Université de Bretagne Occidentale

NOTE DE COURS

Physique statistique

Malo Kerebel

Cours par Jean-Philippe JAY

Semestre 6, année 2020-2021

Table des matières

1	Inti	duction générale	2
	1.1	Buts de la physique statistique	2
	1.2	Combinatoire	2
	1.3	Probabilités - Statistiques	3
		1.3.1 Loi de Poisson	4
		1.3.2 Loi Gaussienne ou loi normale	5
		1.3.3 Théorème de la limite centrale	5
	1.4	Entropie statistique	5
		1.4.1 Définition de l'entropie statistique	5
	1.5	Quelques résultat de maths	6
		1.5.1 Approximation de Stirling	6
		1.5.2 Intégrales gaussiennes	6
		1.5.3 Méthode des multiplicateurs de Lagrange	6
		1.5.4 Volume sphère de dimension n - Fonction Γ	6
2	Description statistique d'un système physique		
	2.1	Description quantique	7
		2.1.1 N particules dans une boite de volume V-Gaz parfait .	
		2.1.2 Particules discernables - indiscernables	9
	2.2	Cas de particules discernables	9
		2.2.1 Cas des fermions	10
		2.2.2 Cas des bosons	
	2.3	Description d'un système classique	
		2.3.1 État microscopique - description classique	
3	Ens	mble microcanonique	12
	3.1	 Équilibre	

Chapitre 1

Introduction générale

CM1 (2021-01-12)

physique statistique : étude du mouvement de gaz à l'échelle macroscopique. Différences entre fermion et boson : leur spin, fermion spin demi entier (eg. les électrons), boson particule à spin entier (eg photon)

Bibliographie : Physique Statistique, B. Diu, C. uthmann, D.Lederer Physique Statistique, H. Ngp, C. Ngo

1.1 Buts de la physique statistique

Unifier le macroscopique et le microscopique, au XIV^{ème} siècle, on a la thermodynamique, la mécanique et l'électro-magnétisme mais rien qui relie les uns aux autres.

Au niveau microscopique on a $\approx 10^{23}$ paramètres (de l'ordre du nombre d'Avogadro), auquel il faut avoir la vitesse et la position, il est impossible d'appliquer les résultats de la mécanique macroscopique dessus. La physique statistique a donc pour but d'expliquer les comportements collectifs, de particules mais les résultats peuvent s'étendre à des réseaux de neurones ou des comportements de foules.

1.2 Combinatoire

Le dénombrement des objets ou des configurations. 2 systèmes indépendants A et B, ayant Ω_a et Ω_b configurations, il y a $\Omega_a \times \Omega_b$ configurations possibles pour la juxtaposition de A et B.

CM2 (2021-01-14)

Le nombre de permutations de N objets parmi N est N! Le nombre de combinaisons sans répétitions s'obtient avec :

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

1.3 Probabilités - Statistiques

événement aléatoire : résultat possible d'une expérience

Variable aléatoire : variable qui peut prendre l'une quelconque de ses valeurs possibles, inconnue d'avance. Discrète il y a un nombre finie de valeurs, continue il y a un nombre infini de valeurs possibles.

Propriétés

- 1. $0 \le P_m \le 1 \quad \forall m$
- 2. $\sum_{m} P_{m} = 1$ (normalisation)

Pour une variable aléatoire continue on utilise la densité de probabilité, que la variable $\in [x, x + \delta x]$

$$w(x) = \lim_{\delta_x \to 0^+} \frac{\delta P(x)}{\delta_x}$$

$$dP(x) = w(x)dx = \lim_{N \to \infty} \frac{dN(x)}{N}$$

De même il y a la normalisation :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w(x)dx = 1$$

Quand on est dans les bonne conditions :

$$P(e_1 oue_2) = P(e_1) + P(e_2)$$

$$P(e_1ete_2) = P(e_1) \cdot P(e_2)$$

L'écart quadratique moyen, ou variance, caratérise la dispersion de la distribution statistique, il est défini par :

$$(\Delta_f)^2 = \overline{(f - \overline{f})^2} = \overline{f^2} - (\overline{f})^2$$

De même on définit l'écart-type σ comme la racine carrée de la variance :

$$\sigma = \sqrt{(\Delta_f)^2} = \Delta_f$$

La moyenne de résultat est :

$$\overline{n} = pN$$

CM3 (2021-01-19)

Après calculs : $\overline{n^2}=pN+p^2N(N-1)$ Donc $\sigma^2=\overline{n^2}-(\overline{n})^2=pN+p^2N^2-p^N-p^2N^2=pN-p^2N$

$$\sigma^2 = Npq = Np(1-p)$$

Ainsi on voit que l'écart type croit avec N : (Cependant, la dispersion relative à la moyenne décroit)

$$\frac{\sigma}{\overline{n}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

1.3.1 Loi de Poisson

Hypothèses:

- $p \to 0$
- $N \to +\infty$
- MAIS $pN = \lambda$ reste une valeur finie.

La loi de poisson dit donc que la loi binomiale devient :

$$P(N,n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

La proba ne dépend pas du nombre d'expériences N Exercice : Vérifier que c'est bien normalisé.

$$\sum_{n} P(N, n) = 1 = \sum_{n} \frac{\lambda^{n}}{n!} e^{-\lambda} = e^{\lambda} e^{-\lambda} = 1$$

On a:

$$\overline{n} = \sigma^2 = \lambda$$

On peut donc aussi écrire la loi de poisson sous la forme :

$$P = \frac{\overline{n}^n}{n!} e^{-\overline{n}}$$

1.3.2 Loi Gaussienne ou loi normale

La densité de probabilité est :

$$w_G(c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right]}$$

 w_G dépend de 2 paramètres, le centre (ou la moyenne) x_0 et la largeur σ

1.3.3 Théorème de la limite centrale

La distribution de la somme de N variables aléatoires indépendantes et de même loi devient gaussienne lorsque N devient grand

En particulier la loi binomiale \rightarrow loi gaussienne

Théorème important en physique stats, car les systèmes macroscopiques sont souvent constitué d'un très grand nombre d'éléments faiblement couplés.

Les variables libres de fluctuer ont alors une distribution gaussienne.

1.4 Entropie statistique

Les informations concernant le système physique sont incomplète. L'entropie statistique mesure le manque d'information.

1.4.1 Définition de l'entropie statistique

Ensemble fini d'événements $e_m(m=1,2,\cdots,M)$ de proba P_m . Tout autre distribution implique un manque d'information

Entropie statistique:

$$S(P_1, P_2, \cdots, P_M) = -k \sum_{m=1}^{M} P_m \ln(P_m)$$

Avec $P_m \ln(P_m) = 0$ si $P_m = 0$ et $k = k_B = 1,380649 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ la constante de Boltzmann, seule l'ordre de grandeur et l'unité sont à retenir.

L'entropie est nulle si une des probabilités des événements possibles est de 1. Inversement l'entropie est maximale quand tous les événements sont équiprobables. L'entropie augmente avec le nombre d'événements possibles.

1.5 Quelques résultat de maths

1.5.1 Approximation de Stirling

Approximation utile pour plus tard : Pour $N \gg 1$, on a :

$$\ln(N!) \sim N \ln(N) - N$$

1.5.2 Intégrales gaussiennes

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

1.5.3 Méthode des multiplicateurs de Lagrange

f fonction de n variables indépendantes. Il y a un maxima si :

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \dots = \frac{\partial f}{\partial x_n} = 0$$

Si il y a une contraintes entre les variables, ex $g(x_1, \dots, x_n = 0)$ Pour prendre en compte cette contrainte, on introduit une nouvelle fonction, $F = f \pm \lambda g$, λ paramètre de Lagrange.

$$dF = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_j} \pm \lambda \frac{\partial g}{\partial x_j} \text{ avec } j = 1, \dots, n$$

1.5.4 Volume sphère de dimension n - Fonction Γ

Le volume d'une hypersphère dans un espace à n dimensions est :

$$V_n = C_n r^n \text{ avec } C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}$$

La fonction Γ est telle que :

$$\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} e^{-t} t^{x-1} dt$$

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$$

$$\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(1) = 1$$

Si $n \in N$ on a:

$$\Gamma(n+1) = n!$$

Chapitre 2

Description statistique d'un système physique

CM4 (2021-01-26)

2.1 Description quantique

Un état quantique est défini par un ket : $|\varphi\rangle$ Son évolution est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial |\varphi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\varphi\rangle$$

Avec H l'hamiltonien du système (opérateur associé à l'énergie)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{P}}{2m} + \hat{V}$$

Si \hat{H} est indépendant du temps on a alors un système conservatif. les valeur propres de $\hat{H}H$ donnes les valeurs possibles de l'énergie.

En général, les énergies sont dégénérées : plusieurs états peuvent avoir la même énergie.

Pour un état quantique macroscopique, on a un mélange statistique des états purs. On a donc la valeur moyenne dans l'état pur $|\varphi\rangle$: $\langle A_m\rangle=\langle \varphi_m|\hat{A}|\varphi_m\rangle$

On aura à calculer des sommes sur les états stationnaires (ℓ) de la forme :

$$\overline{A} = \sum_{(\ell)} P_{\ell} A_{\ell}$$

Il ne faut pas confondre les niveaux d'énergie et les états stationnaires, en général, plusieurs états microscopisques (ℓ) distincts correspondent à la même énergie

Mais la quantité à sommmer peut ne dépendre que de l'énergie E_ℓ de l'état (ℓ)

On peut remplacer $\sum_{\text{\'etat}(\ell)}$ par $\sum_{\text{Niveau d\'energie}}$

Pour un système macroscopique, l'écart entre 2 niveaux consécutifs d'énergie est très faible et on peut l'approximer comme continu pour pouvoir intégrer plutôt que faire la somme discrète.

On définit la densité d'états dn(E) nombre d'état dont l'énergie est comprise entre E et E + dE. On peut faire :

$$\overline{A} = \sum_{E_{\ell}} g(E_{\ell}) f(E_{\ell}) = \int_{E_0}^{\infty} \rho(E) f(E) dE$$

Cette approximation n'est plus bonne si f(E) varie très brusquement.

En pratique il est plus facile de calculer le nombre d'état ne dépassant pas une certaine énergie $\Phi(E)$, on a donc $dn(E) = \Phi(E+dE) - \Phi(E)$ d'où comme $dE \to 0$:

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

2.1.1 N particules dans une boite de volume V-Gaz parfait

N particules sans interaction dans une boite de volume $V \equiv GP$ Énergies totale :

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i = (n_{x1}^2 + n_{y1}^2 + n_{z1}^2 + \dots + n_{xN}^2 + n_{yN}^2 + n_{zN}^2)\varepsilon_0$$

Donc le nombre d'état à une énergie inférieure à E est :

$$\Phi(E) = \frac{1}{2^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)} \left(\frac{E}{\varepsilon_0}\right)^{3N/2}$$

La densité d'état est donc :

$$\rho(E) \propto E^{\frac{3N}{2} - 1}$$

2.1.2 Particules discernables - indiscernables

En physique classique les particules sont discernables car on peut suivre les trajectoires de chacune d'entre elles. En quantique, la notion de trajectoire n'existe pas. Il est donc impossible de distingur deux quantons identiques indépendants, ils sont indiscernables. En fais ce sont les positions occupées par les quantons qui seront discernables, ou pas.

La fonction d'onde d'un système de particules identiques est symétrique ou antisymétrique par rapport à leur permutation

Si la fonction d'onde est symétrique on a des bosons. Les bosons ont donc un spin entier : $s=n\hbar$ $n\in\mathbb{N}$

Si la fonction est antisymétrique, on a des fermions, avec un spin demientier $s=(n+\frac{1}{2})\hbar$ $n\in\mathbb{N}$

CM5 (2021-02-02)

2.2 Cas de particules discernables

On a au total N particules et n_r particules à un niveau d'énergie ϵ_r dégénéré g_r fois. Pour le 1^{er} niveau d'énergie on a $C_N^{n_1}$ façons de choisir n_1 particules parmi N. Comme on a g_1 état de même énergie, il y a $g_1^{n_1}$ choix

$$\Omega_1 = C_N^{n_1} g_1^{n_1}$$

Pour le 2^{ème} niveau, il ne reste que $N-n_1$ particules, on choisit n_2 parmi ces $N-n_1\Rightarrow C_{N-n_1}^{n_2}$ choix possibles, il y a g_2 états $\Rightarrow g_2^{n_2}$. etc... pour la suite :

$$\Omega = \prod_{i=1}^{n} \Omega_{i}$$

$$= \prod_{i=1}^{n} C_{N-\sum_{j=1}^{i-1} n_{j}}^{n_{i}} g_{i}^{n_{i}}$$

$$= \frac{N!}{n_{1}!(N-n_{1})!} \times \frac{(N-n_{1})!}{n_{2}!(N-n_{1}-n_{2})!} \cdots \times g_{1}^{n_{1}} \cdot$$

$$= \frac{N!}{n_{1}!n_{2}! \cdots} g_{1}^{n_{1}} g_{2}^{n_{2}} \cdots$$

$$= N! \prod \frac{g_{r}^{n_{r}}}{n_{r}!}$$

2.2.1 Cas des fermions

2.2.2 Cas des bosons

Un système est dilué si le nombre de particules n_r à répartir dans les g_r états est petit $(n_r \ll g_r)$ alors on montre que :

$$\Omega^B \simeq \Omega^F \simeq \frac{1}{N!} \Omega^{\text{Discernable}}$$

 \Rightarrow Bosons et fermions dilués quasi équivalents aux particules classiques mais avec un facteur d'indiscernabilité : $\frac{1}{N!}$

2.3 Description d'un système classique

CM5 (2021-02-08)

2.3.1 État microscopique - description classique

La description quantique n'est pas toujours nécessaire. Le système est décrit par les positions et les impulsions des particules du système. Les lois de Newton décrivent les évolutions du système.

États du système est décrit par l'espace des phases, de dimension 6N, avec N le nombre de particules. La position en x, y et z et l'impulsion en p_x , p_y et p_z . En mécanique classique le nombre d'état est infini (l'énergie n'est pas multiple entière d'un quantum d'énergie), les variables sont donc continues.

On quadrille l'espace en case de largeur δ_p et δ_q , le volume d'une case est donc de $h_0 = \delta_p \delta_q$ et son unité est le produit d'une longueur et d'une impulsion, son unité est donc des $J \cdot s$ (équivalent à l'unité de \hbar).

Plus on prend une cellule petite, plus la précision est élevée. classiquement h_0 peut-être aussi petit que l'on veut, mais la physique quantique impose $h_0 \ge h$, la constante de Planck.

Si le nombre de paramètres nécessaire est grand, on utilise les probabilité pour définir un état macroscopique. L'état macroscopique est donc caractérisé par une densité de probabilité dans l'espace des phases. dP = w(q, p; t) dq dp: Probabilité que le système se trouve dans l'état q, p à dq dp près.

La valeur moyenne d'une grandeur physique f :

$$\overline{f} = \int f(q, p; t) w(q, p; t) dq dp$$

L'approche classique est valable si l'action caractéristique du système est très supérieure à \hbar avec :

 $(action) \equiv (Energie) \times (temps)$ ou $(Longueur) \times (quantité de mouvement)$ Pour un gaz parfait, on a la vitesse moyenne :

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$$

Avec, ℓ la distance moyenne entre les particule : $\ell = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ et, λ la longueur d'onde thermique de De Broglie : $\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_BT}}$

L'approche classique est valide si $\ell \gg \lambda$, soit lorsque la température est élevé et/ou lorsque la densité est faible.

Si on impose des contraites au système, le volume accessible de l'espace des phases est limité à \mathcal{V}_{ϕ} Alors le nombre de micro-états accessible au système est:

$$\frac{\mathscr{Y}_{\phi}}{h_0^n} \text{ avec } h_0 = h$$

Exemple Une particule m dans une boite de volume V

$$E = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$$

 $E=\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)/2m$ $\Phi(E)$ est le nombre d'états dont l'énergie est inférieure à E :

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \le 2mE$$

$$\Phi(E) = \frac{V_{\frac{4}{3}}\pi(2mE)^{3/2}}{h^3}$$

Chapitre 3

Ensemble microcanonique

3.1 Équilibre

Au niveau microscopique on a toujours des fluctuations, même à l'équilibre.

Définition Ensemble statistique

Collection d'un grand nombre de système identique (réplique du système initial)

Définition Moyenne d'ensemble

La moyenne d'ensemble d'une grandeur A est :

$$\overline{A} = \sum_{(\ell)} P_{\ell} A_{\ell}$$

Tous les ensembles sont pris au même instant, mais en pratique on ne peut prendre qu'un seul système.

Définition Principe ergotique

On postule que dans un système à l'équilibre, la moyenne d'ensemble est :

$$\overline{A} = \sum_{(\ell)} P_{\ell} A_{\ell} = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_{0}^{\tau} A(t) dt = \langle A \rangle$$

Principe essentiel en pratique : On mesure des moyennes temporelles mais la théorie est basée sur des moyennes d'ensemble.

Définition Paramètres extérieurs

Propriétés fixées par des contraintes extérieures, valeurs statistiquement certaines même si il y a une incertitude expérimentale.

Définition Variables internes

Propriétés libres de fluctuer au gré de l'agitation microscopique.

Selon les cas, une même grandeur peut être un paramètre extérieur ou une variable interne.

Définition États accessibles

États microscopique vérifiant les contraintes extérieures, c'est-à-dire compatible avec les valeurs des paramètres extérieurs.

Postulat Pour un système isolé à l'équilibre macroscopique, tous les états accessibles ont la même probabilité.

Soit E l'énergie du système (fixée) et δE l'incertitude macroscopique associée.

Les états microscopique accessibles (ℓ) sont ceux qui vérifient toutes les autres contraintes extérieures.

L'ensemble constitué de systèmes isolés identiques est appelé ensemble microcanonique. Dans cet ensemble seuls apparaissent les états (ℓ) accessibles et ils apparaissent avec la même fréquence dans la limite $\mathcal{N} \to \infty$, postulat fondamental \equiv principe du "désordre maximum" :

La distribution microcanonique est celle qui maximise l'entropie statistique (On parle de désordre mais ça représente plutot le manque d'information).

On associe une entropie appelée entropie microcanonique à la distribution microcanonique

Définition Entropie microcanonique :

Les micro-états étant équiprobables, l'entropie microcanonique est :

$$S^* = k_B \ln \Omega$$

Avec Ω le nombre d'états accessibles.

$$\begin{split} &\Omega(E,x,\delta E) = \rho(E,x)\delta E \\ &\ln\Omega = \ln\rho(E,x) + \ln\delta E \\ &S^*(E,x) = k_B \ln\rho(E,x) \text{ et aussi } S^*(E,x) = k_B \ln\Phi(E) \end{split}$$

CM6 (2021-02-09)

L'entropie S^* est une valeur extensive

Temperature T^* Définie par

$$\frac{1}{T^{\star}} = \left(\frac{\partial S^{\star}}{\partial E}\right)_{V.N}$$

Pression P^* Définie par

$$\frac{p^{\star}}{T^{\star}} = \left(\frac{\partial S^{\star}}{\partial V}\right)_{E.N}$$

Potentiel chimique μ^* Définie par

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

On a donc:

$$dS^* = \frac{dE}{T^*} + \frac{p^*}{t^*}dV + \frac{\mu^*}{T^*}dN$$

On s'intéresse aux changements d'états d'équilibre d'un système isolé.

On prend un gaz isolé dans un volume V, on ouvre une enceinte vide de volume ΔV , plus d'états sont possibles, et donc l'entropie va augmenter.

La modification de contrainte extérieures augmente l'entropie et le prochain état d'équilibre correspond au nouveau maximum de son entropie.

Exemple Volume séparé en deux parties séparé par une paroi isolante qui devient diatherme. À l'équilibre final on aura l'état à l'entropie maximal, une température égal dans les deux parties du volume.

L'énergie du système est de $E = E_1 + E_2$

Initialement E_1 et E_2 sont des paramètres extérieurs mais après changement de la paroi, E_1 et E_2 deviennent des variables internes

$$w(E_1) = \frac{\omega(E, V, N, E_1)\delta E_1}{\Omega(E, V, N)}$$

Avec $\omega(E, V, N, E_1)$, le nombre d'états accessible au systeme tels que l'énergie de la zone 1 soit égale à E_1 (à δE_1 près) et $\Omega(E, V, N)$ le nombre d'états accessibles.

À l'équilibre \tilde{E}_1 maximise $s^{\star}(E_1) = S_1^{\star}(E_1) + S_2^{\star}(E - E_1)$

$$\frac{\partial s^{\star}}{\partial E_{1}}(E_{1} = \tilde{E}_{1} = 0 = \frac{\partial S_{1}^{\star}}{\partial E_{1}} + \frac{\partial S_{2}^{\star}}{\partial E_{2}} \frac{\partial E_{2}}{\partial E_{1}}$$

On a $E_2 = E - E_1$, donc :

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1 \text{ et } \frac{\partial S_1^*}{\partial E_1} (E_1 = \tilde{E}_1) - \frac{\partial S_2^*}{\partial E_2} (E_2 = E - \tilde{E}_1) = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_2^*}$$

$$\Leftrightarrow T_1^* = T_2^*$$

CM7 (2021-02-16)

QCM du début de scéance (J'ai pas eu le temps de corriger les questions avant la 11)

 $\begin{array}{ll} \textbf{question 11} & P \text{ face 5 fois d'affil\'e}: \\ & 1/32 \end{array}$

question 12 proba de 3 face sur 5 lancé :

$$P = C_3^5 * 0.5^5 = 5/16$$

question 13 9 plaques de 1 à 9 combien de nombre impaire de 3 chiffres différents :

On prend le nombre en décimale abc, pour que le nombre soit impaire, c = 1, 3, 5, 7 ou 9. Pour b, on a plus que 8 choix, et pour a plus que 7 choix. Le nombre totale :

$$5 \times 8 \times 7 = 280$$

Question 14 Une voiture de 3 place, combien de façon d'installer 6 personne dont seuleument 2 ont le permis. Le conducteur on a deux choix, pour le passager avant on a 5 choix, pour le passager arrière on a 4 choix :

$$= 2 \times 5 \times 4 = 40$$

Question 15 Installer 3 filles et 3 garçon sur un banc, on a

$$3! \times 2! \times 2 = 72$$

Question 16 Loi binomiale:

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

Question 17 Moyenne de la loi binomiale : pN

Question 18 Distribution Gausienne:

$$\omega_G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$$

Question 19 L'écart type le plus grand est quand la fonction est aplatie donc courbe bleu foncé

Question 20 L'entropie statistique mesure le manque d'information sur le système

Question 21 L'entropie statistique est :

$$S(P_1, P_2, \cdots, P_M) = -k \sum_{m=1}^{M} P_m \ln(P_m)$$

Question 22 L'entropie statistique ne peut pas être négative (car la constante de Boltzmann n'est pas négative)

Question 23 L'entropie statistique est maximale lorsque tous les évenements ont la même probabilité de se produire

Question 24 Une approximation de ln(N!) est :

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N$$

Retour au cours:

$$T_1^* = T_2^*$$

$$\frac{1}{C_{V_1}} + \frac{1}{C_{V_2}} > 0$$

Si $C_{V_1} \gg C_{V_2}$ (La capacité calorifique à volume constant)

Conséquence

La capacité calorifique est positive à l'équilibre $\Leftrightarrow T^\star$ d'un système est fonction croissante de son énergie.

 $(\Delta E_1)^2 = \sigma_{E_1}^2 = kT^2C_{V_1} \Rightarrow$ la capacité calorifique reflète les fluctuations de E_1 , c'est le théorème de fluctuation dissipation

$$T_1^{\star}(E_1) \nearrow \text{ Est croissante en focntion de } E_1$$

 $T_2^{\star}(E_2) \nearrow \text{ mais } T_2^{\star}(E_1) \searrow$

La chaleur passe du système de température microcanonique la plus élévé à celui de température plus basse

Ca implique le deuxième principe de la thermodynamique.

deuxième principe de la thermodynamique

La chaleur s'écoule du corps le plus "chaud" vers celui le plus "froid"

La temérature microcanonique T^{\star} a donc les caractéristiques habituelles d'une température.

Remarque Si C_V indépendate de la température

$$E_1 + E_2 = E \Rightarrow C_{V_1} T_1^{ini} + C_{V_2} T_2^{ini} = (C_{V_1} + C_{V_2}) T^f$$
$$\Rightarrow T^f = \frac{C_{V_1} T_1^{ini} + C_{V_2} T_2^{ini}}{C_{V_1} + C_{V_2}}$$

Dans le cas ou $mathcalS_2$ est un thermostat alors : $T^f \approx T_2^{ini}$

⇒ le thermostat impose sa température

On reprend notre exemple de deux volumes séparé par une paroi mais désormais la paroi peut être mobile, il peut y avoir un échange d'énergie sous forme mécanique

À l'équilibre mécanique on a :

$$\frac{p_1^{\star}}{T_1^{\star}} = \frac{p_2^{\star}}{T_2^{\star}}$$

Démonstation

Avant contact, V_1 et V_2 sont des paramètres extérieurs. Après contact, $V = V_1 + V_2$ reste fixé et est un paramètre extérieur, mais comme la paroi peut se déplacer, V_1 (ou V_2) devient un paramètre interne

À l'équilibre, l'entropie microcanonique partielle $s^*(V_1)$ est maximale : $\Rightarrow \frac{\partial s^*}{\partial V_1} = 0$

$$s^{\star}(V_1) = k \ln(\omega(V_1)) = k \ln\left[\Omega_1(V_1)\Omega_2(V_2 = V - V_1)\right]$$

$$= S_1^{\star}(V_1) + S_2^{\star}(V - V_1)$$

$$\frac{\partial s^{\star}}{\partial V_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1^{\star}}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2^{\star}}{\partial V_2} = 0$$

$$\frac{p_1^{\star}}{T_1^{\star}} + \frac{\partial S_2^{\star}}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = 0$$

$$\frac{p_1^{\star}}{T_1^{\star}} - \frac{p_2^{\star}}{T_2^{\star}} = 0 \text{ car } V_2 = V - V_1$$

$$\Rightarrow \frac{p_1^{\star}}{T_1^{\star}} = \frac{p_2^{\star}}{T_2^{\star}}$$

Si la paroi est diatherme on a $T_1^{\star} = T_2^{\star} \Rightarrow p_1^{\star} = p_2^{\star}$

Condition de stabilité s_{max}^{\star}) $\Leftrightarrow \frac{\partial^2 s}{\partial V_1^2} < 0$

 \Rightarrow à T constante p_1 est une fonction \searrow croissante du volume V_1

Le sens des échanges de volumes est celui qui égalise les pressions. \Rightarrow le système qui a la pression initiale la plus grande est celui qui gagne du volume.

On exprime la compressibilité :

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} > 0$$

(On met un signe moins car $\frac{\partial V}{\partial P} < 0$)