

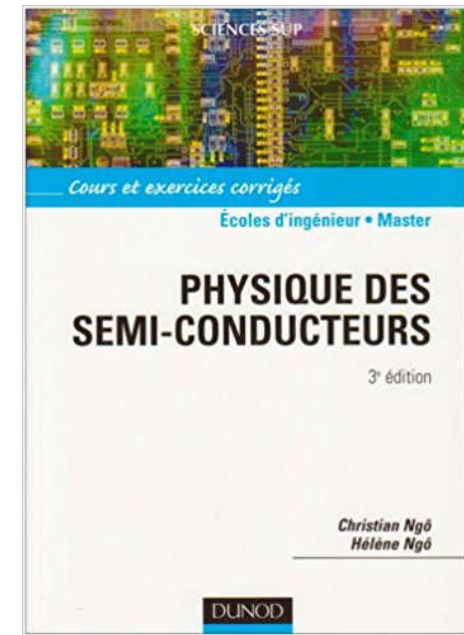
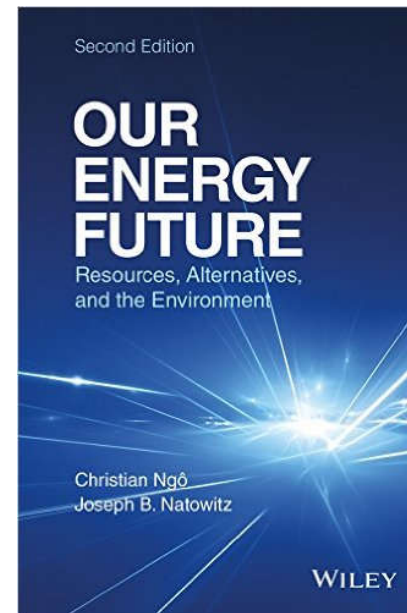
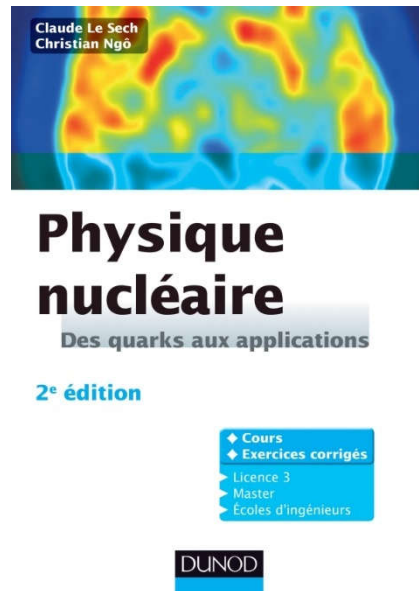
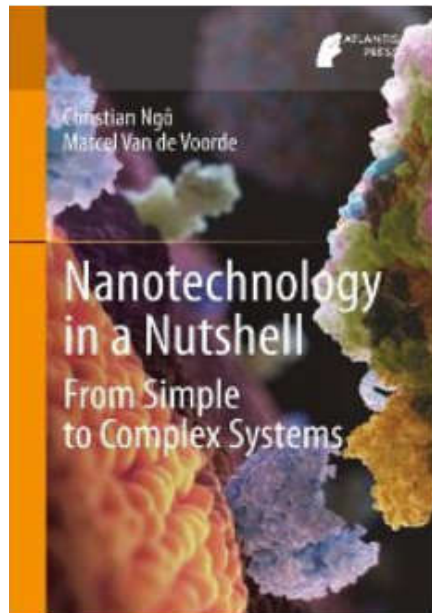
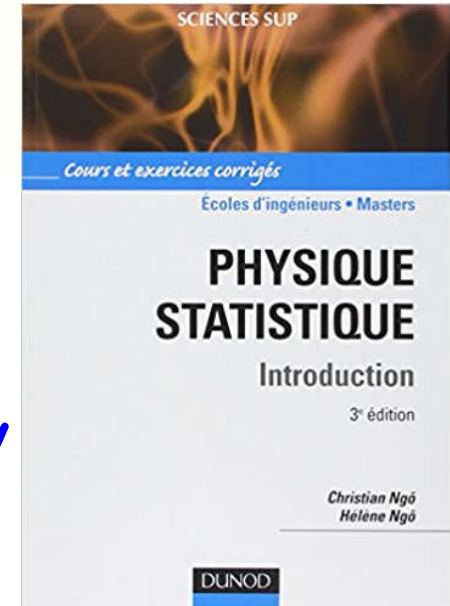
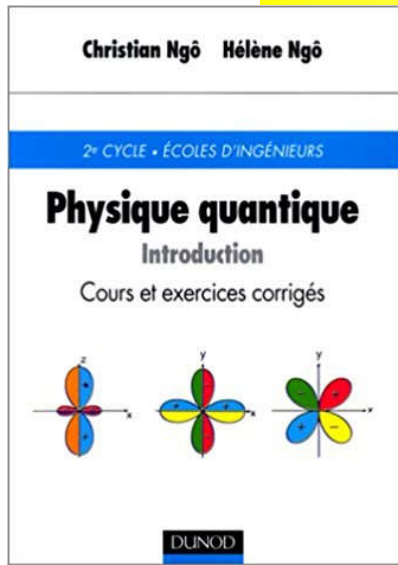
Énergie, entropie, information

Christian Ngô
Edmonium

edmonium@gmail.com

www.edmonium.fr

<http://edmonium.wordpress.com/>



Bibliographie

- ❑ Physique statistique, Introduction,
C.Ngô et H.Ngô, Dunod
- ❑ Physique quantique, Introduction
C.Ngô et H.Ngô, Dunod
- ❑ Thermodynamics,
H.B.Callen, John Wiley & Sons
- ❑ Fundamentals of statistical and thermal physics ,
F.Reif, McGraw-Hill Book Company
- ❑ An introduction to statistical physics,
W.G.V.Rosser, Ellishorwood publishers

Exercice d'entraînement

On fait décrire à une mole de gaz parfait le cycle de Lenoir (figure). L'état initial est le point A_0 où le volume de gaz est $V_0=14$ litres et la pression $P_0=2 \times 10^5$ pascals. Le cycle est constitué de 3 étapes :

- A_0A_1 , détente isobare où le volume passe de V_0 à $2V_0$
- A_1A_2 , compression isotherme pour revenir au volume initial V_0
- A_2A_0 , refroidissement isochore où la pression revient à la pression initiale P_0

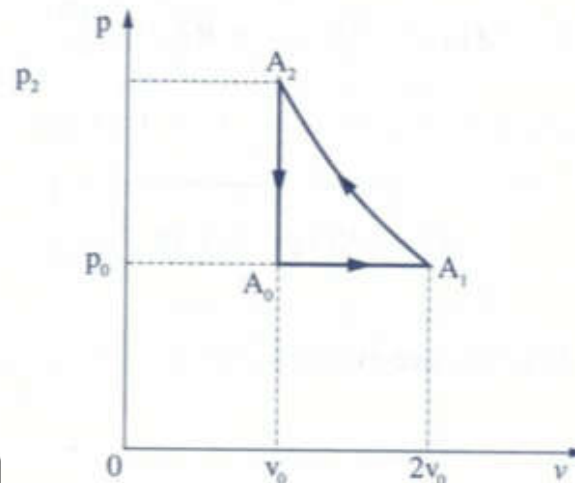
On donne :

L'équation d'état d'un gaz parfait $PV = nRT$ où n est le nombre de moles et $R=8,32 \text{ J.K}^{-1}$

L'énergie interne $U = \frac{3}{2} nRT$

Le travail élémentaire effectué dans une transformation quasistatique :

$$dW = -PdV$$



Exercice d'entraînement

QCM à réponses multiples

Cocher si l'indication donnée est vraie. Ne pas cocher si elle est fausse.

- La température initiale est de 336,5 K
- La température au point A_1 est de 650 K
- La pression $P_2=3/2P_0$
- Le travail W_1 de A_0A_1 est $W_1=-2800$ J
- Le travail du cycle est de 1242 J
- La chaleur échangée au cours du cycle est de -1064 J

On fait décrire à une mole de gaz parfait le cycle de Lenoir (figure). L'état initial est le point A_0 où le volume de gaz est $V_0=14$ litres et la pression $P_0=2 \times 10^5$ pascals. Le cycle est constitué de 3 étapes :

- A_0A_1 , détente isobare où le volume passe de V_0 à $2V_0$
- A_1A_2 , compression isotherme pour revenir au volume initial V_0
- A_2A_0 , refroidissement isochore où la pression revient à la pression initiale P_0

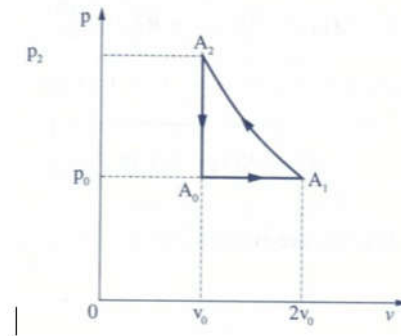
On donne :

L'équation d'état d'un gaz parfait $PV = nRT$ où n est le nombre de moles et $R=8,32 \text{ J.K}^{-1}$

L'énergie interne $U = \frac{3}{2} nRT$

Le travail élémentaire effectué dans une transformation quasistatique :

$$dW = -PdV$$



QCM à réponses multiples

Cocher si l'indication donnée est vraie. Ne pas cocher si elle est fausse.

- La température initiale est de 336,5 K
- La température au point A_1 est de 650 K
- La pression $P_2=3/2P_0$
- Le travail W_1 de A_0A_1 est $W_1=-2800 \text{ J}$
- Le travail du cycle est de 1242 J
- La chaleur échangée au cours du cycle est de -1064 J

$$P_0 = 2 \times 10^5, V_0 = 14 \times 10^{-3} \text{ m}^3, T_0 = \frac{P_0 V_0}{R} = 336,5 \text{ K}$$

$$\text{En } A_1 \quad P_1 = P_0, V_1 = 2V_0, T_1 = \frac{2P_0 V_0}{R} = 2T_0$$

La détente isotherme se fait à $2T_0 = 673 \text{ K}$

$$P_2 = \frac{2RT_0}{V_0} = 2P_0$$

Travail et chaleur échangée :

$$A_0 A_1 \quad W_1 = -P_0(2V_0 - V_0) = -P_0 V_0 = -2800 \text{ J}$$

$$A_1 A_2 \quad \text{compression isotherme } dW = -PdV$$

$$\Rightarrow W_2 = \int_{2V_0}^{V_0} \frac{RT_1}{V} dV = 2RT_0 \ln \frac{2V_0}{V_0} = 2RT_0 \ln 2 = 3880 \text{ J}$$

$$A_2 A_0 \quad \text{Refroidissement isochore } W_3 = 0$$

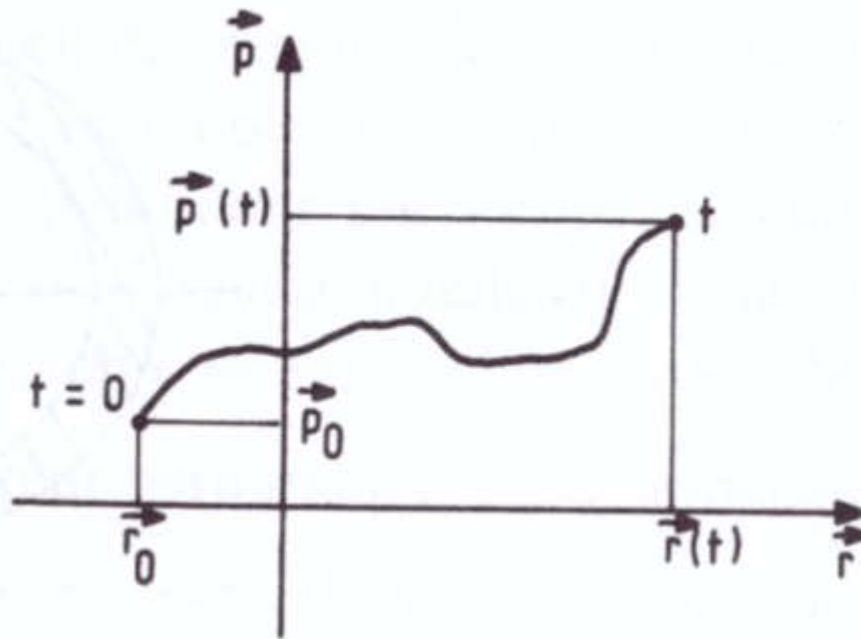
$$W = W_1 + W_2 + W_3 = 1080 \text{ J/mol}$$

U est une fonction d'état et ne dépend pas du chemin suivi. Pour un cycle $\Delta U = 0$

$$\text{Comme } \Delta U = W + Q \Rightarrow Q = -1080 \text{ J}$$

L'espace de phase classique

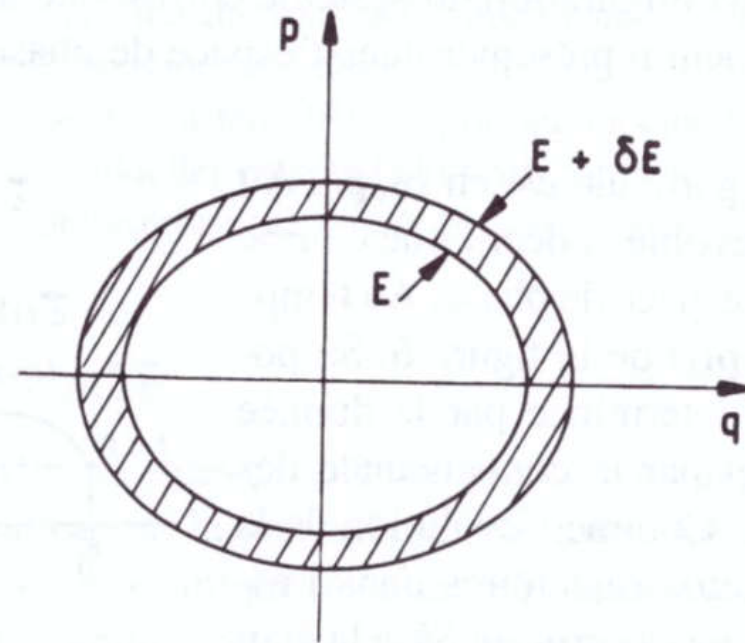
Pour N particules : espace à 6N dimensions



Objectif : il faut être capable de calculer le nombre de micro-états pour une contrainte donnée $\Omega(E)$

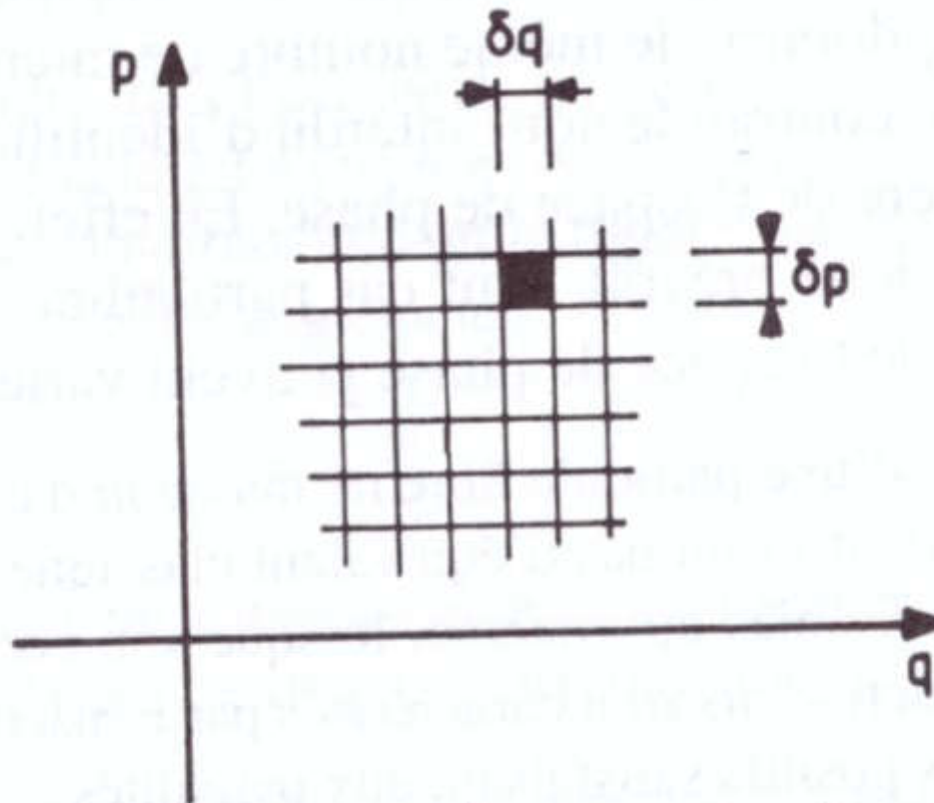
Oscillateur harmonique

$$E + \delta E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Kq^2$$



L'espace de phase classique

Micro-état quantique : un état quantique du système
Micro-état classique : plus difficile à définir



Le nombre de micro-états va dépendre de la taille de la cellule

$$\delta q \times \delta p$$

Subdivision de l'espace de phase en cellules élémentaires $\delta p \delta q$

L'espace de phase classique

Il faut trouver le même nombre de micro-états en classique et en quantique. La mécanique permet de préciser la taille de la cellule $\delta q \delta p$. Il faut prendre :

$$\delta q \times \delta p = h$$

Règle

1. On évalue le volume \mathbb{V} de l'espace de phase accessible au système possédant f degrés de liberté.
2. Le nombre de micro-états est alors égal à :

$$\frac{\mathbb{V}}{h^f}$$

L'espace de phase classique

Lorsque les particules ont un spin on procède de la manière suivante

1. On résout le problème sans tenir compte du spin ce qui donne la formule obtenue précédemment (V/h^f).
2. Pour tenir compte du spin s , on introduit une dégénérescence additionnelle égale $2s+1$ (sauf pour le photon pour lequel on a 2 seulement).
3. Le nombre de micro-états est alors égal à :

$$(2s + 1) \frac{V}{h^f}$$

Information et entropie

\mathcal{I} est l'information manquante ou l'entropie d'information qui est définie de manière générale par :

$$\mathcal{I} = -k_B \sum_{i=1}^N \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i = S$$

Si les configurations sont équiprobables $\mathcal{P}_i = \frac{1}{N}$

Équilibre thermodynamique

Pour un système isolé en équilibre il y a équiprobabilité du nombre de micro-états. L'entropie est maximum et l'information minimum

Si $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états accessibles, l'entropie vaut $S = k_B \ln \Omega(E)$

Comme les micro-états sont équiprobables : $\mathcal{P}_i = \frac{1}{\Omega(E)}$

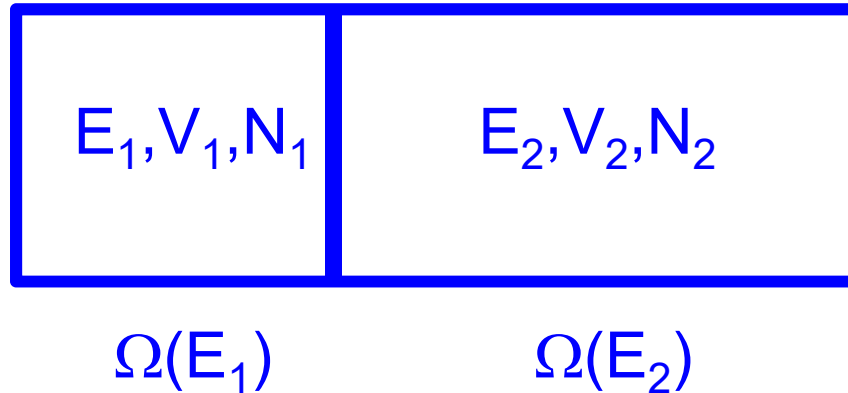
Si l'on part de la définition initiale de S :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega(E)} \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i$$

On a :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega(E)} \frac{1}{\Omega(E)} \ln \left(\frac{1}{\Omega(E)} \right) = -k_B \frac{\Omega(E)}{\Omega(E)} \ln \left(\frac{1}{\Omega(E)} \right) = k_B \ln \Omega(E)$$

Équilibre thermique



La paroi est diatherme, fixe et imperméable aux particules

$$E_0 = E_1 + E_2$$

Pour une partition particulière (E_1, E_2)

$$\Omega(E_0, E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)$$

Équilibre thermique

E_1 peut en principe varier de 0 à E_0

$$\Omega_T(E_0) = \sum_{E_1} \Omega(E_0, E_1)$$

Probabilité $P(E_1)$ pour que le sous-système 1 ait une énergie E_1

$$P(E_1) = \frac{\Omega(E_0, E_1)}{\Omega_T(E_0)}$$

Chercher le maximum de $\Omega_T(E_0)$ est équivalent à chercher le maximum de l'entropie

$$S(E_0, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_0 - E_1)$$

Équilibre thermique

En effet on a :

$$\ln \Omega(E_0, E_1) = \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E_0 - E_1)$$

en multipliant par k_B

$$S(E_0, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_0 - E_1)$$

L'extremum de $S(E_0, E_1)$ est donné par :

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0$$

$$\text{car } \frac{dE_2}{dE_1} = -1 \quad \text{car } E_1 + E_2 = E_0$$

Équilibre thermique

A l'équilibre thermique on a :

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS}{dE_2}$$

La température absolue est définie comme :

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

L'équilibre thermique correspond à :

$$T_1 = T_2 \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$$

On utilise souvent $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et $\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V,N}$

Équilibre thermique

On peut montrer que la chaleur passe du corps chaud vers le corps froid et non l'inverse

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0$$

Comme $\frac{dE_1}{dt} = -\frac{dE_2}{dt}$ car $E_0 = E_1 + E_2$

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0$$

Si $T_2 > T_1$ alors $\frac{dE_1}{dt} > 0$. la chaleur passe du système le plus chaud vers le système le plus froid.

Autres équilibres

Si la paroi est diatherme et mobile sans frottement il peut y avoir échange de chaleur et de travail. En procédant de façon analogue on obtient pour les conditions d'équilibre

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

$$T_1 = T_2 \quad \text{et} \quad P_1 = P_2$$

Comme $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$ on a $P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}$

Rappel mathématique

On définit le jacobien $\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{vmatrix}$ On a $\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$

On a $\frac{\partial y}{\partial x} = 0$ et $\frac{\partial y}{\partial y} = 1$

$$P = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial(S, E)}{\partial(V, E)} \frac{\partial(E, V)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(S, E)}{\partial(E, V)} \frac{\partial(E, V)}{\partial(S, V)} =$$

$$- \frac{\partial(S, E)}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(E, S)}{\partial(V, S)} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

comme on avait $dE = TdS - PdV$ on voit que cette formule est cohérente

Autres équilibres

Si la paroi est diatherme, mobile sans frottement et perméable aux particules, il peut y avoir échange de chaleur, de travail et de particules. Les conditions d'équilibre sont :

$$T_1 = T_2 \quad P_1 = P_2 \quad \text{et} \quad \mu_1 = \mu_2$$

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



Les ensembles de la physique statistique

Au lieu de suivre l'évolution dans le temps d'un système, on considère, en physique statistique, un ensemble de systèmes à un instant donné.

L'ensemble est construit de manière à ce que la probabilité d'obtenir l'un d'entre eux dans un micro-état particulier est la même quel que soit le micro-état considéré

Pour le système réel, la probabilité qu'il soit dans un micro-état particulier est $\frac{1}{\Omega(E)}$ où $\Omega(E)$ est le nombre total de micro-états accessibles au système.

Pour un ensemble de N systèmes, il y en a $\frac{N}{\Omega(E)}$ qui sont dans un micro-état particulier

Les ensembles de la physique statistique

On utilise différents ensembles en physique statistique :

- Ensemble microcanonique
- Ensemble canonique
- Ensemble grand canonique

Aucun n'est plus rigoureux que l'autre. Ils ont été introduits pour permettre de traiter plus simplement certaines contraintes extérieures.

La situation est en cela semblable aux fonctions d'état de la thermodynamique (énergie interne, enthalpie, énergie libre, et enthalpie libre) qui sont équivalentes mais utilisées dans les situations où elles permettent de traiter plus simplement les problèmes.

L'ensemble microcanonique

L'ensemble microcanonique s'utilise lorsque l'énergie du système est fixée et qu'il est isolé du monde extérieur.

L'énergie d'un système isolé est définie à δE près pour deux raisons :

- Incertitude expérimentale
- Incertitude de nature quantique

Les micro-états qui sont accessibles au système sont ceux pour lesquels :

$$E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E \quad \text{avec } \delta E \ll E_0$$

L'ensemble microcanonique

Si Ω est le nombre de micro-états accessibles à un système dont l'énergie est comprise entre E et δE .
L'entropie est donnée par :

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$S = - \sum_{i=1}^{\Omega} \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i \quad \text{et} \quad \mathcal{P}_i = \frac{1}{\Omega}$$

L'ensemble microcanonique est difficile à utiliser dans la pratique car il faut traiter une contrainte qui est une inégalité : $E_0 < E < E_0 + \delta E$

L'ensemble Canonique

L'ensemble canonique s'utilise le système étudié est en équilibre thermique avec un thermostat à la température T .

On étudie un système \mathcal{S} couplé à un thermostat \mathcal{T} .
L'ensemble $\mathcal{S}+\mathcal{T}$ est isolé et en équilibre statistique.
L'énergie totale est E_0 . Soit un micro-état j particulier de \mathcal{S} d'énergie E_r (le niveau E_r peut être dégénéré et $\{j\}$ sera l'ensemble des micro-états d'énergie E_r)

On a : $E_0 = E_{\mathcal{T}} + E_r$

La probabilité que \mathcal{S} soit dans le microétat $r \{j\}$ est :

$$\mathcal{P}_{r\{j\}} = \frac{1 \times \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r)}{\Omega_{\mathcal{T}}}$$

L'ensemble Canonique

$\Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r)$ est le nombre de micro-états accessibles par \mathcal{T} dont l'énergie est $E_0 - E_r$. $\Omega_{\mathbb{T}}$ est le nombre total de micro-états du système $\mathcal{S} + \mathcal{T}$. C'est une constante.

$$\mathcal{P}_{r\{j\}} = \frac{1 \times \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r)}{\Omega_{\mathbb{T}}}$$

La distribution de probabilité est normalisée :

$$\sum_r \sum_{\{j\}} \mathcal{P}_{r\{j\}} = 1. \text{ Comme le thermostat a un nombre de}$$

degrés de libertés beaucoup plus grands que \mathcal{S} , $E_r \ll E_{\mathcal{T}}$
on peut faire un développement limité :

$$\ln \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r) = \ln \Omega_{\mathcal{T}}(E_0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_{\mathcal{T}}}{\partial E} \right)_{E=E_0} + \dots$$

L'ensemble Canonique

Comme $\left(\frac{\partial \ln \Omega_T}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{k_B} T = \beta$ on a :

$$\ln \Omega_T (E_0 - E_r) = \ln \Omega_T (E_0) - \beta E_r \text{ ou}$$

$$\Omega_T (E_0 - E_r) = \Omega_T (E_0) \exp(-\beta E_r)$$

Ce qui signifie que :

$\mathcal{P}_{r\{j\}} = \mathcal{C} \exp(-\beta E_r)$. On détermine la constante

par la condition de normalisation :

$$\frac{1}{\mathcal{C}} = \sum_r \sum_{\{j\}} \exp(-\beta E_r) = \mathcal{Z}$$

\mathcal{Z} est la **fonction de partition** du système

L'ensemble Canonique

$$\mathcal{Z} = \sum_r \sum_{\{j\}} \exp(-\beta E_r)$$

et

$$\mathcal{P}_{r\{j\}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(-\beta E_r)$$

$\exp(-\beta E_r)$ est le **facteur de Boltzmann**

La distribution $\mathcal{P}_{r\{j\}}$ est la **distribution de Gibbs**

Pour des niveaux d'énergie continus, si $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états compris entre E et $E + \delta E$ on a :

$$\mathcal{P}(E) = \frac{\Omega(E)}{\mathcal{Z}} \exp(-\beta E)$$

Les multiplicateurs de Lagrange

Expliqué avec 3 variables et une contrainte

Cas général : H.Ngô et C.Ngô, Physique statistique

Problème : chercher l'extremum de $f(x_1, x_2, x_3)$ sachant que x_1, x_2, x_3 sont des variables indépendantes. Il faut :

$$df = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial x_1} = \frac{\partial f}{\partial x_2} = \frac{\partial f}{\partial x_3} = 0$$

Si maintenant il y a une contrainte :

$$g(x_1, x_2, x_3) = 0 \quad \text{soit} \quad dg = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial g}{\partial x_i} dx_i = 0$$

On passe de 3 variables à 2 variables indépendantes

Il faut éliminer une variable et résoudre en fonction des 2 autres

C'est en général compliqué.

Les multiplicateurs de Lagrange

Méthode des multiplicateurs de Lagrange

On considère la fonction :

$\mathcal{F} = f + \lambda g$ où λ est une constante appelée **multiplicateur de Lagrange**

\mathcal{F} est extremum si :

$$d\mathcal{F} = df + \lambda dg = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) dx_i = 0$$

comme les 3 variables ne sont plus indépendantes on ne peut pas annuler chaque terme dx_i . Par contre on peut choisir λ tel que :

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_1} = 0. \text{ Dans ce cas il ne reste plus que 2 termes } dx_i$$

qui peuvent être choisis indépendants et l'on a :

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial x_3} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_3} = 0$$

Les multiplicateurs de Lagrange

Comment procéder ?

On recherche l'extremum de \mathcal{F} comme si les différentielles dx_i étaient indépendantes. Soit :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0 \text{ pour } i = 1, 2, 3$$

On obtient alors un ou plusieurs extrema dépendant de λ

Le paramètre λ est déterminé en utilisant la contrainte :

$$g(x_1, x_2, x_3) = 0$$

L'ensemble Canonique

On peut de manière analogue obtenir la distribution canonique pour un système dont l'énergie moyenne est fixée. On va prendre un autre chemin plus proche de la théorie de l'information.

A l'équilibre l'entropie du système

$$S = -k_B \sum_{i \in \mathcal{M}} \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i \text{ est maximum}$$

\mathcal{M} est l'ensemble de tous les micro-états accessibles au système. Les probabilités \mathcal{P}_i doivent satisfaire à :

$$\sum_{i \in \mathcal{M}} \mathcal{P}_i = 1 \quad \Rightarrow \text{méthode des multiplicateurs de Lagange}$$

L'ensemble Canonique

On cherche le maximum de :

$$\mathcal{F} = S - \lambda_1 \left(\sum_{i \in \mathcal{M}} \mathcal{P}_i - 1 \right). \text{ Par commodité on pose } \lambda_1 = \lambda k_B$$

On doit minimiser :

$$\mathcal{F} = -k_B \sum_{i \in \mathcal{M}} (\mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i + \lambda \mathcal{P}_i) + \lambda$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\mathcal{P})_i}{\partial \mathcal{P}_i} = 0 \quad \forall i \quad \Rightarrow \quad -(\ln \mathcal{P}_i + 1 + \lambda) = 0$$

ou $\mathcal{P}_i = \exp(-1 - \lambda)$ on détermine λ par la condition de normalisation :

$$\sum_{i \in \mathcal{M}} \mathcal{P}_i = \sum_{i \in \mathcal{M}} \exp(-1 - \lambda) = \exp(-1 - \lambda) \sum_{i \in \mathcal{M}} 1 = 1$$

$$\text{Or } \sum_{i \in \mathcal{M}} 1 = \Omega(E) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{P}_i = \frac{1}{\Omega(E)}$$

La distribution de Maxwell

Gaz parfait classique à la température T . Si l'on considère un atome, le thermostat est constitué par les autres molécules.

$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ La probabilité pour que l'atome ait une énergie cinétique

E est proportionnelle à $g(E) \exp(-\beta E)$ où $g(E)$ du niveau d'énergie E C'est en fait le nombre de micro-états classiques contenus dans le volume élémentaire $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ situé au voisinage de (\mathbf{r}, \mathbf{p}) de l'espace de phase.

Le nombre de micro-états est donné par ce volume divisé par h^3

$$g(E) = dN(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

La probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ d'observer un atome dans $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ vaut :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)$$

La distribution de Maxwell

La fonction de partition est égale à :

$$\mathcal{Z} = \int_{\mathcal{D}} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) \text{ le domaine d'intégration est } \mathcal{D} \text{ est le volume } V$$

contenant le gaz et tout l'espace des impulsions. Soit :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) \iiint_V d\mathbf{r} = \frac{V}{h^3} \iiint \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right) d\mathbf{p}$$

$$\mathcal{Z} = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_y^2}{2m}\right) dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_z^2}{2m}\right) dp_z$$

$$\mathcal{Z} = \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{y^2}{2m}\right) dy \right]^3 \quad y \text{ est une variable muette}$$

$$\text{Comme } \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{y^2}{2m}\right) dy = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \text{ on obtient : } \mathcal{Z} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

La distribution de Maxwell

On a donc : $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{1}{V (2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k_B T}\right) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$

La probabilité $\mathcal{P}(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$ pour qu'un atome ait une impulsion comprise entre \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ vaut :

$$\mathcal{P}(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \iiint_V d\mathbf{r} \mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k_B T}\right) d\mathbf{p}$$

On obtient la distribution de Maxwell $\mathcal{P}(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$ en utilisant $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$:

$$\mathcal{P}(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m \mathbf{v}^2}{k_B T}\right)$$

Théorème d'équipartition de l'énergie

Attention ! Ce théorème ne s'applique que si l'énergie totale est composée de termes quadratiques

L'énergie d'une particule libre est :

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

La probabilité pour que p_x soit compris

entre p_x et $p_x + dp_x$ est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right)$. Donc :

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x} = \frac{1}{2} k_B T$$

Théorème d'équipartition de l'énergie

Ce serait idem pour les autres directions :

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Si on avait une énergie potentielle quadratique (oscillateur harmonique) :

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} Kx^2 + \frac{1}{2} Ky^2 + \frac{1}{2} Kz^2 \text{ on obtiendrait :}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} Kx^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} Ky^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} Kz^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Un gaz parfait contenant N atomes a une énergie moyenne $\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$

Un oscillateur harmonique à 3 dimensions a 6 degrés de liberté. On a donc

$$\langle E \rangle = 3 k_B T$$

Intégrales souvent utilisées

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n \exp(-\alpha x^2) dx \quad \text{et} \quad J_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-\alpha x^2) dx$$

$$\text{Soit } J_0^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha y^2) dy = \iint \exp(-\alpha(x^2 + y^2)) dx dy$$

$$= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} r \exp(-\alpha r^2) dr = \frac{\pi}{\alpha} \quad \text{donc } J_0 = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

$J_{2n+1} = 0$ car la fonction est impaire. De plus $J_{2n} = 2I_{2n}$

On évalue I_n par récurrence :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\infty} x^n \exp(-\alpha x^2) dx = \int_0^{\infty} x^n \frac{\partial}{\partial \alpha} \exp(-\alpha x^2) dx = - \int_0^{\infty} x^{n+2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \exp(-\alpha x^2) dx = -I_{n+2}$$

d'où $I_{n+2} = -I_n$ Quelques valeurs particulières :

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, I_2 = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, I_4 = \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{et} \quad I_1 = \frac{1}{2\alpha}, I_3 = \frac{1}{2\alpha^2}, I_5 = \frac{1}{\alpha^3}$$

L'ensemble grand Canonique

L'ensemble grand canonique permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un réservoir de chaleur et de particules.

La fonction de partition grand canonique est définie par :

$$\Xi = \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} \exp(\beta(\mu N - E_{N,r})) = \sum_N \exp(\beta\mu N) \mathcal{Z}(N)$$

et la probabilité d'occuper un micro-état est :

$$\mathcal{P}_{N,r,\{j\}} = \frac{1}{\Xi} \exp(\beta(\mu N - E_{N,r}))$$

On peut calculer, mais c'est compliqué, l'entropie avec l'ensemble grand canonique ainsi que l'énergie :

$$S = \left(\frac{\partial k_B T \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu} \quad \text{et} \quad E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu} + k_B T \mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Gaz de Fermi et gas de Bose

En utilisant l'ensemble grand canonique on peut calculer le nombre moyen de fermions ou de bosons $\langle n_i \rangle$. Utile pour les études en semi-conducteurs

Distribution de
Fermi-Dirac

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

Distribution de
Bose-Einstein

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

ε_i est l'énergie à une particule du gaz de fermions

n_i le nombre de particule dans le micro-état i correspondant à ε_i 吳

Gaz de Fermi et gas de Bose

Formules utiles pour la physique des semi-conducteurs
(pas simples à démontrer cf C.Ngô et H.Ngô physique des semi-conducteurs)

Équation d'état d'un gaz de Fermi

$$PV = \frac{2}{3} E \qquad S = \frac{5}{3} \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T}$$

Équation d'état d'un gaz de Fermi complètement dégénéré ($T=0$)

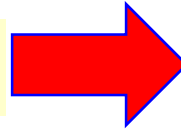
$$E = \frac{3}{5} \varepsilon_F N \qquad P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} \varepsilon_F \frac{N}{V}$$

$$\mu(T = 0) = \varepsilon_F$$

ε_F est l'énergie de Fermi du gaz

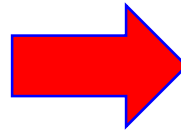
Les ensembles de la physique statistique

Ensemble microcanonique



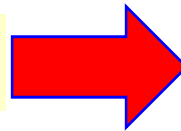
E fixé

Ensemble canonique



T ou $\langle E \rangle$ fixés

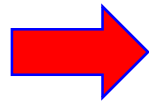
Ensemble grand canonique



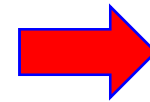
T et N fixés

Les particules

Fermions

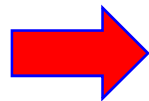


Spin demi-entier

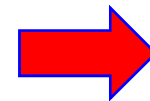


Statistique de
Fermi-Dirac

Bosons



Spin entier



Statistique de
Bose-Einstein

La marche au hasard

On considère une marche au hasard markovienne à une dimension. A chaque étape le système se déplace d'une longueur ℓ avec une probabilité p d'aller à droite et q d'aller à gauche. On a $p + q = 1$. Initialement le système est en $x=0$. Après N pas on veut savoir la probabilité pour que le système soit à une distance $x = m\ell$ où m est un entier.

On a : $-N \leq m \leq +N$

L'objectif est de calculer $\mathcal{P}(m)$

Soit n le nombre de pas à droite et n' à gauche.

On a $n + n' = N$ et $m = n - n' = 2n - N$

La marche au hasard

La probabilité d'avoir une séquence particulière n pas à droite et n' pas à gauche est analogue à tirer n boules parmi N boules identiques. Le résultat est :

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \frac{N!}{n!n'!}. \text{ Cela représente en fait le}$$

nombre de micro-états pour le couple (n, n')

La probabilité pour faire n pas à droite est :

$$\mathcal{P}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = C_N^n p^n q^{N-n} \text{ est normalisée :}$$

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

Distribution binomiale

On a utilisé le développement du binôme :

$$(a + b)^N = \sum_{n=0}^N C_N^n a^n b^{N-n}$$

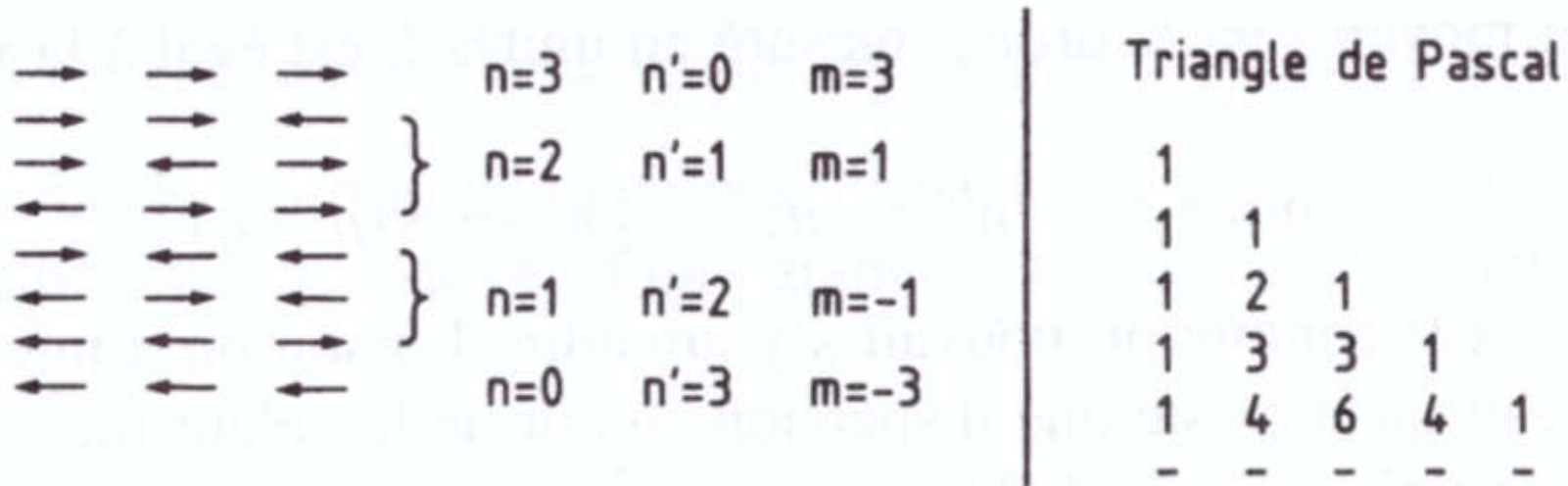
$\Rightarrow \mathcal{P}(n)$ est la **distribution binomiale**

Comme $m = 2n - N \Rightarrow n = \frac{N + m}{2}$ ce qui donne :

$$\mathcal{P}(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}}$$

Distribution binomiale

Triangle de Pascal



La marche au hasard

Valeur moyenne $\langle n \rangle$ et variance $\sigma_n = \left\langle (n - \langle n \rangle)^2 \right\rangle$

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n \mathcal{P}(n) = \sum_{n=0}^N C_N^n n p^n q^{N-n}$$

On utilise l'astuce suivante dans laquelle on suppose que p et q sont 2 variables indépendantes et continues. Dans ce cas on a :

$$np^n = p \frac{\partial}{\partial p} p^n$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N C_N^n np^n q^{N-n} &= \sum_{n=0}^N C_N^n \left(p \frac{\partial}{\partial p} p^n \right) q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N C_N^n p^n q^{N-n} \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} \quad \text{valable } \forall p, q \text{ donc lorsque } p+q=1 \end{aligned}$$

Donc $\langle n \rangle = Np$ comme $n+n'=N$, $\langle n \rangle + \langle n' \rangle = N$

$$\Rightarrow \langle n' \rangle = N - Np = Nq \text{ et } \langle m \rangle = \langle n - n' \rangle = \langle n \rangle - \langle n' \rangle = N(p - q)$$

La marche au hasard

La variance $\sigma_n^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 - 2n\langle n \rangle + \langle n \rangle^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$

$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=0}^N n^2 \mathcal{P}(n) = \sum_{n=0}^N C_N^n n^2 p^n q^{N-n}$$

$$n^2 p^n = n \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) p^n = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 p^n$$

$$\sum_{n=0}^N C_N^n n^2 p^n q^{N-n} = \sum_{n=0}^N C_N^n \left(p \frac{\partial}{\partial p} p^n \right)^2 q^{N-n} = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \sum_{n=0}^N C_N^n p^n q^{N-n}$$

$$= \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right)^2 (p+q)^N = \left(p \frac{\partial}{\partial p} \right) pN (p+q)^{N-1}$$

$$= p \left(N(p+q)^{N-1} + pN(N-1)(p+q)^{N-2} \right)$$

$$\langle n^2 \rangle = (Np)^2 + Npq = \langle n \rangle^2 - Npq \Rightarrow \sigma_n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq$$

La marche au hasard

Comme $m = n - n' = 2n - N \Rightarrow \langle m \rangle = 2\langle n \rangle - N = 2Np - N = N(p - q)$

$m^2 = 4n^2 - 4nN + N^2 \Rightarrow \langle m^2 \rangle = 4\langle n^2 \rangle - 4\langle n \rangle N + N^2$

$\sigma_m^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = 4\langle n^2 \rangle - 4\langle n \rangle N + N^2 - 4\langle n \rangle^2 + 4\langle n \rangle N - N^2$

$\sigma_m^2 = 4\left[\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2\right] = 4Npq$

L'écart type vaut : $\sigma_m = 2\sqrt{Npq}$

