Thermodynamique statistique

Échelles

microscopique ≪ mésoscopique ≪ macroscopique

L'échelle mésoscopique est ponctuelle dans l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique, d'où la possibilité d'utiliser la loi des grands nombres.

Force volumique de pression dans un fluide $\vec{P_v} = \frac{d\vec{F}}{dV} = -\vec{grad}(P_{(M)})$

▶ On ne considère que des fluides à l'équilibre, c'est-à-dire $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$, si besoin après changement de référentiel.

TQM à dV d'un fluide à l'équilibre :

$$\vec{0} = d\vec{F} + d\vec{F_{autres}} = -\vec{grad}(P_{(M)})\,dV + d\vec{F_{autres}}$$

Modèle de l'athmosphère isotherme

$$P(x,y,z) = P_0\, e^{-\frac{z}{H}} \quad \text{avec} \quad H = \frac{RT}{Mg} \approx 8\,km$$

↳ GP ⇝ $P_{(M)} = \frac{\rho_{(M)} RT}{M}$ à l'équilibre dans $\vec{g}$ dans $\mathcal{R}_g$ galiléen :

$-\vec{grad}\,P - \frac{\rho_{(M)} Mg}{RT}\vec{e_z}$ donc $\frac{\partial P}{\partial z} = -P_{(M)} \cdot \frac{Mg}{RT}$ puis séparat° des variables

Facteur de Boltzman $\frac{n(z)}{n(0)} = e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = e^{-\frac{E_{pp}}{E_{th}}}$

↳ On note m la masse d'une particule, $n(z)$ le nombre de particule par unité de volume à l'altitude z.

$P(z) = \frac{n(z)}{\mathcal{N}_A} RT = n(z)\, k_B T = P_0\, e^{-\frac{z}{H}}$. Donc $\frac{n(z)}{n(0)} = e^{-\frac{z}{H}} = e^{-\frac{Mgz}{RT}} = e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$

Probabilité de présence :

- entre $\vec{r}$ et $\vec{r}+d\vec{r}$, $\dot{\vec{r}}$ et $\dot{\vec{r}}+d\dot{\vec{r}}$: $d\mathcal{P} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(\vec{r},\dot{\vec{r}})}{k_B T}} dx\,dy\,dz\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}$
- au niveau d'énergie E_i : $\mathcal{P}_{E_i} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$

où Z est une fonction de partition permettant de normaliser

Moyenne statistique $\langle X \rangle = \int_{\mathcal{E}(X)} X\, d\mathcal{P}_{(X)}$, **quadratique** $X_q = \sqrt{\langle X^2 \rangle}$

Écart quadratique moyen $\Delta_X = (X - \langle X \rangle)_q$, $\Delta_X^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$

Taux de fluctuation $\tau = \frac{\Delta_X}{\langle X \rangle}$

Particules identiques indépendantes : $\langle \sum_{i=1}^{n} X_i \rangle = n \langle X_1 \rangle$, $\Delta_{\sum X_i} = \sqrt{n}\, \Delta_{X_1}$

Loi des grands nombres $\langle X \rangle = X_{macro}$ car $\tau = \frac{\Delta_{\Sigma X_i}}{\langle \sum X_i \rangle} = \frac{1}{\sqrt{n}} \tau_1 \xrightarrow[n \gg 1]{} 0$

Théorème d'Équipartition de l'énergie

Dans un système à T, pour des particules à n degrés de liberté, dont l'énergie est $E = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \lambda_i q_i^2$. Alors :

$$\langle E \rangle = n \langle \frac{1}{2} \lambda_1 q_1^2 \rangle = n \frac{k_B T}{2}$$

$\hookrightarrow$ $d\mathcal{P} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \prod_{i=1}^{n} dq_i = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{n} \left(e^{-\beta E_i} dq_i \right)$, donc $Z = \int \prod_{i=1}^{n} e^{-\beta E_i} dq_i$

$$\langle E_j \rangle = \langle \frac{1}{2} \lambda_j q_j^2 \rangle = \int E_j \, d\mathcal{P} = \frac{\int E_j \prod_{i=1}^{n} e^{-\beta E_i} dq_i}{\int \prod_{i=1}^{n} e^{-\beta E_i} dq_i} = \frac{\int E_j e^{-\beta E_j} dq_j}{\int e^{-\beta E_j} dq_j}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta E_j} dq_j = 2 \int_{0}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2} \lambda_j q_j^2} dq_j = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\lambda_j}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E_j e^{-\beta E_j} dq_j = \lambda_j \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2 k_B T}{\lambda_j} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Donc $\langle E \rangle = \sum_{j=1}^{n} \langle E_j \rangle = n \frac{k_B T}{2}$.

$$I_p = \int_{0}^{+\infty} x^p e^{-x^2} dx = \frac{2}{p+1} I_{p+2} \quad \text{avec} \quad I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \; I_1 = \frac{1}{2}$$

▶ Poser $\beta := \frac{1}{k_B T}$