II) Entropie de Boltzmann, ensemble microcanonique

1°) Grandeurs intensives et extensives

2°) Observables comme sommes de variables aléatoires

3°) Macro état et micro état

4°) Dénombrement de micro états (exemples)

5°) Dénombrement de micro états (généralisation)

Le nombre de micro-états satisfaisant à une contrainte macroscopique donnée est extrêmement grand, son logarithme est extensif.

6°) Hypothèse du chaos moléculaire. Ensemble statistique

7°) Entropie de Boltzmann, équivalence avec le second principe.

8°) Entropie statistique.

9°) Ensemble ou distribution microcanonique.

c) Exemples

9°) Utilisation des multiplicateurs de Lagrange dans l'ensemble microcanonique.

10°) Utilisation du Viriel dans le calcul de la pression.

II) Entropie de Boltzmann, ensemble

microcanonique

1°) Grandeurs intensives et extensives

On manipule en thermodynamique, deux types de grandeurs de nature très différentes :

Les grandeurs intensives ont une signification d'ordre 'qualitatif'

Les grandeurs extensives font référence à une quantité de quelque chose

Dans tous les cas ces grandeurs ont une signification précise, qualitatif n'est pas ici 'péjoratif'.

Pour un système (A) suffisamment grand pour que les effets de bords (parois etc...) ne jouent qu'un rôle négligeable, on peut facilement concevoir mentalement un système (B) deux fois plus grand qui a les mêmes propriétés qualitatives : il suffit de réunir deux systèmes (A)

Une grandeur intensive est la même pour B que pour A

Une grandeur extensive est pour B deux fois plus grande que pour A

Les grandeurs extensives sont additives, les grandeurs intensives ne le sont pas.

Exemple: Volume, nombre de particules, énergie, quantité de mouvement sont extensives

Pression, température, vitesse, sont intensives.

Contre exemple: si un système est trop petit, l'énergie d'interaction avec les parois n'est pas négligeable. Cette énergie n'est pas nécessairement doublée pour un système deux fois plus grand

Le rapport surface/volume diminue comme $1/L$ avec les dimensions linéaires (L) du système.

Contre exemple: La présence de forces à longue portée (dans un sens à définir précisément) peut aussi rendre l'énergie non extensive. Ce genre de problème est exclu des discussions ci dessous.

2°) Observables comme sommes de variables

aléatoires

Toute grandeur extensive peut être envisagée comme somme de contributions indépendantes de différentes parties du système. Pour une mesure instantanée, on s'attend donc à un résultat distribué suivant une gaussienne de largeur $\propto \sqrt{N}$

Les grandeurs intensives peuvent être interprétées comme des grandeurs extensives par particule, par unité de masse ou de

volume ..., on s'attend donc à des gaussiennes de largeur $\propto 1/\sqrt{N}$

En tout état de cause, le théorème central limite joue ici un rôle déterminant.

Remarque: une grandeur extensive conservée lors de l'évolution n'est pas une v.a., sa valeur est en principe totalement déterminée par les conditions initiales.

3°) Macro état et micro état

La terminologie ci dessus est difficile à assimiler, et recouvre une difficulté essentielle à la compréhension de la mécanique statistique. Il faut être très exigeant sur la compréhension qu'on en a acquise.

a) Degrés de liberté

A l'échelle la plus petite envisagée¹ pour un système physique, la description exacte du système implique la donnée de la valeur d'un certain nombre (très grand) de grandeurs. Ce sont les degrés de liberté du système. Leur choix n'est pas univoque², mais leur nombre est parfaitement déterminé.

En mécanique quantique, cette notion doit être envisagée sous un angle un peu différent³; ceci ne change pas réellement la notion de micro-état.

b) Micro état

Un micro état est une situation identifiable de façon univoque par la donnée de la valeur des degrés de liberté du système.

En mécanique quantique, la notion de degré de liberté doit être substituée à celle de base dans l'espace des états. Un micro état est un vecteur d'état unique (à une phase près)

c) Macro état

Un macro état est une notion beaucoup plus floue, qui dépend du contexte dans lequel on l'emploie.

Souvent un macro état représente la possibilité pour le système d'être dans un micro état parmi une certaine famille de micro état partagent certaines propriétés observables expérimentalement.

¹La modélisation d'un système peut se faire avec une précision plus ou moins grande. Par exemple, sauf en astrophysique les atomes sont supposés être 'figés' dans la table périodique. On néglige donc en général les degrés de liberté liés aux nucléons.

²Par exemple, en mécanique analytique, on peut faire des changements de coordonnées 'canoniques'. Même si les changements faits ne sont pas canoniques, les nouvelles variables doivent permettre de connaître la valeur des anciennes; et vice versa

³Les différents degrés de liberté pouvant ne pas commuter, il est hors de question de donner simultanément leurs valeurs instantanées

d)état

Evidemment le terme 'd'état' doit être manipulée avec précaution, car sa signification dépend fortement du contexte.

e)Exemples-Difficultés

Un niveau d'énergie n'est pas un micro état si il est dégénéré : il contient plusieurs micro-états

Pour déterminer UN micro état d'un ensemble de particules indépendantes, il faut donner le micro-état de chacune d'elles.

Si les particules sont indiscernables, et chacune dans un micro état donné ; le micro état obtenu en permuttant le micro-état de deux particules ne doit pas être considéré comme un micro-état distinct.

Il faut donc regrouper ensemble tous les micro-états qui se déduisent les uns des autres par permutations des particules. Chaque ensemble ainsi constitué **constitue un unique micro état.**

Soient N particules discernables de spin 1/2 (Par exemple les noyaux des atomes d'un solide cristallin)

Au fond des choses, ces atomes sont indiscernables, mais les sites qu'ils occupent sont discernables. Les degrés de libertés envisagés sont les valeurs des $\{s_{zi}\}$ sur chacun des sites i

La donnée de S_z total constitue un macro état : divers micro états conduisent au même S_z

S_z peut prendre les valeurs $-N/2, \dots, N/2$. La donnée de $\{P_{S_z}\}$ pour chacun des S_z , consitue aussi un macro-état. Il est de nature totalement différente du précédent.

RESUME: la notion micro-état **doit** être identifiée de manière très claire, celle de macro-état est plus floue car elee dépend du contexte envisagé.

Les difficultés avec les micro-état se présentent **uniquement** avec les problèmes d'indiscernabilité des particules.

4°)Dénombrement de micro états (exemples)

Nous allons voir sur quelques exemples que le nombre de micro-états satisfaisant à une contrainte macroscopique donnée est extrêmement grand : **son logarithme est extensif.**

L'approximation ou $\text{Log}W =$ son terme extensif, est toujours valable à la limite thermodynamique, mais conduit à des paradoxes si on regarde les choses sous un angle mal adapté.

Ensemble de spins 1/2

Soient nos N spins $1/2$ discernables.

Quel est le nombre de microétats correspondant à S_z donné

Il faut N_+ avec $+1/2$ et $N_- = N - N_+$ vers le bas,
avec $2S_z = N_+ - N_- = 2N_+ - N$

Il y a $C_N^{N_+} = \frac{N!}{N_+! N_-!}$ micro états satisfaisants.

Soient : $W = \frac{N^N e^{-N}}{N_+^{N_+} e^{-N_+} N_-^{N_-} e^{-N_-}} = \left(\left(\frac{N_+}{N} \right)^{N_+} \left(\frac{N_-}{N} \right)^{N_-} \right)^{-N}$

En notant $p_{\pm} = \left(\frac{N_{\pm}}{N} \right)$ qui sont **intensifs**, on conclue que

$\Omega = (p_+^{p_+} p_-^{p_-})^{-N}$ dont le logarithme est extensif.

Ceci signifie que $\Omega = k^N$ avec $k \geq 1$. Ce nombre est donc astronomiquement grand (typ: $k=2$, $\Omega \sim 2^{10^{23}} \sim 10^{3 \cdot 10^{22}}$)

PARADOXE:

Assez bizarrement si on fait $S_z = 0$, on trouve $\Omega = 2^N$; alors que le nombre total de micro états est 2^N . Ou sont passés les états ou $S_z/N = 0.5$ (par exemple).

Le résultat signifie simplement qu'il y a beaucoup plus de micro-états avec $S_z = 0$ que pour n'importe qu'elle autre valeur de S_z/N .

Les termes suivants de Stirling permettraient de préciser cette affirmation. On peut le faire également avec le théorème central limite:

Si $s_{z_i} = \pm 1/2$ avec des probabilités égales, S_z est la somme de N variables aléatoires $= \pm 1/2$ de moyennes nulle et de variance² $1/4$. Il est donc distribué selon :

$$\rho(S_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N/4}} \exp\left(-\frac{S_z^2}{2N/4}\right)$$

La probabilité de $S_z/N \neq 0$ tend rapidement vers zéro lorsque N augmente : l'immense majorité des micro-états ont $S_z/N = 0$.

Entropie d'un gaz de particules

On considère ici des particules ponctuelles. Chaque particule possède trois degrés de liberté de position (r_{xi}, r_{yi}, r_{zi}) et de translation (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})⁴

En l'absence d'interaction entre particules et avec l'extérieur les $\{r_{\alpha i}\}$ ne jouent aucun rôle dans l'énergie et On s'intéresse à $N(E)$, le nombre d'états d'énergie inférieure

à E :
$$\sum_1 p_{\alpha i}^2 < 2mE$$

⁴La terminologie sur ce point ne semble pas bien déterminée sur ce point précis. Suivant les auteurs le couple (r_{xi}, p_{xi}) constitue **un** degré de liberté ou bien **deux**. Ce point précis n'a aucun impact sur la discussion de ce paragraphe.

On peut montrer⁵ que $N(E)$ est proportionnel au volume Γ de la région de l'espace des $\{r_{\alpha i}, p_{\alpha i}\}$ considéré : il s'agit ici d'une sphère de rayon $\sqrt{2mE}$ dans l'espace à $3N$ dimensions.

$\sum_I p_{\alpha i}^2 < 2mE$ * un volume V^N dans l'espace à $3N$ dimensions des $\{r_{\alpha i}\}$.

Soit $\Gamma = V^N \Gamma_{3N} (2mE)^{3N/2}$ ou Γ_{3N} est le volume d'une sphère de rayon 1 dans l'espace à $3N$ dimensions.

On montre (Cf TD) que Γ_d est de la forme $\frac{k^{d/2}}{(d/2)!}$ pour d grand.

et donc: $\Gamma \sim V^N (4mkE/3N)^{3N/2}$

Tel quel ce résultat ne peut pas convenir car son logarithme n'est pas extensif ($N \log V$ est plus que extensif). Pour les raisons déjà exposées précédemment, il faut pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules, diviser le résultat par $N!$, soit:

$N(E) \sim (V/N)^N (E/N)^{3N/2} k^N$ ou k est une grandeur sans intérêt⁶ liée à k , e etc...

Dans ce cadre, il est clair que $\log(N(E))$ a comme principal terme le terme extensif:

$$\log(N(E)) = N \log\left(\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2}\right)$$

Dans cette expression, nous nous sommes attachés à faire apparaître N * une fonction intensive des deux paramètres intensifs clefs : V/N (densité en particule/m³), et E/N énergie par particule.

DIFFICULTE:

Soit un système (A) pour lequel :

$$\log(N(E)) = N \log\left(\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2}\right)$$

On s'attend à deux résultats apparemment contradictoires concernant (B) = deux systèmes (A) $A_1 + A_2$

(a) Si E_1 et E_2 sont fixées à $E_1/N_1 < e$ et $E_2/N_2 < e$
On s'attend à ce que $N_B = N_{A1} * N_{A2}$
Alors N est strictement extensif.

(b) Si E_1 et E_2 sont fixées uniquement à $(E_1 + E_2)/(N_1 + N_2) < e$
On doit alors avoir **plus d'états que $N_{A1} * N_{A2}$**

Cependant la formule

$$\log(N(E)) = N \log\left(\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2}\right)$$

ne fait pas apparaître de différence

⁵Voir chapitre ???

⁶On donnera la valeur de k ultérieurement. Elle intervient en thermochimie lorsque la dissociation de molécules peut faire varier le nombre de degrés de libertés translationels. (Cf Sakur-Tetrode)

La solution de ce paradoxe est dans le fait que si A_1 et A_2 sont déjà grands, les états de **(b)** ou $E_1/N_1 > e$ ou bien $E_2/N_2 > e$ sont extrêmement peu nombreux comparativement à $N_{A1} * N_{A2}$. Ils ne donnent pas de changement significatif à N_B

Nous avons vu sur deux exemples que le nombre de micro-états satisfaisant à une contrainte macroscopique donnée est extrêmement grand, son logarithme est extensif.

Les contraintes envisagées étaient respectivement S_z donné, puis énergie $< E$ donné.

On aura également perçu l'importance d'introduire $1/N!$ pour tenir compte de l'indiscernabilité des particules. Sans cela le résultat ne serait pas extensif.

5°) Dénombrement de micro états (généralisation)

Soit un système A (N degrés de libertés) soumis à une contrainte macroscopique donnée⁷ : $G = G^\circ$.

La quantité G envisagée est extensive, on écrira plutôt $G/N = g^\circ$ ou g° est intensif (quantité de G par particule)

Exemples: G =Energie totale pour un système isolé, G =quantité de mouvement totale pour un système sans forces extérieures, G =moment angulaire pour un système sans couple appliqué,...

Nous supposons que $\text{Log}(\Omega_N(g^\circ))$ est à peu près extensif pour tout système de taille $\leq N$ ⁸: $\Omega_N(G^\circ) \sim \{k(G^\circ/N)\}^N$.

On s'intéresse alors à un système plus grand $N_1 + N_2$ avec la contrainte $(G_1 + G_2)/(N_1 + N_2) = g^\circ$.

Le nombre W_{12} contient alors au moins tous les états ou $G_1/N_1 = g^\circ$ et $G_2/N_2 = g^\circ$. On a donc au moins:

$$\text{Log}(\Omega_{N_1+N_2}(g^\circ)) \geq \text{Log}(\Omega_{N_1}(g^\circ)) + \text{Log}(\Omega_{N_2}(g^\circ))$$

La grandeur $\text{Log}(\Omega)$ est au moins extensive.

Nous justifierons ultérieurement le fait que sauf cas très particulier $\text{Log}(\Omega)$ est exactement extensif (à condition que N_1 et N_2 soient déjà assez grands).

Nous avons étudié ici le cas d'une contrainte $G = G^\circ$. Une contrainte plus compliquée (du type $G < G^\circ$) conduit à un résultat absolument identique, seul le caractère extensif de cette contrainte intervient dans le raisonnement.

⁷On peut généraliser à plusieurs contraintes simultanées : plusieurs grandeurs conservées G_i ont des valeurs initiales donnée G_i^0 . Ces grandeurs ne pouvant varier le système évolue dans la région de l'espace des degrés de liberté où $G_i = G_i^0$

⁸Nous avons écrit simplement que $\text{Log}(W)/N$ n'est fonction que de grandeurs intensives.

Le nombre de micro-états satisfaisant à une contrainte macroscopique donnée est extrêmement grand, son logarithme est extensif.

6°)Hypothèse du chaos moléculaire. Ensemble statistique

Considérons un système isolé⁹, dont l'énergie à $t=0$ est connue exactement. Un grand nombre d'états Ω est potentiellement candidat à être condition initiale, mais un seul est réalisé dans une expérience donnée.

Dans son évolution ultérieure, le système sera trouvé dans d'autres états que l'état initial, mais en restant parmi les Ω états accessibles avec la contrainte E donnée.

chaos moléculaire

L'Hypothèse du chaos moléculaire, consiste à supposer que, si on laisse le système évoluer suffisamment longtemps, les observations ultérieures conduisent à des probabilités égales (en fait à $1/\Omega$) pour tous les états accessibles.

Remarques:

-En fait l'état initial lui même n'est pas en général connu exactement¹⁰ ; ce qui bien sûr n'affecte pas la conclusion.

-Si plusieurs grandeurs sont conservées lors de l'évolution, il faut compter dans Ω les états pour lesquels toutes les contraintes sont satisfaites. Les Ω états considérés sont supposés devenir équiprobables au bout d'un temps assez long.

Ensemble statistique

Le cadre d'étude ci dessus sous entend que l'on procède à l'évaluation, au cours du temps, des états occupés successivement. Cette notion simple ne correspond pas forcément à la réalité, ou l'on mesure **une fois** une grandeur que l'on peut cependant considérer comme une moyenne sur des sous systèmes.

Une autre façon de présenter les choses est d'imaginer que l'on fait en même temps des expériences identiques sur un grand nombre de systèmes identiques (l'ensemble), avec des conditions initiales distinctes mais compatibles avec les contraintes connues. La distribution des probabilités de UN système à t est alors supposée être identique à celle de l'ensemble statistique.

⁹La signification exacte de ce terme est difficile à cerner ; mais elle implique en particulier que le système est soumis à un hamiltonien indépendant du temps. On montre alors que l'énergie se conserve.

¹⁰il s'agit plutôt d'un macro-état

L'équivalence entre moyenne sur t et moyenne sur l'ensemble statistique, pose des difficultés de principe, sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

Cette hypothèse fondamentale, qui est mise en défaut dans certains cas particuliers, s'appelle

l'hypothèse ergodique.

7°) Entropie de Boltzmann, équivalence avec le second principe.

Pour un système assez grand, nous disposons donc d'une grandeur additive (extensive), bien définie.

$$\Sigma = \text{Log}(\Omega)$$

Pour évaluer cette grandeur, nous devons trouver le Ω correspondant aux contraintes macroscopiques satisfaites par le système. C'est cette formule qu'a proposé Boltzmann L.

Soit un système préparé à $t=0$ dans une configuration où tous les états accessibles ne sont pas équiprobables : il occupe statistiquement moins d'états (Ω') que le nombre maximum Ω autorisé. L'hypothèse du chaos garantit alors que par la suite Ω' va augmenter jusqu'à Ω

Nous avons donc un énoncé précis du second principe :
Pour un système isolé, lors de son évolution spontanée Σ augmente toujours, jusqu'à atteindre une situation d'équilibre.

La différence essentielle, par rapport au second principe est que Σ a une signification physique claire.

8°) Entropie statistique.

a) Définition

Au § précédent, il apparaît une petite difficulté à définir Ω' pour un système qui n'est pas à l'équilibre. Une notion, utilisée en théorie de l'information est l'entropie d'une distribution de probabilités $\{p_i\}$: On définit

$$\Sigma = - \sum_i p_i \text{Log } p_i$$

Bien évidemment si $p_i=1/\Omega$ on retrouve 7°).

On peut facilement montrer les points suivants:

- $\Sigma \geq 0$ (troisième principe)

- $\Sigma=0$ si $\{p_i\}$ est déterministe ($p_i=0$ ou 1)

- Σ est maximale parmi Ω résultats i possibles, si p_i est équiprobable. (C'est l'hypothèse faite pour définir 7°), et qui correspond au chaos moléculaire).

b) Justification

On peut déduire 8°) de 7°) avec le raisonnement suivant.
 Soit un ensemble statistique de N systèmes devant se trouver chacun dans un des 'i' états.
 Quel est le nombre ω de façons de répartir ces N systèmes dans les 'i', de façon à ce que $n_i/N = p_i$.

On a $\omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$ et donc pour $n_i \gg 1$,

$$\omega = \frac{N^N e^{-N}}{\prod_i n_i^{n_i} e^{-n_i}} = \left\{ \prod_i \left(\frac{n_i}{N} \right)^{n_i/N} \right\}^{-N} = \left\{ \prod_i p_i^{p_i} \right\}^{-N}$$

Et donc $\frac{\text{Log} \omega}{N} = - \sum_i p_i \text{Log} p_i$

*On retrouve le fait que $\text{Log}(\omega)$ est extensif

* $-\sum_i p_i \text{Log} p_i$ apparait comme l'entropie par système

c) Conclusion

Avec la notion d'ensemble statistique, l'utilisation de

$$\Sigma = - \sum_i p_i \text{Log} p_i$$

permet de donner une justification précise au second principe ; en identifiant très clairement la signification de Σ . Cette définition est opérationnelle même pour un système n'étant pas à l'équilibre, elle l'est aussi pour un système qui n'est pas isolé.

d) Exemple

Cette notion est également utilisée pour évaluer les quantités d'information à stocker lors de compressions de données. Dans ce cas, elle est en général divisée par $\text{Log}(2)$, ce qui permet de donner le nombre de bits susceptibles d'avoir une capacité suffisante pour coder l'information.

*Supposons que on ait Ω états possibles, équiprobables. Pour en étiqueter un, il faut n bits tels que $2^n \geq \Omega$, soit $n \geq \text{Log}(\Omega) / \text{Log}(2)$.

*Si les Ω états ne sont pas équiprobables, on peut diminuer le nombre moyen de bits à utiliser, en réservant les 'noms' courts aux états probables, et des étiquettes longues aux cas exotiques.

On peut montrer que $\Sigma = - \sum_i p_i \text{Log} p_i / \text{Log}(2)$ constitue un minimum de nombre de bits à utiliser pour coder de façon fiable un 'i' distribué suivant p_i .

8°) Ensemble ou distribution microcanonique.

a) Définition,

Si on considère un système isolé, sous l'angle de l'ensemble statistique ; et dans le cadre de l'hypothèse du chaos moléculaire ; la distribution de probabilité des micro états accessibles (Ω) est particulièrement simple:

$$p_i = 1/\Omega$$

C'est la distribution 'micro-canonique' introduite par J.W. Gibbs. Tous les états y sont équiprobables.

b) Température,

Un parallèle avec le second principe conduit à définir la température comme $\frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial E}\right)_{N, V}$:

Soient deux systèmes grands (1)+(2) globalement isolés, mais qui peuvent 's'échanger de la chaleur': $E = E_1 + E_2$ est fixé, mais pas $E_{1,2}$ séparément.

On suppose connues $\Omega_1(E_1)$ et $\Omega_2(E_2)$ (ou $\Sigma_{1,2}$)

$$\text{On a alors } \Omega_{1+2} = \sum_{\text{états de 1+2}} 1 = \sum_{E_1 + E_2 = E} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)$$

Tous les Ω_{1+2} états sont équiprobables, et contribuent de 1 à cette somme. Par contre, les différentes énergies (E_1 ou E_2) ne sont pas du tout équiprobables, leur probabilité est donnée par leur poids relatif dans la somme ci dessus $p(E_1) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) / \Omega_{1+2}$

1) $\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$ a un maximum très pointu en fonction de E_1 , on préfère chercher le max de son log (qui est extensif)

2) Ce maximum est donné par $\left(\frac{\partial \Sigma_1}{\partial E_1}\right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \Sigma_2}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2}$

3) Autour de ce maximum on a :

$$\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) \sim \Omega_{\max} \exp\left(\left(\frac{\partial^2 \Sigma_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 \Sigma_2}{\partial E_2^2}\right) \frac{(E_1 - E_{1\max})^2}{2} + \dots\right)$$

$\left(\frac{\partial \Sigma_1}{\partial E_1}\right)_{N_1, V_1}$ est une grandeur intensive, $\frac{\partial^2 \Sigma_1}{\partial E_1^2}$ est $\propto 1/N_1$. On en conclue que la distribution de probabilité autour du max est gaussienne avec une variance donnée par

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{-1}{\frac{\partial^2 \Sigma_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 \Sigma_2}{\partial E_2^2}}, \text{ qui est extensive (en fonction de } N_1 \text{ et } N_2,$$

avec N_1/N_2 fixe).

La fluctuation de l'énergie par particule $\langle \Delta E^2 / (N_1 + N_2) \rangle$ tend donc vers zéro comme $1/N$ pour des systèmes grands.

L'interprétation physique naturelle de ce résultat est que deux sous systèmes assez grands, à l'équilibre entre eux pour ce qui est des échanges de chaleur, ont avec une quasi certitude la même valeur de :

$$\frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial E}\right)_{N, V}$$

Remarques importantes:

-Les indices de dérivées partielles sont là surtout pour rappeler que on évalue cette dérivée lorsque l'on change E sans échange de travail avec l'extérieur, à nombre de particules (ou de d° de liberté) fixé.

-La grandeur k_B est introduite par commodité, de façon à ce que la différence de température entre le point triple de l'eau et son point d'ébullition (à 1 atm) soit de $\Delta T=100K$.

-Si on choisissait $k_B=1$, T s'exprimerait en Joule et serait de l'ordre de 10^{-22} J à température ambiante, ce qui ne serait guère pratique.

-La **mesure du rapport**¹¹ entre les températures absolues du point triple et du point d'ébullition, fixe la température du point triple, de façon tout à fait indépendante de k_B : $T_{pt}=273.16K$. Cette valeur bien connue, choisie comme 'étalon', doit être considérée comme arbitraire, et dépend de manière extrêmement compliquée des propriétés des molécules d'eau à l'échelle microscopique. Aucun calcul ne permet de prédire en Joule la valeur de $k_B T$ au point triple.

-Ceci revient à dire que k_B a une valeur qu'il faut mesurer par une méthode qui n'a rien à voir avec sa définition.

-La mesure de k_B telle que $\Delta T=100K$, imposerait la mesure de

$\frac{1}{k_B T}$, qui n'est pas réalisable directement, car il n'existe pas de mesure de Σ ¹². Les déterminations expérimentales de k_B sont assez diverses dans leur méthodes, relativement indirectes, et entachées d'erreurs relativement importantes.

-Une méthode revient (en très gros) à évaluer le nombre d'atomes dans une quantité de gaz pour laquelle $PV/T=Nk_B$ est connu par ailleurs (par exemple pour une quantité conventionnelle d'atomes, la mole)

-Une autre façon de présenter les choses est d'utiliser la grandeur extensive $S=k_B \Sigma$, la température est alors $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$

c)Exemples

Le raisonnement ci dessus permet d'identifier la température d'un système, car on met en évidence que deux systèmes en contact thermique 'vont à la même température'.

Dans l'ensemble microcanonique, pour un système isolé, la température a néanmoins une signification intrinsèque, et peut être calculée si on connaît $\Sigma(E,N,V,..)$

1°)Gaz Parfait (monoatomique)¹³: $\Sigma = N \text{ Log}((V/N) (E/N)^{3/2})$

¹¹ce rapport ne dépend pas du choix de l'unité de température. Il peut être mesuré en principe avec un thermomètre à gaz parfait, en mesurant un rapport de pressions.

¹²Il est clair par sa définition que Σ ne saurait être observé directement

¹³Dans le calcul du §II-4°) on a implicitement supposé qu'il n'y a que des d° de liberté de translation

On en déduit $\frac{1}{k_B T} = 3N/2E$, et donc l'énergie par particule est $E/N = \frac{3}{2} k_B T$, c'est à dire $C_V = \frac{3N}{2} k_B$

2°) Paramagnétisme : si chaque spin porte un moment magnétique $\pm\mu$, en introduisant m tel que $p_+ = (1+m)/2$, $p_- = (1-m)/2$, on a le moment magnétique de l'ensemble $M/N\mu = m$.

En présence d'un champ magnétique B/z , l'énergie est, en l'absence d'interaction entre spins, $E = -MB$.

On a également $\Sigma = -N \{ p_+ \text{Log}(p_+) + p_- \text{Log}(p_-) \}$

Soit $1/k_B T = \frac{1}{2\mu B} \text{Log}\left(\frac{1+m}{1-m}\right)$, ou de façon équivalente $m = \text{th}(\mu B/k_B T)$

Remarque: la simple hypothèse que Σ ne dépend que de $M/N\mu$ (spins sans interaction), conduit au fait que $M/N\mu$ ne dépend que de $\mu B/k_B T$.

Pour $\mu B/k_B T \ll 1$, on trouve la loi de Curie: $M \propto N\mu^2 B/k_B T$

On trouve également que en baissant B de façon adiabatique, ($\Rightarrow M$ ne varie pas), B/T reste fixe et donc $T \propto B$. C'est le principe de la désaimantation adiabatique.

3°) Généralisation. On devrait en principe pouvoir toujours calculer $\Sigma(E, N, V)$ dans l'ensemble μ canonique, et donc lier T à $E/N, V/N$. Dans la pratique c'est impossible pour les raisons suivantes:

-l'existence d'interactions rend le calcul en général trop compliqué, en 'couplant' les degrés de liberté.

-il y a dans un système des degrés de liberté de nature très diverses (translation, rotation, vibrations,...). Une partie de ces degrés de liberté ne peut pas être considérée comme isolée des autres. On utilise alors plutôt le concept du § suivant : l'ensemble canonique.

d) Echange irréversible de chaleur

Revenons à b): $\Omega_{1+2} = \sum_{E_1+E_2=E} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2)$

Dans cette somme, le système 1+2 est à l'équilibre, et on a montré que quelques termes (un nombre de l'ordre de $\sqrt{N_1+N_2}$), domine cette somme. On a alors sensiblement:

$\Omega_{1+2} = (\Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2))_{\text{max}}$ avec $E_1+E_2=E$

Soit $\Sigma_{1+2} = \Sigma_1 + \Sigma_2$, ou Σ est évaluée pour les $E_{1,2}$ qui maximisent Σ (i.e. la même T). On retrouve que l'entropie est extensive!

Si au moment où on a mis 1 et 2 en contact thermique, ils n'étaient pas à la même température :

Σ a strictement augmenté lors du retour à l'équilibre.

On peut calculer cette augmentation:

$$k_B d\Sigma = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1$$

On en déduit que dE_1 va être >0 si $1/T_1 > 1/T_2$. La chaleur dE_1 va du plus froid (grand $1/T$) au plus chaud (petit $1/T$).

Cette formulation a l'avantage de recouvrir le cas pathologique des Température négatives.

e) Fluctuations

On a vu que à l'équilibre la fluctuation de E fait intervenir $\frac{\partial^2 \Sigma}{\partial E^2} = \left(\frac{\partial 1/k_B T}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{-1}{k_B C_V T^2}$

Le fait que l'équilibre soit un maximum de probabilité est donc équivalent à dire que C_V est positif.

On a alors le résultat:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \frac{(k_B T)^2}{\frac{k_B}{C_{V1}} + \frac{k_B}{C_{V2}}}$$

On s'est attaché à faire apparaître $(k_B T)^2$ en J^2 et C_V/k_B sans dimensions, et $\alpha N_{1,2}$

f) Pression

On peut, de la même façon que on a trouvé l'égalité des T de deux systèmes en contact thermique (échange de E), montrer l'égalité de pression de deux systèmes qui peuvent s'échanger du volume. On est alors conduit à écrire:

$$P/k_B T = \partial \Sigma / \partial V)_{E,N}$$

Nous allons utiliser une autre méthode : nous supposons que la pression est la force par unité de surface qu'il faut appliquer aux parois pour les maintenir. Lors d'un déplacement adiabatique des parois (Σ ne change pas), on a :

$$dE = -P dV, \text{ à } S \text{ fixe}$$

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

Comme $dS = \frac{dE}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV$ à N fixe

On a $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}$, c'est à dire $P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}$, comme indiqué plus haut.

On regroupera avantageusement toute cette information sous la forme:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \text{ ou encore } dE = T dS - P dV \text{ (à } N \text{ fixé!)}$$

La formulation de gauche étant (comme toujours) la mieux adaptée à la description microcanonique. En effet, Σ est fonction de E et V ; et E fonction de Σ et V .

Exemple: gaz parfait, $\Sigma = N \text{ Log}((V/N) (E/N)^{3/2})$

On a donc $P/k_B T = N/V$

Remarque: ce résultat est extrêmement robuste. Si on suppose que le gaz est relativiste ($E \approx pc$), il n'en reste pas moins que le calcul de Γ du II⁴) conduira à un $\text{Log}(V)$ par particule. L'intégrale sur p étant plus dure, mais ça n'a aucune importance : $\Sigma = N \text{Log}(V/N) + Nf(E/N)$
 On a alors $P/k_B T = N/V$!

9°) Utilisation des multiplicateurs de Lagrange dans l'ensemble microcanonique.

Le chapitre suivant (Ensemble canonique) présente un thermostat comme un réservoir d'énergie qui impose sa température. Pour un système isolé, un sous système, ou bien une petite partie de ses degrés de liberté est en contact avec les autres. Le reste du système agit alors comme un thermostat. On s'attend **donc** que, à la limite thermodynamique, un sous système ait une distribution de type "canonique", alors que le système est isolé. Il n'y a pas de différence entre canonique et microcanonique dans cette limite.

Une autre présentation possible est celle utilisant les multiplicateurs de Lagrange. La situation est la suivante : On cherche les $\{p_i\}$ qui maximisent Σ mais satisfont à une contrainte d'énergie donnée (ou d'autres...).

a) Multiplicateurs de Lagrange

On cherche à extremaliser une fonction $\phi(\{x_i\})$ sur une sous partie du domaine de variation telle que C contraintes soient satisfaites : $G_j(\{x_i\}) = g_j$.

A un tel extremum, tout petit déplacement dans le sous espace tangent $\sum \delta x_i \frac{\partial G_j}{\partial x_i} = 0$ conduit à $\sum \delta x_i \frac{\partial \phi}{\partial x_i} = 0$

Ceci est équivalent à dire que à ce point **grad** ϕ est combinaison linéaire des **grad** G_j :

En effet les déplacements $\{\delta x_i\}$ doivent être toujours orthogonaux à tous les **grad** G_j . Si en un point donné il arrive que **grad** $\phi = \sum \lambda_j \text{grad} G_j$, on aura alors $\delta\phi = 0$, c'est à dire que ce point est un extrémum de ϕ sur la 'surface' $\{G_j(\{x_i\}) = \text{constante}_j\}$.

CONCLUSION: On peut fixer arbitrairement $\{\lambda_j\}$, et chercher dans tout l'espace un point $\{x_j\}$ (qui dépend de $\{\lambda_j\}$) tel que $\phi - \sum \lambda_j G_j$ soit extremal. En choisissant alors les λ_j tels que $\{G_j(\{x_i\}) = g_j\}$ on a répondu au problème posé.

Stratégie:

- a) trouver $\{x_i\}$ en fonction de $\{\lambda_j\}$, puis calculer $\{G_j(\{x_i\}(\{\lambda_k\}))\}$.
 b) ajuster $\{\lambda_j\}$ tels que $\{G_j(\{x_i\})=g_j\}$.

En physique: l'étape b) est souvent inutile : les λ_j ont en général une signification physique claire, on les garde comme paramètres et on calcule plutôt les g_j en fonction des $\{\lambda_k\}$.

b) Exemple avec des oscillateurs harmoniques

N oscillateurs harmoniques identiques indexés par n mais discernables. On a l'énergie totale E fixée. On cherche bien sûr la distribution des probabilités d'occupation des niveaux 'i' d'un oscillateur.

Soit $N = \sum_1 n_i$ et $E/hv = \sum_1 i n_i$ fixés et on doit maximaliser :

$$\Sigma = - \sum_1 (n_i/N) \text{Log}(n_i/N)$$

Le problème en fait posé dans l'ensemble microcanonique est de trouver $\Omega(N,E)$ pour en déduire $T(E,N)$. Nous allons trouver beaucoup plus puisque nous allons trouver Σ mais aussi les n_i .

La limite thermodynamique intervient dans le fait que parmi tous les états qui contribuent à Ω , seuls sont réellement importants ceux qui maximisent Σ .

Les états en question sont des macro états ou les $\{n_i\}$ sont donnés. Un seul macro état (à une petite correction près) contribue de manière significative.

a) On maximise donc $F(\{p_i\}, \mu, \beta) = - \sum_1 p_i \text{Log} p_i - \lambda \sum_1 p_i - \beta \sum_1 hv i n_i$

Soit $-\text{Log}(p_i) - 1 - \lambda - \beta hv i = 0$ soit $p_i = \exp(-\beta hv i) \exp(-1-\lambda)$

b) On a donc $1 = \frac{1}{1 - \exp(-\beta hv)} \exp(-1-\lambda)$ qui donne λ en fonction de β et donc $p_i = \exp(-\beta hv i) (1 - \exp(-\beta hv)) = x^i (1-x)$ avec $x = e^{-\beta hv}$
 Il faut encore inverser $E/N = (1 - \exp(-\beta hv)) \sum_1 hv i \exp(-\beta hv i)$.

Nous pouvons évaluer tous les moments de i par

$G(z) = \langle z^i \rangle_i = \sum_1 z^i p_i = \frac{1-x}{1-xz}$, soit :

$\langle i \rangle = \partial G / \partial z (z=1) = x(1-x) / (1-x)^2 = x / (1-x)$,

$\langle i(i-1) \rangle = \partial^2 G / \partial z^2 (z=1) = 2x^2 / (1-x)^2$ et donc $\langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2 = \langle i \rangle^2 + \langle i \rangle$

Finalement $x = \frac{\langle i \rangle}{1 + \langle i \rangle}$, $1-x = \frac{1}{1 + \langle i \rangle}$

$\Sigma/N = - \sum_1 p_i \text{Log} p_i = -\text{Log}(1-x) - \text{Log} x \cdot x / (1-x)$
 $= (1 + \langle i \rangle) \text{Log}(1 + \langle i \rangle) - \langle i \rangle \text{Log} \langle i \rangle$

Et $E/N = hv \langle i \rangle$

RESULTAT: $hv/k_B T = \text{Log} \left(\frac{1 + \langle i \rangle}{\langle i \rangle} \right)$. En substituant $\langle i \rangle = x/(1-x)$ on vérifie que $hv/k_B T = \beta hv$. On est conduit à ce résultat en fait très général que le multiplicateur de Lagrange correspondant à l'énergie est $1/k_B T$ lorsque on maximise Σ/N .

Ceci vient du fait qu'on maximise $\Phi = S/k_B - \beta E$. Lorsque on se déplace autour de l'extremum, E varie de dE mais $d\Phi = 0 = dE/k_B T - \beta dE$, d'où le résultat.

On aurait donc pu s'arrêter dans b) à :

$p_i \alpha x^i$ avec $x = e^{-\beta hv}$ et $E/Nhv = \langle i \rangle = \frac{1}{e^{\beta hv} - 1}$ avec $\beta = 1/k_B T$.

REMARQUE IMPORTANTE: ce calcul n'a aucun sens pour un système petit (N petit), car dans ce cas on ne peut pas négliger les macroétats qui ne maximisent pas Σ .

A faire:

Multiplicateurs de lagrange (N Osc Harm)

Viriel

10°) Utilisation du Viriel dans le calcul de la pression.

Il existe un lien entre pression et énergie lorsqu'on élimine la température. Ce lien peut être trouvé d'une façon beaucoup plus proche de la mécanique de chaque molécule, que par les arguments généraux de la mécanique statistique. Bien que ce type d'approche ne soit pas à conseiller, à mon avis, il est bon d'en avoir entendu parler.

Le viriel est $v = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i$

Il comprend une partie due aux interactions (interne):

$$\sum_{i>j} \mathbf{F}_{j \rightarrow i} \cdot \mathbf{r}_{ij} = \sum_{i>j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \text{grad} U_{ij}$$

Et une partie due aux forces extérieures:

$$\sum_i \mathbf{F}_{\text{ext} \rightarrow i} \cdot \mathbf{r}_i$$

Pour des forces à courte portée, des parois sur les molécules ceci vaut en moyenne sur le temps :

$$v_{\text{ext}} = -3PV \quad (\text{en fait } -PS_x L_x - PS_y L_y - PS_z L_z \text{ pour un parallélépipède})$$

Par ailleurs $\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i m_i d\mathbf{v}_i / dt = d(\mathbf{r}_i m_i \mathbf{v}_i) / dt - m_i v_i^2$

La moyenne temporelle du viriel est donc (si $\mathbf{r}_i m_i \mathbf{v}_i$ bornée)
 $-m_i \langle v_i^2 \rangle$

$$\text{On a donc } 3PV = 2 \langle E_c \rangle + \left\langle \sum_{i>j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \text{grad} U_{ij} \right\rangle$$

Pour un gaz parfait ($U_{ij} = 0$) on retrouve $E_c = 3/2 N k_B T$