

$\Rightarrow \Omega$ est continu

$$p(X_0) = \frac{1}{h^3 Z} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2 - \beta mgz}$$

$$\text{ou } Z = \frac{1}{h^3} \int dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{\beta}{2m} p^2 - \beta mgz}$$

$$\begin{cases} p_x, p_y, p_z \in \mathbb{R} \\ z \in \mathbb{R}^+ \end{cases}$$

$$(x, y) \in [0, L]^2 \quad \text{sol à } z=0$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{h^3} L^2 \int dz e^{-\beta mgz} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \right)^3$$

pas important de toute façon

$$= \frac{L^2}{h^3} \frac{k_B T}{mg} \left(\sqrt{2\pi m k_B T} \right)^3$$

$$\Rightarrow p(\vec{p}_0, \vec{r}_0) = \frac{1}{L^2} \frac{mg}{k_B T} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p_0^2}{2mk_B T} - \frac{mgz_0}{k_B T}}$$

$$\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$$

\Rightarrow densité de probabilité conjointe (6 variables)

Densité de probabilité marginale: $p(z_0) = \int d\vec{p} dx dy p(\vec{p}, x, y, z_0)$

$$p(z_0) = \left(\frac{k_B T}{mg} \right)^{-1} e^{-\frac{mgz_0}{k_B T}}$$

$$M = m d_A \quad \text{masse molaire}$$

$$R = d_A k_B$$

$$\Rightarrow p(z_0) = \left(\frac{k_B T}{mg} \right)^{-1} e^{-\frac{Mgz_0}{RT}}$$

Or $PV = nRT$ et $\frac{n}{V} \propto p(z_0)$
à l'altitude z_0

$$\Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \propto e^{-\frac{Mgz}{RT}}$$

$$\Rightarrow P(z) = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}$$

à $P(z=0)$

Loi barométrique

Toricelli (1600)

$$M = 30 \text{ g.mol}^{-1} \quad R = 8314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad T = 300 \text{ K} \quad g \approx 10 \text{ m.s}^{-2}$$

à 8000 m: $P = 0,37 \text{ atm}$

5-Distribution statistique de l'énergie

Quelle est la probabilité d'observer une énergie E_0 du système \mathcal{Y} ?

De nombreux micro-états X peuvent avoir la même énergie E_0 .

$$\begin{aligned} \text{Cas discret: } P(E_0) &= \underbrace{\text{card}(\Omega_{\mathcal{Y}}(E_0))}_{\equiv e^{S_{\mathcal{Y}}^{\text{mc}}(E_0)/k_B}} \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{E - TS^{\text{mc}}(E)}{k_B T}} \end{aligned}$$

On pose $F(E) = E - TS^{\text{mc}}(E)$: infra énergie libre
(\neq énergie libre car contrainte sur E)

$$P(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{F(E)}{k_B T}}$$

Rq: $P(E)$ maximale lorsque $F(E)$ minimale

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dE} (E - TS^{\text{mc}}(E)) = 0$$

$$\Leftrightarrow 1 - T \frac{1}{T_{\mathcal{Y}}^{\text{mc}}} = 0$$

$$\Leftrightarrow T = T_{\mathcal{Y}}^{\text{mc}}$$

L'énergie de \mathcal{Y} la plus probable est celle pour laquelle sa température micro canonique est égale à sa température canonique.

$$\text{D'autre part: } F(E) = F(E_m) + (E - E_m) \left. \frac{dF}{dE} \right|_{E_m} + \frac{1}{2} (E - E_m)^2 \left. \frac{d^2 F}{dE^2} \right|_{E_m} + \dots$$

$$\text{Donc: } P(E) = C e^{-\frac{(E - E_m)^2}{2\Delta E^2}} \quad \text{gaussienne}$$

$$\text{où } \Delta E^2 = -\frac{k_B T}{\left. \frac{d^2 F}{dE^2} \right|_{E_m}} \quad \text{or} \quad \left. \frac{d^2 F}{dE^2} \right|_{E_m} = -T \left. \frac{d^2 S}{dE^2} \right|_{E_m}$$

$$= -T \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{T^{mc}} \right) = \frac{T}{(T^{mc})^2} \frac{dT^{mc}}{dE} = \frac{T}{(T^{mc})^2} C_V$$

capacité calorifique
à volume constant \uparrow

Donc $\Delta E^2 = \int_B T_m^2 C_V$

\downarrow Fluctuations de l'énergie
à l'équilibre

Conséquences: $C_V > 0$ dans l'ensemble canonique

C_V extensive $\propto N$

Donc $\Delta E^2 \propto N$

Donc $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

l'énergie se pique autour
de sa moyenne à la limite
thermodynamique.

Écart mathématique: Théorème de la limite centrale

Soient $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$ v.a. indépendantes et S_N leur somme:

$$S_N = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_N$$

Les ξ_i ont même loi de probabilité (même p) telle que

$$\langle \xi \rangle = m \quad \text{moyenne}$$

$$\Delta \xi^2 = \sigma^2 \quad \text{variance}$$

Alors $\langle S_m \rangle = Nm$
 $\Delta S_m^2 = N\sigma^2$

et la loi de S_N , notée p_N , tend
vers une gaussienne.

$$\Rightarrow p_N(s) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi \Delta S_N^2}} e^{-\frac{(s - \langle S_N \rangle)^2}{2 \Delta S_N^2}} \quad \forall p$$

et $\frac{\Delta S_N}{\langle S \rangle} = \frac{\sqrt{N} \sigma}{Nm} = \frac{\sigma}{m} \frac{1}{\sqrt{N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

exemple: d/1 dé à 6 faces : distribution uniforme sur $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$
 $m = \frac{7}{2} \quad \sigma^2 = \frac{(6-1)(6-1+2)}{12} = \frac{35}{12}$

⇒ Somme de 1000 dés \approx gaussienne

moenne: $\frac{7}{2} N = 3500$ d'écart type $\Delta S_N = 54 \ll 3500$
 $= \sqrt{\frac{35}{12} \cdot 1000}$

b/ Nombre de participants dans les bureaux de vote

Soient N inscrits ($k=1 \dots N$)

Chaque inscrit k vote ou ne vote pas avec une certaine probabilité

On lui associe une v.a. notée $v_k = \begin{cases} 1 & \text{s'il vote} \\ 0 & \text{s'il ne vote pas} \end{cases}$

Le nombre de votants: $\sum_k v_k$

Si N grand \Rightarrow somme Gaussienne

c/ Energie: E d'un gaz parfait dans l'ensemble canonique

$$E = e_1 + e_2 + \dots + e_N \quad \text{où } e_k \text{ est l'énergie de chaque}$$

E est gaussienne et $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ particule (ici: cinétique)

6°) Equivalence d'ensembles

À la limite Thermodynamique, les ensembles micro-canonique et canonique sont équivalents. Le choix de l'un ou l'autre sera guidé par la faisabilité du calcul (seulement si $N \gg 1$)
 $N \rightarrow \infty$

* Dans l'ensemble canonique, la probabilité d'observer un état X ne dépend que de son énergie.

$$\Rightarrow \text{si } E_X = E_{X'} \text{ alors } P(X) = P(X')$$

Si $N \rightarrow \infty$ \uparrow se pique autour de sa valeur moyenne

$$\Rightarrow \text{si } E_X \neq \langle E \rangle \text{ alors } P(X) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

On a vu que $\langle E \rangle$ est égale à l'énergie d'un système isolé à $T^{mc} = T^c$

La distribution canonique tend bien vers la distribution micro-canonique car uniforme sur une couche d'énergie.

7°) La connaissance de Z donne accès aux grandeurs Thermodynamiques

Initialement, Z canonique est une fonction de (T, V, N)
On définit l'énergie libre:

$$F = -k_B T \ln Z$$

- Rq: - extension de $S = k_B \ln(\text{card } \Omega_E)$
- Z est sans dimension (on peut prendre \ln)
- Cette définition sera cohérente avec ce que l'on sait de l'énergie libre de la thermodynamique classique.
- F est fonction de (T, V, N)

* Calcul de l'énergie moyenne (= énergie interne U de la thermo)

Rappel: $Z = \sum_{x \in \Omega} e^{-\beta E_x} \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\langle E \rangle = \sum_{x \in \Omega} E_x P(x) \quad \text{ou} \quad P(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_x}$$

(cas discret)
Donc $\langle E \rangle = \frac{1}{Z(T)} \sum_{x \in \Omega} E_x e^{-\beta E_x}$

Z dépend de β ,
on ne peut pas le
rentrer dans la
dérivée $\frac{\partial}{\partial \beta}$.

$$= -\frac{1}{Z(T)} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{x \in \Omega} e^{-\beta E_x}$$

$$= -\frac{1}{Z(T)} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

* Calcul de l'entropie canonique

On sait que $S^c = -k_B \sum_{x \in \Omega} (\ln P(x)) P(x)$

$$\Rightarrow S^c = -k_B \sum_{x \in \Omega} P(x) \ln \frac{1}{Z} e^{-\beta E_x}$$

$$= -k_B \sum_{x \in \Omega} P(x) (-\ln Z - \beta E_x)$$

$$= k_B \ln Z + k_B \beta \langle E \rangle$$

car $\sum_x P(x) = 1$
et car $\sum_x P(x) E_x = \langle E \rangle$

$$= k_B \ln Z + \frac{1}{T} \langle E \rangle$$

$$S^c = -\frac{1}{T} F + \frac{1}{T} \langle E \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{F = \langle E \rangle - TS^c} \quad \text{comme attendu "}(U - TS)\text{"}$$

\Rightarrow À la limite thermodynamique, $\langle E \rangle$ devient E car les fluctuations sont négligeables et $S^c (= S^{mc})$ car équivalence $c - mc$ devient S

$$\text{Donc } F = U - TS$$

* Fluctuations ΔE de l'énergie

$$\text{Calculons } \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle E \rangle)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{Z} \sum_x E_x e^{-\beta E_x} \right)$$

$$= \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \right) \times Z \langle E \rangle + \frac{1}{Z} \sum_x E_x^2 e^{-\beta E_x}$$

$$= \left(\frac{1}{Z^2} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) Z \langle E \rangle + \sum_x E_x^2 P(x)$$

$$= -\langle E \rangle^2 + \langle E^2 \rangle = \Delta E^2 \text{ (variance)}$$

$$\text{Donc } \Delta E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

$$\text{or } \Delta E^2 = C_V k_B T^2$$

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

Formulaire canonique:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

$$F = \langle E \rangle - TS^C \quad (\text{permet de calculer } S^C)$$

$$S^C = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$\Delta E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

8°) β peut être vu comme multiplicateur de Lagrange

Remplaçons le thermostat par un système quelconque qui peut échanger de l'énergie avec \mathcal{Y} et avec le postulat suivant:

"À l'équilibre, la distribution des micro-états maximise l'entropie statistique"

$$S = -k_B \sum_X P(X) \ln P(X) \quad \text{avec 2 contraintes}$$

(au lieu d'une comme pour le micro-canonique)

$$\Rightarrow \sum_X P(X) = 1$$

$$\text{et } \sum_X E_X P(X) = E_m \quad \text{énergie moyenne que l'on souhaite avoir}$$

Si on a m micro-états, notons $P_k = P(X_k)$

$$g = S(P_1, P_2, \dots, P_m) - \lambda \left(\sum_{k=1}^m P_k - 1 \right) - \mu \left(\sum_{k=1}^m E_k P_k - E_m \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial g}{\partial P_k} = \frac{\partial S}{\partial P_k} - \lambda - \mu E_k$$

$$= -k_B (\ln P_k + 1) - \lambda - \mu E_k \stackrel{\text{à maximisation}}{=} 0$$

$$\Rightarrow \ln P_k = -\frac{\lambda + \mu E_k}{k_B} - 1$$

$$\Rightarrow P_k = e^{-1 - \frac{\lambda}{k_B} - \frac{\mu E_k}{k_B}}$$

identifié à $\frac{1}{Z}$ ↘ identifié à β

$\beta = \frac{\mu}{k_B}$ est donc un multiplicateur de Lagrange à k_B près qui impose $\langle E \rangle = E_m$

Encart mathématique: changement de variables dans les distributions de probabilités continues

a/ Une seule v.a

Soit $p_{\xi}(x)$ la distribution d'une v.a continue x

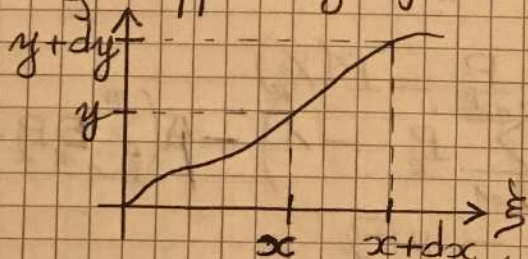
Et une autre v.a: $\mathcal{Y} = g(\xi)$

ex: $\xi = v$

$$\mathcal{Y} = E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

On connaît $p(v)$. Que vaut $p(E_k)$?

On suppose g bijective



Si $dx \rightarrow 0$:

$$dy = g'(\xi) dx$$

On a (bijection) $P(x \leq \xi \leq x+dx) = P(y \leq \mathcal{Y} \leq y+dy)$
(autant de micro-états dans chaque intervalle)

$$\Leftrightarrow p_{\xi}(x) dx = p_{\mathcal{Y}}(y) dy$$

$$\text{Donc } p_{\xi}(x) = g'(\xi) p_{\mathcal{Y}}(y)$$

donc

$$p_{\mathcal{Y}}(y) = \frac{p_{\xi}(x)}{|g'(\xi)|}$$

si jamais $g'(\xi) < 0$
car $p > 0 \forall$ la v.a

ex: $\xi = v \geq 0$

$$\mathcal{Y} = E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\text{D'où } p(v) = \frac{p(E_k)}{mv}$$

$$\Rightarrow p(E_k) = p(v) mv$$

b/ Cas d'un couple ou d'un vecteur de v.a

(ξ_1, ξ_2) deux v.a

$$y_1 = g_1(\xi_1, \xi_2)$$

$$y_2 = g_2(\xi_1, \xi_2)$$

$$\text{On connaît } p(x_1, x_2) = p_{\xi_1, \xi_2}(x_1, x_2)$$

$$\text{Que vaut } q(y_1, y_2) = p_{y_1, y_2}(y_1, y_2) ?$$

$$\text{On doit avoir } p(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = q(y_1, y_2) dy_1 dy_2$$

$$\text{avec } dy_1 dy_2 = \left| \frac{D(y_1, y_2)}{D(x_1, x_2)} \right| dx_1 dx_2$$

$$\text{avec } \frac{D(y_1, y_2)}{D(x_1, x_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial y_2}{\partial x_1} & \frac{\partial y_2}{\partial x_2} \end{vmatrix}$$

\Rightarrow Jacobien

$$\text{On a aussi } dx_1 dx_2 = \frac{1}{\frac{D(y_1, y_2)}{D(x_1, x_2)}} dy_1 dy_2$$

$$\text{On a : } q(y_1, y_2) = \frac{p(x_1, x_2)}{\left| \frac{D(y_1, y_2)}{D(x_1, x_2)} \right|}$$

IV - Gaz Parfait monoatomique - Pression - Paradoxe de Gibbs

1 - Pression canonique - Potentiel chimique canonique

Rappel: $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

On définit donc $p^c = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$

$$\mu^c = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}$$

À la limite thermodynamique $p^c = p^{mc}$

$$\mu^c = \mu^{mc}$$

2 - Gaz parfait classique monoatomique

(À T ambiante, pas d'excitation thermique des niveaux d'énergie)

Soient N particules supposées ponctuelles de même masse m (atomes sans degrés de liberté internes)

$$\Omega = \{ \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N \}$$

On a $Z_{\text{canonique}} = \frac{1}{h^{3N}} \int_V d\vec{r}_1 \dots \int_V d\vec{r}_N \int d\vec{p}_1 \dots \int d\vec{p}_N e^{-\beta \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m}}$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{h^3} \left(\int_V d\vec{r}_1 \int d\vec{p}_1 e^{-\frac{\beta \vec{p}_1^2}{2m}} \right) \times \dots \times \left(\int_V d\vec{r}_N \int d\vec{p}_N e^{-\frac{\beta \vec{p}_N^2}{2m}} \right) \frac{1}{h^3}$$

Donc $Z = Z_1^N$ où $Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_V d\vec{r}_1 \int d\vec{p}_1 e^{-\frac{\beta \vec{p}_1^2}{2m}}$

est la fonction de partition canonique à une particule, car les particules n'interagissent pas entre elles

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_V d\vec{r} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z e^{-\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \beta}$$

$$= \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \right)^3 = \frac{V}{h^3} \left(2\pi m k_B T \right)^{\frac{3}{2}}$$

\Rightarrow car intégrale de $-\infty$ à $+\infty$

D'où:
$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad \text{et } Z = Z_1^N$$

Par exemple:
$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln Z_1$$

$$= -N k_B T \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)$$

Calculons la pression:
$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V}$$

$$\Rightarrow pV = N k_B T = \frac{N}{dP} RT = mRT$$

\Rightarrow on retrouve un résultat bien connu

Calculons l'énergie interne:
$$\langle E \rangle = U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$= \frac{3}{2} mRT \quad (\text{ne dépend que de } T)$$

$$C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{3}{2} mR = \frac{3}{2} N k_B$$

Calculons l'entropie:
$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \ln V$$

$$+ \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} N k_B T \right) \dots$$

$$\Rightarrow S = N k_B \left(\ln V + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)$$

\Rightarrow il y a un os, c'est non extensif à cause du $\ln V$ (cf paragraphe suivant)

* Distribution de Maxwell-Boltzmann

Pour une particule:
$$p(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi m k_B T)^3}} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \frac{1}{V}$$

Obtenue en disant que les $N-1$ autres particules jouent le rôle de réservoir, donc la particule est décrite par l'ensemble canonique.