

Discussion:

- c'est bien ce qu'on attend d'une température
 - On peut montrer dans un cas très général que $T > 0$
 - C'est le choix de k_B qui fixe l'unité de S et donc de T
 - T peut descendre très près de $T = 0$ K, expérimentalement
- Record: $T \approx \mu K$ (atomes froids)

- T n'est à priori pas bornée supérieurement
- En physique statistique hors équilibre, si \mathcal{Y} n'est pas à l'équilibre, il évolue de sorte que son entropie augmente avec E : $\frac{ds(E, E_1)}{dE} > 0$

$$= \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dE} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE}$$

$\underbrace{\frac{dE_2}{dE}}_{-\frac{dE_1}{dE}}$

$$\Rightarrow \frac{dE_1}{dE} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

$$\text{Si } T_1 > T_2 : \frac{dE_1}{dE} < 0$$

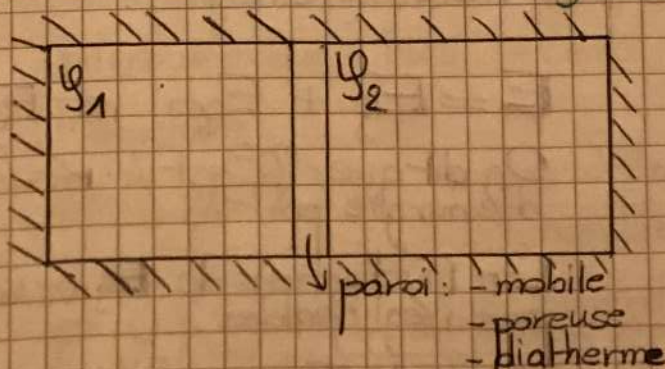
Le corps chaud fournit de la chaleur au corps froid.

C'est aussi une propriété attendue de la température.

\Rightarrow * D'où cette définition de T .

Rq: si 3 systèmes en contact, à l'équilibre $T_1 = T_2 = T_3$

6 - Généralisation aux échanges de volume et de particules



Mobile: \mathcal{Y}_1 et \mathcal{Y}_2 peuvent s'échanger du volume

$$V_1 + V_2 = V$$

Poreuse: peuvent s'échanger des particules:

$$N_1 + N_2 = N$$

On définit:

* la pression micro-canonique P par:

$$\frac{P}{T} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N}$$

* le potentiel chimique micro-canonique μ :

$$\frac{\mu}{T} \equiv - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V}$$

cF: $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ en thermo. classique

À l'équilibre, on montre comme au 5- que:

$$P_1 = P_2$$

$$\text{et } \mu_1 = \mu_2$$

NB: * P toujours positive (ou presque)

* μ a un signe quelconque.

III - L'ensemble canonique - système fermé en contact avec thermostat

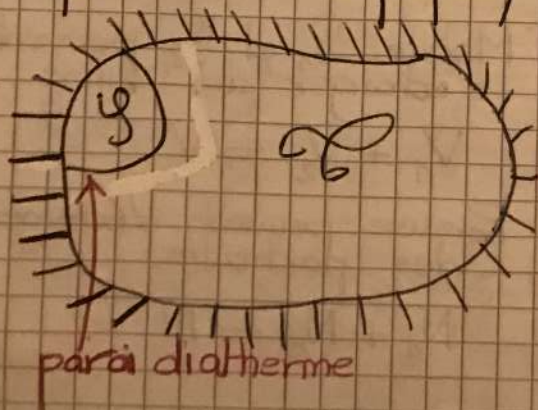
Changement du paradigme: E n'est plus fixée, c'est T qui est imposée et contrôle E

1 - Contexte:

V, N fixés

E peut fluctuer car \mathcal{Y} est en contact avec un thermostat \mathcal{C}

Rq: \mathcal{C} macroscopique; \mathcal{Y} pas nécessairement



$$E = E_Y + E_C \quad \text{et } E_Y \ll E_C$$

On dit que \mathcal{C} est un réservoir d'énergie pour \mathcal{Y} .

Les fluctuations de E_Y ne sont pas négligeables.

Celles de E_C si. La température microcanonique de \mathcal{C} (car \mathcal{C} macro) est: $\frac{1}{T} = \frac{\partial S_C}{\partial E_C}$

On dit que \mathcal{G} impose sa température à \mathcal{Y} et que T est la température canonique de \mathcal{Y} notée T^c (ou T s'il n'y a pas d'ambiguïté).

$$T_{\mathcal{Y}}^c = T_{\mathcal{G}}^{mc}$$

$T_{\mathcal{G}}^{mc}$ indépendante de l'état et de l'énergie de \mathcal{Y}

Rq: sont imposés à \mathcal{Y} : V, N, T^c

On note E l'énergie de \mathcal{Y}

$$\text{et } E_{\text{TOT}} = E + E_{\mathcal{G}}$$

2 - Distribution canonique des micro-états (Distribution de Gibbs)

X désigne un micro-état de \mathcal{Y} d'énergie E_X

Y est un micro-état de \mathcal{G} d'énergie E_Y

Un micro-état du couple $(\mathcal{Y} - \mathcal{G})$ noté $\mathcal{Y} \cup \mathcal{G}$ est un couple (X, Y) tel que $E_{(X, Y)} = E_X + E_Y = E_{\text{TOT}}$ qui elle est fixée car $\mathcal{Y} \cup \mathcal{G}$ est isolé.

Important: à un X_0 donné, correspondent de nombreux Y tels que $E_X + E_Y = E_{\text{TOT}}$

auxquels on associera une entropie $S_{\mathcal{G}} = k_B \ln(\text{nombre de micro-états})$ (à l'équilibre)

Quelle est la probabilité que \mathcal{Y} soit dans X_0 ?

Montrons que $P(X_0) \propto e^{-\frac{E_X}{k_B T}} = e^{-\beta E_X}$

En effet, $\mathcal{Y} \cup \mathcal{G}$ est isolé, donc décrit par l'ensemble microcanonique: tous ses micro-états sont équiprobables à l'équilibre.

$$\text{Donc } P(X_0) = \frac{\text{nombre d'états de } \mathcal{G} \text{ d'énergie } E_{\text{TOT}} - E_{X_0}}{\text{nombre total d'états de } \mathcal{Y} \cup \mathcal{G}}$$

$$P(X_0) = \frac{\text{nombre de (cas discrets) cas favorables}}{\text{nombre de possibilités}} = C \cdot \text{card } \Omega_{\mathcal{G}}(E_{\text{TOT}} - E_{X_0})$$

où C est telle que $\sum_{X \in \Omega_{\mathcal{Y}}} P(X_0) = 1$ (normalisation)

D'autre part, par définition de l'entropie micro-canonique,

$$S_{\text{gc}}^{\text{mc}}(E_{\text{tot}} - E_x) \equiv k_B \ln(\text{card } \Omega_{\text{gc}}(E_{\text{tot}} - E_x))$$

$$P(X_0) = C e^{S_{\text{gc}}^{\text{mc}}(E_{\text{tot}} - E_{X_0}) / k_B}$$

Or, $\mathcal{Y} \ll \mathcal{G}$ donc $E_{X_0} \ll E_{\text{tot}}$

$$\Rightarrow S_{\text{gc}}^{\text{mc}}(E_{\text{tot}} - E_{X_0}) = S_{\text{gc}}^{\text{mc}}(E_{\text{tot}}) - E_{X_0} \frac{dS_{\text{gc}}^{\text{mc}}}{dE}(E_{\text{tot}})$$

$$\text{or } \frac{dS_{\text{gc}}^{\text{mc}}}{dE} = \frac{1}{T^{\text{mc}}} = \frac{1}{T_{\mathcal{Y}}}$$

$$\text{D'où } P(X_0) = C / e^{-\frac{E_{X_0}}{k_B T_{\mathcal{Y}}}}$$

notée T s'il n'y a pas d'ambiguïtés

$$P(X_0) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_{X_0}}{k_B T}}$$

distribution de Gibbs

$$\frac{1}{Z} \text{ assure que } \sum_{X_0} P(X_0) = 1$$

$$\text{Donc } Z = \sum_{X \in \Omega_{\mathcal{Y}}} P(X_0)$$

$$\text{Avec } Z = \sum_{X \in \Omega_{\mathcal{Y}}} e^{-\frac{E_X}{k_B T}}$$

Fonction de partition canonique

3 - Discussion

- Jusque là, \mathcal{Y} n'est pas forcément macroscopique (N peut être égal à 1)
- Tous les micro-états de \mathcal{Y} sont à priori, maintenant, accessibles. Par contre, leur probabilité dépend de l'énergie

• Cas continu: densité de probabilité sur $\Omega_{\mathcal{Y}}$

$$p(X) = \frac{1}{\int \Omega_{\mathcal{Y}}} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_X} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{1}{\int \Omega_{\mathcal{Y}}} \int dX e^{-\beta E_X}$$

\downarrow multiplié par dX pour avoir une probabilité

Z sans dimension

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

(\mathbb{Z} n'a pas de dimension)

On vérifie que $\int_{\Omega} dX \, p(X) = 1$

Attention: $P(X)$ n'est pas la probabilité que \mathcal{Y} ait l'énergie E_X , mais qu'il soit dans un état d'énergie E_X

Nous verrons que : $P(E) = (\text{nombre de } X \text{ d'énergie } E) \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$

$k_B T$ qui a la dimension d'une énergie ($4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ si $T = 300 \text{ K}$) donne l'échelle d'énergie du système.

$$E_X \gg k_B T \Rightarrow P(X) \rightarrow 0$$

$k_B T$ s'appelle l'énergie thermique

• Encart mathématique

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

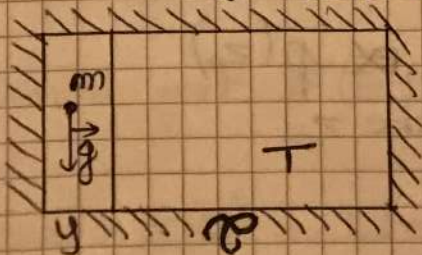
$$\text{Rq: } \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} = \sqrt{2\pi\sigma^2}$$

4 - Exemple : gaz parfait dans le champ gravitationnel

Système isolé : atmosphère = $\mathcal{Y} \cup \mathcal{G}$

où : \mathcal{Y} : une molécule

\mathcal{G} : toutes les autres



Rq: l'énergie d'interaction entre \mathcal{Y} et \mathcal{G} est bien négligeable car gaz parfait.

$$E_X = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + mgz = \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz$$

et un micro-état X est caractérisé par $\vec{\pi} = (x, y, z)$ et \vec{p} son impulsion