrouve la longueur thermique de de Broglie car, métriquement, $h \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$ a les dimensions d'une longueur = λ

$$\Rightarrow \mathcal{Z} = \left(\frac{L}{\lambda} \right)^{3N}$$

$$\text{d'où } \langle E \rangle = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = + 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \lambda = \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2} N k_B T$$

c'est le théorème d'équipartition ($\frac{1}{2} k_B T$ par de gré de liberté)

Remarque : pour faire le calcul, nous avons supposé que nous pouvions distinguer les particules

Si maintenant, nous supposons que elles-ci sont indiscernables

$$\mathcal{Z}^{\text{distinguable}} \rightarrow \frac{1}{N!} \mathcal{Z}^{\text{distinguable}} = \mathcal{Z}^{\text{indiscernable}}$$

L'énergie moyenne reste inchangée - Mais

$$\mathcal{U} = - k_B T \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\lambda} \right)^{3N} \right]$$

$$\text{avec } V = L^3$$

$$= - N k_B T \ln \frac{V}{\lambda^3} + k_B T \underbrace{\ln N!}_{N \ln N - N}$$

$$= - N k_B T \left(\ln \frac{V}{N \lambda^3} + 1 \right) \quad \text{si densité } \rho = \frac{N}{V}$$

$$\underline{\mathcal{U}(T, V, N) = N k_B T \left(\ln \frac{V}{N \lambda^3} + 1 \right)}$$

On a aussi

$$S = Nk_B \left(\frac{5}{2} - \ln(\rho \Lambda^3) \right)$$

Ensemble grand canonique

Nous considérons un système en équilibre avec un réservoir avec lequel il peut échanger :

- a) de l'énergie
- b) des particules

Alors
$$p(s) = \frac{\Omega(E - E_s, N - N_s)}{\Omega(E, N)}$$
 où Ω joue le rôle du réservoir
↑ ↑
énergie totale nb de particules total

Pour un réservoir, nous pouvons négliger ces fluctuations -

$$\Omega_2(E - E_s, N - N_s) = \Omega_2(E, N) - E_s \frac{\partial \Omega_2}{\partial E} - N_s \frac{\partial \Omega_2}{\partial N}$$

↑ ↑
- +
 pris comme constant

Nous avons $\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \Omega_2}{\partial E}$

et nous baptisons $\mu = -T \frac{\partial \Omega_2}{\partial N}$ comme le potentiel chimique -

Par définition, μ a les unités d'une énergie (TS). C'est l'énergie qu'il faut fournir pour transférer une particule du réservoir au système.

d'où $p(s) \propto e^{-(E_s - \mu N_s) / k_B T}$

De nouveau, nous avons un facteur de proportionnalité

Introduisons

$$\bar{\Omega}(T, V, \mu) = \sum_n e^{-(E_n - \mu N_n) / k_B T}$$

où maintenant un état n a une énergie E_n mais aussi un nombre de particules N_n .

d'où l'énergie libre dans l'ensemble grand canonique

$$\phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) = \langle E \rangle - TS - \mu N$$

Nous pouvons aussi exprimer $\Xi(T, V, \mu)$ comme une somme double :

- 1) sur le nombre de particules (M)
- 2) sur les états l_M sachant qu'il y a M particules

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_M \sum_{l_M} e^{-(E_{l_M} - \mu M)/k_B T} \\ &= \sum_M \left(\sum_{l_M} e^{-E_{l_M}/k_B T} \right) e^{+\mu M/k_B T} \\ &= \sum_M Z(T, V, M) e^{+\mu M/k_B T}\end{aligned}$$

d'où

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_M e^{-(\mathcal{U}(T, V, M) - \mu M)/k_B T}$$

qui généralise ce qu'on avait vu pour l'ensemble canonique où \mathcal{U} joue le rôle de E .

Exercice : Nous avons $\langle N \rangle = \frac{\sum_m N_m e^{-(E_m - \mu N_m)/k_B T}}{\sum_m e^{-(E_m - \mu N_m)/k_B T}}$

$$= - \frac{\partial \phi}{\partial \mu}$$

démontrer

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{k_B T}$$

Diffusion et marche aléatoire : équation de Fokker-Planck - Conservation

Soient molécules diffusant en l'absence de force. (densité $p(x)$).

On suppose conservation locale de la matière

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial n} \quad \text{qui est l'équation de conservation du courant.}$$

Il faut maintenant relier J à p par une autre équation. Les particules diffusent des régions de grande concentration vers les régions de concentration + faible, J est fonction de $\frac{\partial p}{\partial n}$ en 1d (grad p en 3d)

Réponse linéaire $\Rightarrow J = -D \frac{\partial p}{\partial n}$ où D coefficient de diffusion dépendant a priori de p

d'où l'équation de diffusion

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial n} \left[D \frac{\partial p}{\partial n} \right]$$

En physique statistique, il est plus facile de travailler avec des densités de probabilité $P(x)$

Ici $P(x)dx =$ proba de trouver la particule entre x et $x+dx$

On a $P(x) \propto p(x)$. Donc $P(x)$ obéit aussi à l'équation de diffusion

$$\frac{\partial P}{\partial t} = + \frac{\partial}{\partial n} \left[D \frac{\partial P}{\partial n} \right]$$

En présence d'une force extérieure F , la relation entre le courant et le gradient $\frac{\partial P}{\partial n}$ est modifiée.

Vitesse de dérive $\propto F$ ($\gamma =$ frottement)

$$J(x) = \underbrace{-D \frac{\partial P}{\partial n}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{\frac{F(x)}{\gamma} P(x)}_{\text{courant de dérive}}$$

Utilisons maintenant l'équation de conservation de la matière

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{F(x)}{\gamma} p(x) \right] \quad \text{qui est l'équation de Fokker-Planck}$$

et nous avons supposé $D = \text{cte}$ ind^T de p pour faire simple.

Lorsque qu'il y a le système est dans un état stationnaire $\frac{\partial p}{\partial t}$ (attention cette hypothèse est plus générale que l'hypothèse d'un équilibre. Un équilibre est stationnaire mais l'inverse n'est pas vrai)

$$D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{F(x)}{\gamma} p(x) \right] = 0$$

Soit $D \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{F(x)}{\gamma} p(x) = j_0$ où j_0 est une constante

Introduisons le potentiel $U(x) : F(x) = - \frac{dU}{dx}$

$$\Rightarrow \frac{d}{dx} \left[p(x) e^{+ \frac{U(x)}{D\gamma}} \right] = - \frac{j_0}{D} e^{U(x)/D\gamma} \quad \text{Mais } j_0 = 0$$

si le courant est 0 à l' ∞

qui s'indique à vue

$$p(x) e^{U(x)/D\gamma} = \text{cte} \Rightarrow$$

$$\| p(x) \propto e^{-U(x)/D\gamma} \quad \text{où la constante qui manque est obtenue par normalisation.}$$

On remarque que l'on peut retrouver l'équilibre si et seulement si $D\gamma = k_B T$. (jusqu'ici nous n'avons supposé que l'état était stationnaire)

La relation $D\gamma = k_B T$ qui n'est vraie qu'à l'équilibre (sans cela T n'est qu'un paramètre commode) est fondamentale. C'est le premier exemple du théorème de fluctuation-dissipation

Exemple de la particule Brownienne

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

qui relie l'écart des fluctuations observés au bout d'un temps. D'un autre côté, γ est un coefficient de frottement. Donc, γ est lié à la dissipation

En réalité :

- mouvement Brownien = particule lourde en équilibre avec bain (petites molécules)
- chocs thermiques donnent de l'énergie à la grosse particule ce qui permet son mouvement diffusif. La grosse particule rend de l'énergie au bain par le canal de la dissipation

Conclusion: nous sommes partis d'une équation de conservation et avons trouvé que la distribution de Boltzmann était solution de cette équation dans le cas stationnaire. L'existence de la distribution de Boltzmann et sa forme sont donc étroitement liés au mouvement Brownien

Remarque 1 La relation $D\gamma = k_B T$ est due à Einstein. Elle servit à mesurer le nombre d'Avogadro. Pour une sphère en translation (rayon a)

$$\gamma = 6\pi\eta a$$

$$\text{d'où } \langle x^2 \rangle = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a} t$$

Cette équation separe deux canaux pour les flux d'énergie :

- La force aléatoire donne de l'énergie à la particule
- La particule rend de l'énergie au bain par l'intermédiaire de la dissipation

On suppose qu'il n'y a pas de corrélation $\langle F(t+\tau) F(t) \rangle = \delta(\tau)$

$$m \ddot{x} = m \frac{dv}{dt} = \frac{1}{2} m \frac{d^2 x^2}{dt^2} - m v^2 = -\gamma \frac{1}{2} \frac{d x^2}{dt} + x F$$

Considérons un grand nombre de particules identiques et prenons la moyenne. En raison des inégu larités de F supposé aléatoire

$$\langle x F \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} m \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - m \langle v^2 \rangle = -\gamma \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

Par hypothèse $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

$$\text{d'où } m \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - \frac{k_B T}{\lambda} = -\gamma \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle$$

qui n'est qu'une simple équation différentielle du 2^{ème} ordre pour $\langle x^2 \rangle$.

On trouve ~~par $\lambda = \frac{k_B T}{\gamma}$~~

$$\frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2 k_B T}{\gamma} + C e^{-\frac{\gamma}{m} t}$$

où C est une constante d'intégration.

$\frac{m}{\gamma}$ est un temps caractéristique τ

Pour $t \gg \tau$ on retrouve bien $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

$$\text{ou } D = \frac{2k_B T}{\gamma}$$

ce qui donne encore la loi de diffusion. δ

En introduisant une force aléatoire nous avons non seulement donné une base physique au calcul des fluctuations mais nous avons aussi ouvert avec Langevin (1908) une nouvelle branche des probabilités (calcul stochastique)

Rappelons les hypothèses

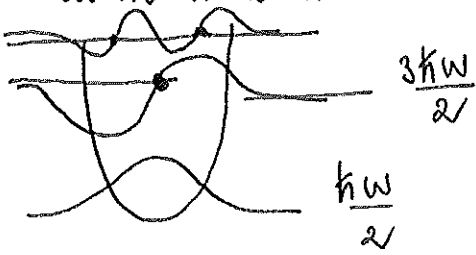
- une force aléatoire F forte mais avec une mémoire courte (simulant le bain thermique)
- une force de frottement faible mais avec une mémoire longue
- ne s'applique pas aux particules du bain
- néglige les corrélations dans le fluide.

Oscillateur quantique

c'est l'un des meilleurs exemples où la mécanique quantique a un impact.

Rappel de M. Q $E_n = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$, $n \geq 0$

où n est le nombre de nœuds de la fonction d'onde



$$\text{On a } \sum_{n \geq 0} n^n = \frac{1}{1-x}$$

$$\text{d'où } \mathcal{Z} = \sum_{\text{états}} e^{-\beta E_n} = \sum_{n \geq 0} e^{-\beta \hbar\omega (n + \frac{1}{2})} = e^{-\beta \hbar\omega / 2} \sum_{n \geq 0} (e^{-\beta \hbar\omega})^n$$

↑
fonction de partition

$$= \frac{e^{-\beta \hbar\omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar\omega}{2}}$$

ce qui permet d'obtenir l'énergie moyenne d'un oscillateur en équilibre thermique

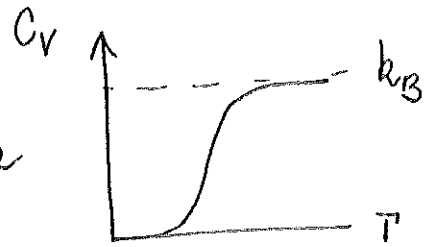
$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega} - 1} \right)$$

correspond à un niveau moyen excité

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}$$

d'où la chaleur spécifique

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}})^2}$$



lorsque $T \rightarrow \infty$ $1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \sim \frac{\hbar\omega}{k_B T}$

donc $C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} k_B$

Remarque Pour $T \rightarrow \infty$ $C_V \sim k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$

$\hbar\omega$ est un gap en énergie qui donne le premier niveau excité → le facteur exponentiel est une signature du gap

Rappels sur la théorie des particules identiques

On se place dans le cadre de la mécanique quantique. Nous considérons N particules en interaction (on dit N à N -corps). La fonction d'onde est la fonction d'onde de l'ensemble de ces N particules

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

où $r_1, r_2, \dots, r_N =$ coordonnées des N particules -

Nous supposons maintenant que ces particules sont indiscernables (même masse). Le système possèdè alors une symétrie sous permutation des N particules (ie des permutations des indices pour les coordonnées r_1, r_2, \dots, r_N)

A priori si P est une permutation

$$|\psi(P(r_1, r_2, \dots, r_N))|^2 = |\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2$$

où $P(r_1, r_2, \dots, r_N) = (r_2, r_1, \dots, r_N)$ par exemple.

En 3 dimensions, on démontre que la fonction d'onde est

- a) soit symétrique dans l'échange de 2 particules

$$\psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1)$$

- b) soit antisymétrique dans l'échange de 2 particules

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$$

Voici un exemple de fonction d'onde antisymétrique

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1)]$$

↑
fonction d'onde
du N à 2 corps

↑
normalisation

↑
fonction d'onde
du N à 1 corps.

Si $\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$ alors $\psi(r_1, r_2) = 0$! Ce qui implique que 2 particules dont la fonction d'onde totale est antisymétrique ne peuvent pas être dans le même état (quantique) 1

Donc en 3 dimensions

- Soient bosons (symétrique)
- Soient fermions (antisymétrique)

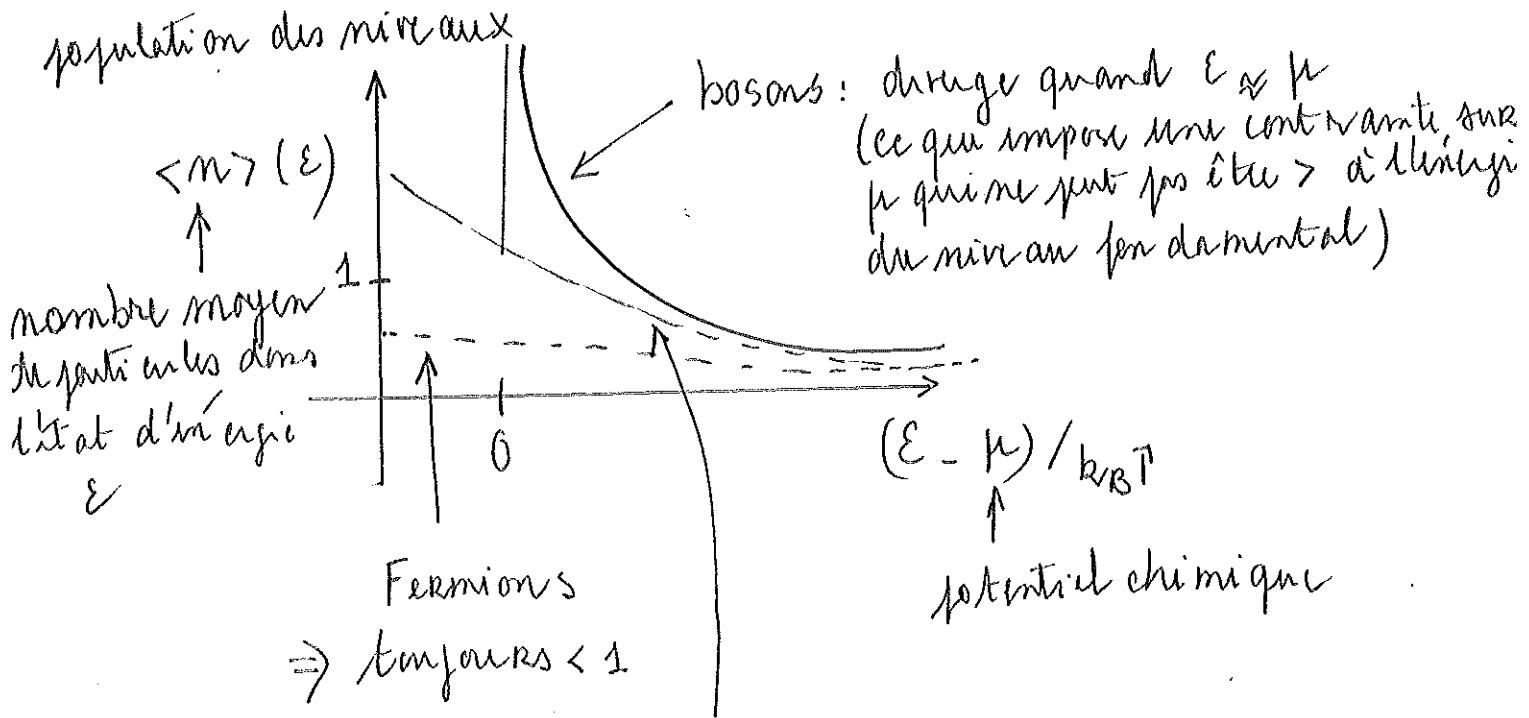
En 2 dimensions (c'est-à-dire si notre univers était plat) il peut avoir d'autres types de particules qui ne sont ni des bosons, ni des fermions. C'est le cas de particules quantiques astreintes à se déplacer dans un plan. Ces particules sont appelées anyons et apparaissent dans l'effet Hall quantique (excitations dans l'effet Hall quantique fractionnaires)

Or en 3d. La symétrie de la fonction d'onde est liée au spin de la particule. Le spin n'est pas un effet quantique mais un effet relativiste (théorème spin-statistique)

Les fermions sont des particules de spin demi-entier

Les bosons sont des particules de spin entier

Mais allons démontrer le comportement suivant sur la population des niveaux



Statistique de M.B.

Pour le démontrer on se place dans l'ensemble grand canonique où les populations de chaque état propre sont indépendantes les unes des autres. Donc chaque état propre est en équilibre avec un bain $\rightarrow \langle n \rangle = \prod_k \langle n \rangle_k$ 2

2 | Statistique de bosons et fermions

(72)

a) Les limites de la description classique du gaz parfait

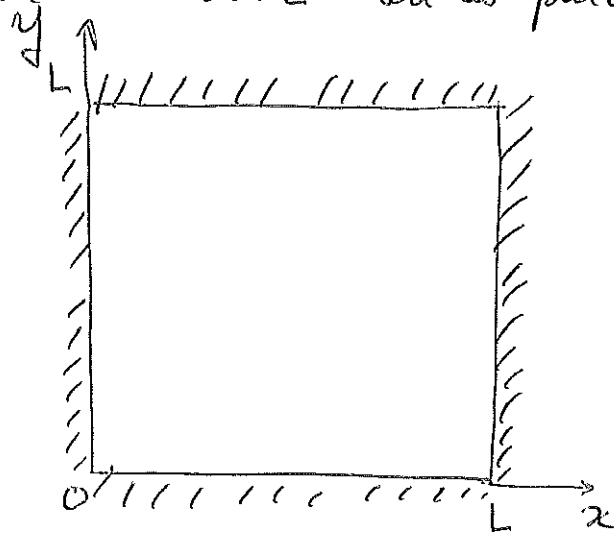
Considérons de nouveau N particules identiques de masse m placées dans une boîte de forme cubique de côté L et de volume $V = L^3$. Nous avons obtenu des résultats intéressants (toute la thermodynamique du gaz parfait) en traitant le système classiquement.

Mais la mécanique quantique nous enseigne que chaque particule est décrite par une fonction d'onde $\psi(\vec{r})$

solution de
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \psi$$

où E est son énergie (nous nous limitons ici à des états stationnaires). Imposons à la fonction d'onde

de s'annuler sur les parois de la boîte. Elle prend



alors la forme d'une onde stationnaire

$$\psi(\vec{r}) = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$$

où les 3 composantes du vecteur d'onde \vec{k} prennent les

valeurs discrètes

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L} n_z$$

avec n_x, n_y, n_z entiers. L'énergie associée à cet

$$\text{état vaut } \epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Il y a un état par volume élémentaire $\Delta^3 k = \left(\frac{\pi}{L}\right)^3$ dans l'espace des vecteurs d'onde

Réunir les pièces à la lumière de cette nouvelle approche le résultat obtenu pour la fonction de partition du gaz parfait (tout d'abord dans l'ensemble canonique)

$$Z_{GP} = \frac{[Z_{mol}]^N}{N!} \quad \text{avec } Z_{mol} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \iiint dp_x dp_y dp_z \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right)$$

On a $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ et la somme continue sur les impulsions (non quantifiées en mécanique classique) peut être vue comme une approximation, tout à fait justifiée dans la limite des grands volumes, d'une somme discrète sur les vecteurs d'onde :

$$\begin{aligned} \frac{1}{8} \left(\frac{\hbar}{\pi}\right)^3 \times \frac{1}{\hbar^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z &= \left(\frac{\hbar}{\pi}\right)^3 \frac{1}{\hbar^3} \int_0^{+\infty} dp_x \int_0^{+\infty} dp_y \int_0^{+\infty} dp_z \\ &= \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \end{aligned}$$

D'où
$$Z_{mol} = \sum_{\vec{k}} \exp(-\beta \epsilon_{\vec{k}})$$

fonction de partition d'un objet pouvant se trouver dans toute une série d'états labellés par \vec{k} (ou 3 entiers n_x, n_y, n_z) et d'énergie $\epsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Passons maintenant dans l'ensemble grand canonique.

On a vu que
$$\Xi_{G.P.} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_{N G.P.} = \exp[e^{\beta \mu} Z_{mol}]$$

de sorte que
$$\Omega = -k_B T \log \Xi$$

$$= -\frac{1}{\beta} \sum_{\vec{k}} \exp(-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu))$$

On peut écrire le grand potentiel sous la forme

$$\Omega = \sum_{\vec{k}} \Omega_{\vec{k}} \quad \text{où} \quad \Omega_{\vec{k}} = -\frac{1}{\beta} \exp(-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu))$$

(cette décomposition sous forme d'une somme de termes est la signature d'un système sans interaction). On déduit le nombre moyen de particules dans l'état \vec{k} par la

relation
$$\bar{n}_{\vec{k}} = - \frac{\partial \Omega_{\vec{k}}}{\partial \mu} = \exp(-\beta(\epsilon_{\vec{k}} - \mu))$$

→ distribution (classique) de Boltzmann

Mais la mécanique quantique nous enseigne autre chose: les fonctions d'onde d'un système de N particules

identiques doivent être soit antisymétriques, soit symétriques ⁽⁷⁵⁾
lorsqu'on interchange deux particules quelconques, selon
qu'il s'agit de particules à spin demi-entier (fermions)
ou spin entier (bosons).

Les fermions obéissent au principe de Pauli, selon
lequel il ne peut y avoir simultanément plus d'une
particule dans un même état quantique (selon l'analogie
mécanique de la fonction d'onde l'annule). Rien
n'empêche au contraire les bosons de se ^{placer dans} plusieurs
le même état.

On attend que l'effet des statistiques quantiques
ne se fasse pas sentir tant que $\bar{n}_k \ll 1$ pour
tous les états à une particule du système (il y a
alors moins d'une particule en moyenne occupant
chaque état). Comme $\bar{n}_k = \exp \beta(\mu - \epsilon_k)$ et
que par hypothèse $\epsilon_k \geq 0 \forall \vec{k}$ cette condition sera
remplie si $\exp \beta \mu \ll 1$. On a pour le gaz
parfait $\mu = k_B T \log \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)$ de sorte que ce critère
revient à exiger $\frac{N}{V} \lambda_T^3 \ll 1$.

$$\Xi = \sum_N \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_k n_k = N}} \exp - \beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu)$$

$$= \sum_{\{n_k\}} \exp - \beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu)$$

$$= \prod_k \left(\sum_{n_k=0}^{+\infty} \exp - \beta n_k (\epsilon_k - \mu) \right)$$

$$= \prod_k \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} \right] \quad \left(\sum_{n=0}^{+\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \right)$$

D'où $\Omega = -k_B T \log \Xi = \sum_k \Omega_k$

avec $\Omega_k = k_B T \log \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} \right)$

On en déduit le nombre moyen de remplissage de l'état

$$\bar{n}_k = - \frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}$$

$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}$ est la fonction de distribution d'un gaz parfait soumis à la statistique de Bose ou gaz de bosons (libres).

On note que les formules obtenues n'ont de sens que si $\mu \leq \min_k \epsilon_k$ soit $\mu \leq 0$ dans le cas traité ici ($\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$). Il faut en effet satisfaire la condition

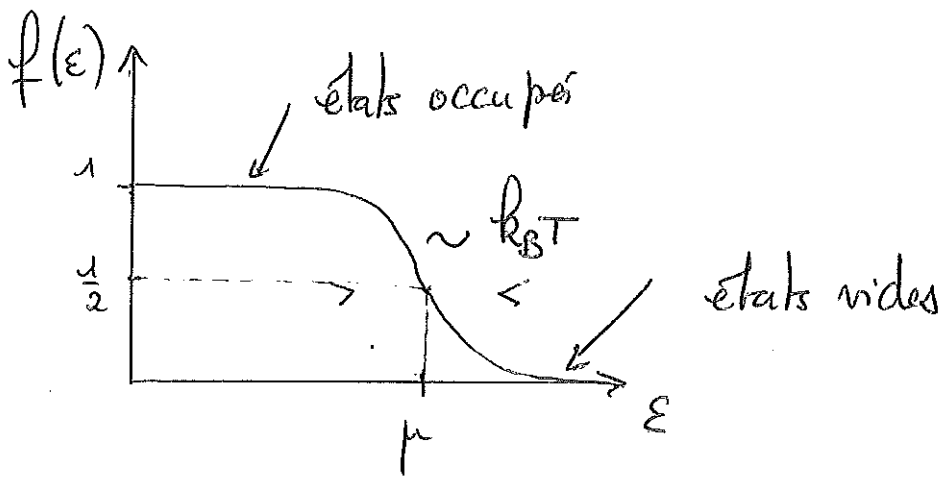
$e^{-\beta(\epsilon_B - \mu)} < 1 \quad \forall \vec{k}$ pour être en mesure de sommer (78)
les séries apparaissant dans la grande fonction de partition
et donner du sens à l'expression obtenue pour \bar{n}_B
($0 \leq \bar{n}_B < +\infty$).

Le potentiel chimique d'un gaz de bosons est donc négatif
et il tend à se rapprocher de zéro (par valeurs inférieures)
quand on abaisse la température. On montre qu'en
dessous d'une température critique T_c , un nombre macroscopique
de bosons condensent dans l'état $\vec{k} = \vec{0}$ d'énergie minimale.
C'est le phénomène de condensation de Bose-Einstein qui
conduit à des propriétés de cohérence quelque aux échelles
macroscopiques : superfluidité, supraconductivité dans le
cas de bosons chargés.

Autre remarque: la distribution de Bose se confond
avec la distribution de Boltzmann lorsque $e^{\beta(\epsilon_B - \mu)} \gg 1$
ou $e^{-\beta(\epsilon_B - \mu)} \ll 1$
soit pour des énergies telles que $\epsilon_B - \mu \gg k_B T$. On
a alors $\bar{n}_B \ll 1$ et une description classique de la
statistique de ces niveaux est suffisante.

baissé, le potentiel chimique augmente et devient positif. (pe)

La fonction de distribution $f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}$ prend la forme d'une marche d'escalier subissant ses plus fortes variations (décroissance de 1 à 0) au voisinage du niveau de Fermi $\epsilon = \mu$ où elle prend la valeur $\frac{1}{2}$

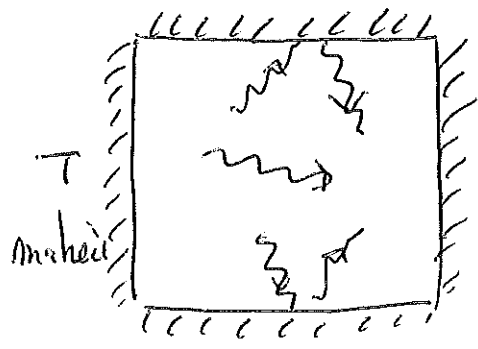


Au contraire à haute température, le potentiel chimique est très négatif (déplacé vers la gauche dans le graphique ci-dessus), la distribution très étalée et n_F de nouveau bien approximée par la distribution de Boltzmann $e^{-\beta(\epsilon-\mu)}$ pour l'ensemble du spectre des fermions.

Notons pour conclure qu'à partir de ces expressions pour la fonction de distribution (bosons ou fermions) on peut dériver toute la thermodynamique de ces systèmes (gaz de bosons ou de fermions) : équation d'état, chaleurs spécifiques, etc. Nous ne le ferons pas par manque de temps (\rightarrow revoir en M1)

c) Rayonnement du corps noir

On s'intéresse au rayonnement électromagnétique au sein d'une cavité dont les parois sont portées à la température T .



Le rayonnement est en permanence absorbé et réémis par les parois de sorte qu'un équilibre est vite atteint

⇒ gaz de photons (bosons sans interaction) à la température T

spectre des bosons: $\epsilon_R = \hbar\omega = cR$ où c est la vitesse de la lumière (\neq particules massives)

2 états de polarisation distincts pour chaque \vec{k} .

Autre spécificité du problème: des photons sont en permanence annihilés ou créés par suite de leur interaction avec les parois (ou la matière)

⇒ nombre de particules du gaz variable par nature (\neq conservation de la masse dans un gaz ordinaire)

~~Le nombre moyen de photons dans la cavité sera fixé par la condition de minimum de l'énergie tel que $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$~~

~~ce qui revient à dire que le potentiel chimique du gaz de photons $\mu = 0$ (ce gaz ne peut pas de réservoir stockant les photons)~~

photons et doté d'une énergie unique). (82)

On déduit de la section b) le nombre moyen de photons dans l'état \vec{k} (ou distribution de Planck)

$$\bar{n}_{\vec{k}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\vec{k}}} - 1} \quad \text{ne dépend que de } k \text{ (ou de } \omega)$$

Pour des volumes de cavité assez grands, on peut passer d'une distribution discrète d'oscillateurs à une distribution continue (par unité de fréquence) en

$$\text{notant que } \frac{V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi k^2 dk \\ = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

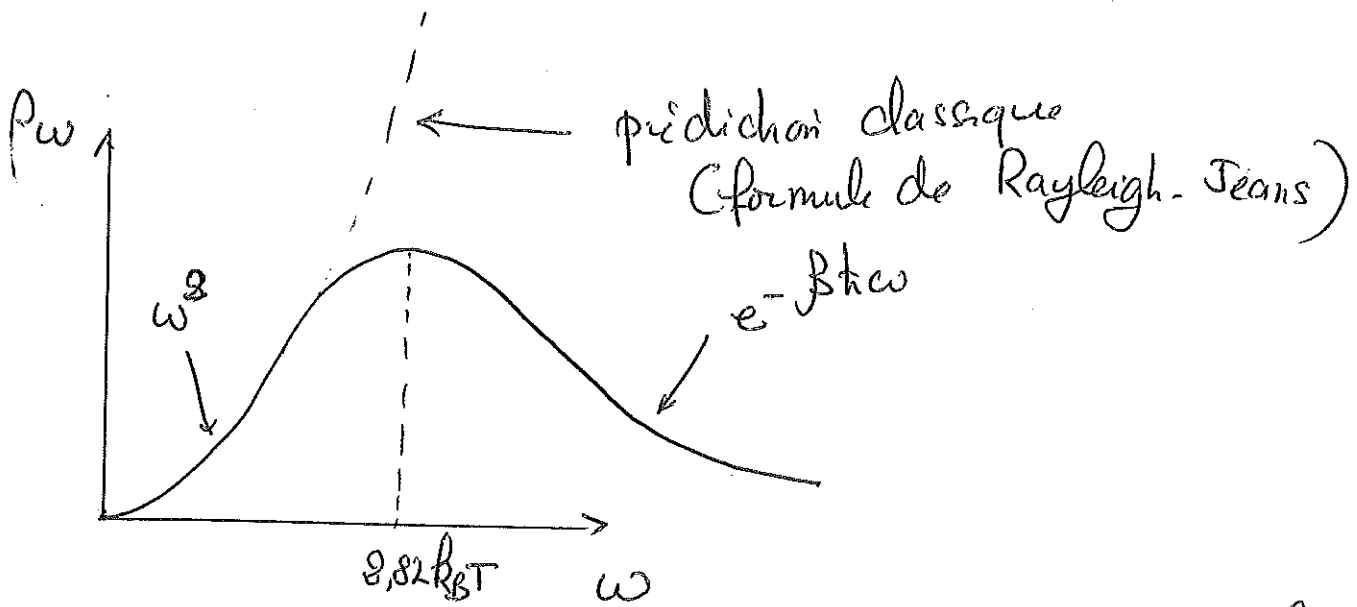
\Rightarrow nombre de photons dans l'intervalle de fréquence

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

(en tenant compte du facteur 2 lié à la polarisation) et énergie du rayonnement dans ce domaine du spectre

$$dE_\omega = \hbar \omega \times dN_\omega = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \equiv \nu \rho_\omega d\omega$$

Formule pour la densité ^{énergétique} spectrale du rayonnement du corps noir obtenue par Planck en 1900



Cette formule a permis de très bien reproduire les résultats expérimentaux (analyse du spectre de la lumière émise par un corps noir observée à travers une petite ouverture pratiquée dans la paroi) et de lever les paradoxes de la physique classique qui supposant des échanges d'énergie continus entre matière et rayonnement n'aurait pas prédit de maximum pour P_ω (situé dans l'infrarouge pour des températures de l'ordre de 300K)

La prédiction classique s'obtient de la formule complète de Planck en en prenant la limite pour $h\omega \ll k_B T$ (quantum d'énergie très inférieur à l'énergie thermique disponible)

$$P_\omega \approx \frac{V h}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\beta h \omega} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 k_B T$$

Formule de Rayleigh-Jeans d'où la constante de Planck a disparu \Rightarrow énergie $\int_0^{+\infty} P_\omega d\omega$ infinie dans la cavité !