La densité de probabilité marginale de ξ_1 est définie par :

$$p_{\xi_1}(x_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \, p(x_1, x_2)$$

<u>ex :</u> $p(x, v)$

$\Rightarrow \int dx \, p(x, v)$ donne la distribution des vitesses

<u>Rappel :</u> ξ_1 et ξ_2 sont des variables aléatoires indépendantes si $\forall x_1, \forall x_2$: $P(\xi_1 \geqslant x_1 \cap \xi_2 \geqslant x_2)$

$$= P(\xi_1 \geqslant x_1) \cdot P(\xi_2 \geqslant x_2)$$

$$\Rightarrow P(\xi_1 \in [x_1, x_1 + \delta x_1] \cap \xi_2 \in [x_2, x_2 + \delta x_2])$$

$$= P(x_1 \leqslant \xi_1 \leqslant x_1 + \delta x_1) \times P(x_2 \leqslant \xi_2 \leqslant x_2 + \delta x_2)$$

$$\boxed{p(x_1, x_2) = p_{\xi_1}(x_1) \, p_{\xi_2}(x_2)}$$

* <u>Encart mathématique 3 :</u> <u>somme de v.a.i et produit de convolution</u>

ξ_1, ξ_2 v.a.i

et $\xi = \xi_1 + \xi_2$ de densité p_ξ

alors $\boxed{p_\xi = p_{\xi_1} * p_{\xi_2}}$

<u>Démonstration :</u> Fonction de répartition de ξ

$$F_\xi(x) = \int_{-\infty}^{x} p_\xi(x) dx = P(\xi \leqslant x)$$

<u>Rappel</u> Fonction de Heaviside H

$P(\xi_1 + \xi_2 \leqslant x) = 1$ ssi $x_1 + x_2 \leqslant x$ (d'où Heaviside)

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \, p(x_1, x_2) H(x - (x_1 + x_2))$$

avec $p(x_1, x_2) = p_{\xi_1}(x_1)\, p_{\xi_2}(x_2)$ car v.a indépendantes

On pose : $\begin{cases} x' = x_1 + x_2 \\ y' = x_1 \end{cases}$ Jacobien $= 1$

D'où $\mathbb{P}(\xi_1 + \xi_2 \leqslant x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy'\, p_{\xi_1}(y')\, p_{\xi_2}(x' - y')\, H(x - x')$ $x \geqslant x'$

Donc $F_\xi(x) = \int_{-\infty}^{x} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dy'\, p_{\xi_1}(y')\, p_{\xi_2}(x' - y')$

$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx'\, (p_{\xi_1} * p_{\xi_2})(x')$

$\Rightarrow p_\xi = \dfrac{dF_\xi(x)}{dx} = p_{\xi_1} * p_{\xi_2}$

II – Ensemble micro-canonique pour un système isolé à l'équilibre

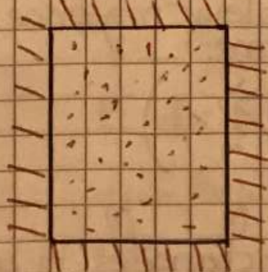
1 – Définition de l'ensemble micro-canonique

C'est l'ensemble des micro-états d'un système $\mathcal{S}$ parfaitement isolés.

Sont constants : **N** le nombre de particules

V le volume

E l'énergie totale



2 – Théorème d'équiprobabilité (postulat Fondamental)

NB : c'est un corollaire du théorème de Liouville.

Pour un système isolé et à l'équilibre, tous les micro-états sont équiprobables. (Gibbs)

Idée de base : n'ayant aucune raison de privilégier certains micro-états, on considère qu'ils jouent tous le même rôle à l'équilibre.

Toute la physique statistique va découler de ce théorème.

- Conséquence : l'entropie, dite micro-canonique, d'un système isolé à l'équilibre :

$$S = k_B \ln(\text{card}\,\Omega_{(E)})$$

↳ ensemble des micro-états d'énergie E.

C'est la valeur maximale qu'elle puisse prendre (−S est donc minimisé)

Théorème fondamental ⟺ S est maximale à l'équilibre pour un système isolé.

- Si Ω continu, alors $\boxed{S = k_B \ln(\rho(E))}$ à l'équilibre où ρ(E) est la densité d'états (csq du IV-I-2-)

Rq : rigoureusement : $S = k_B \ln(\rho(E)\delta E)$ mais $\ln(\rho(E)) \ggg \ln(\delta E)$ le plus souvent

3 - Distribution d'une variable interne

Rappel : grandeurs extensives et intensives

Les observables qui caractérisent les systèmes macroscopiques se divisent en 2 grandes classes :

* les grandeurs extensives, dont la valeur moyenne est proportionnelle à la taille du système :

$$\langle O \rangle \propto N \quad (\text{si } N \gg 1)$$

* les grandeurs intensives qui sont inchangées si on change la taille du système : $\langle O \rangle \underset{N\to\infty}{\to} \text{cte}$

Exemples : V, E, F, S extensives

p, T, μ intensives

Le rapport de 2 grandeurs extensives est intensif (densités...)

Question : comment varient avec N les fluctuations ΔO de O autour de sa valeur moyenne ?

Résultat : $\boxed{\dfrac{\Delta O}{\langle O \rangle} \propto \dfrac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow[N\to\infty]{} 0}$ que O soit intensive ou extensive

Pour une observable qui n'est pas fixée à priori et qui fluctue donc au gré de l'agitation thermique

Exemple : nombre de molécules dans la moitié supérieure du récipient :
$$\langle O \rangle = \frac{N}{2}$$

$\omega(E, y)$: ensemble des micro-états d'énergie E et pour lesquels l'observable O en question, extensive ou intensive, a pour valeur y.

(Ω discret)

$$\sum_y \text{card}\left(\omega(E,y)\right) = \text{card}\,\Omega(E)$$ ensemble des micro états d'énergie E

Si Ω est continu : on définit la densité d'état partielle $\rho(E, y)$ telle que $\rho(E,y)\delta E\,\delta y$ est le nombre d'états d'énergie comprise entre E et $E+\delta E$ et telle que O est comprise entre y et $y+\delta y$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dy\, \rho(E, y) = \rho(E)$$ densité d'états

Définition : entropie microcanonique partielle associée à l'observable

$s(y) = k_B \ln \text{card}\left(\omega(E,y)\right)$ discret

$s(y) = k_B \ln \rho(E,y)$ continu

Fixer y revient à contraindre le milieu

Restons dans le cas continu pour simplifier :

$$\rho(E,y) = e^{\frac{s(y)}{k_B}}$$

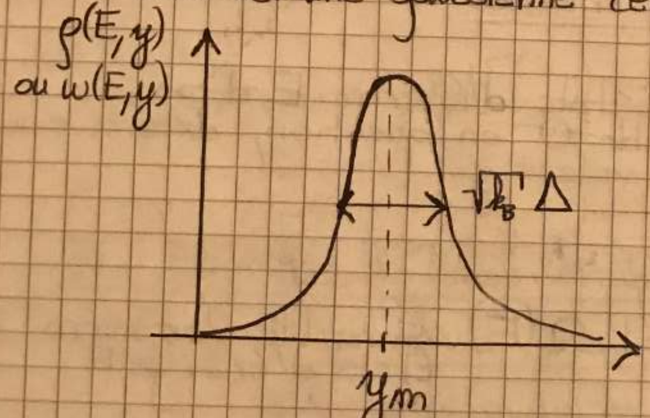
Supposons que s admet un maximum en y_m (c'est la valeur de y la plus probable)

On a : $$s(y) = s(y_m) + \underbrace{\left.\frac{ds}{dy}\right|_{y_m}}_{=0 \text{ car extremum}} (y-y_m) + \frac{1}{2}\underbrace{\left.\frac{d^2s}{dy^2}\right|_{y_m}}_{<0 \text{ car maximum}}(y-y_m)^2 + \dots$$

$$\simeq s(y_m) - \frac{1}{2\Delta^2}(y-y_m)^2 \qquad \left(\text{on pose } -\frac{1}{\Delta^2} = \left.\frac{d^2s}{dy^2}\right|_{y_m}\right)$$

$$\Rightarrow \rho(E,y) \simeq \rho(E,y_m)\, e^{-\frac{1}{2k_B\Delta^2}(y-y_m)^2}$$

Ceci est une gaussienne centrée en y_m (valeur moyenne)



Variance : $$\Delta y^2 = \frac{-k_B}{\left.\frac{d^2s}{dy^2}\right|_{y_m}} \quad (*)$$

4 – "Piquage" de la distribution à la limite thermodynamique ($N \to \infty$)

- (*) $$\Delta y^2 \simeq -\frac{k_B}{\left\{\frac{s(y_m+\delta y) - 2s(y_m) + s(y_m - \delta y)}{\delta y^2}\right.} \quad \text{où } \delta y \ll y_m$$

tend vers la dérivée seconde si $\delta y \to 0$

- Soit 2 systèmes :

N extensif	①	②	
	N_0	λN_0	$(\lambda > 1)$
y_m	y_m	λy_m	
δy	δy	$\lambda \delta y$	(choix)
$s(y_m)$	$s(y_m)$	$\lambda s(y_m)$	par extensivité

	N_0	λN_0 $\lambda \gg 1$
$s(y_m \pm y)$: Δy^2	$s(y_m + \delta y)$	$s(\lambda y_m + \lambda \delta y) = \lambda s(y_m + \delta y)$ $\lambda \Delta y^2$
<u>intensif:</u>		
y_m $s(y_m \pm \delta y)$ δy Δy^2	y_m $s(y_m \pm \delta y)$ δy Δy^2	y_m $\lambda s(y_m \pm \delta y)$ δy (choix, car y ne change pas) $\frac{1}{\lambda} \Delta y^2$

<u>Conclusion:</u>

Si O est extensif: $\frac{\Delta y}{y_m} \xrightarrow{} \frac{\sqrt{\lambda}\,\Delta y}{\lambda\, y_m} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \frac{\Delta y}{y_m}$ (①, ②)

Si O est intensif: $\frac{\Delta y}{y_m} \xrightarrow{} \frac{1/\sqrt{\lambda}\,\Delta y}{y_m} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \frac{\Delta y}{y_m}$ (①, ②)

Donc : $\boxed{\frac{\Delta y}{y_m} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}}$ On multiplie $\frac{\Delta y}{y_m}$ pour $N=1$ par $\frac{1}{\sqrt{N_0}}$ pour N_0 particules

$\Rightarrow$ Plus N croît, plus la gaussienne est étroite (piquée) à la limite thermodynamique. La largeur de $\rho(E, y)$ (ou de $w(E, y)$) est faible devant sa moyenne

<u>ex:</u> si $N = \mathcal{N}_A$: $\frac{\Delta y}{y_m} \simeq 10^{-12}$

Plus formellement: $\rho(E, y) \xrightarrow[N \to \infty]{} C^{te}\, \delta(y - y_m)$

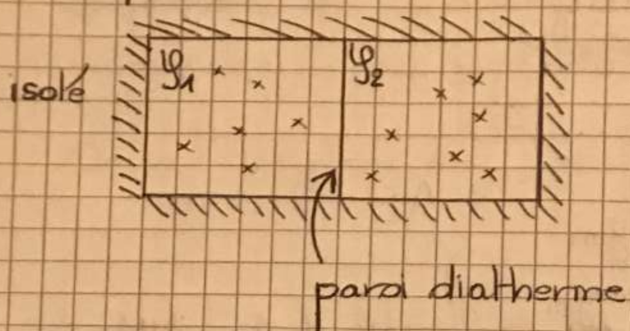
(*) <u>Remarque</u> : $E = E_1 + E_2 + E_{12}$
↳ interaction entre les particules de S_1 et celles de S_2.

Ici, on suppose $E_{12} \ll E$

D'autre part, l'entropie est additive : si $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ sont presque indépendants (ie s'ils n'interagissent pas), $S_{\mathcal{S}} = S_{\mathcal{S}_1} + S_{\mathcal{S}_2}$

5 - Equilibre entre deux sous-systèmes - Définition de T microcanonique

Système $\mathcal{S}$:



E_1 : énergie de $\mathcal{S}_1$

$E_2 = E - E_1$ énergie de $\mathcal{S}_2$

E_1 peut-être vue comme une variable interne de $\mathcal{S}$. Elle fluctue au cours du temps.

Quelle est sa valeur moyenne ? (sa valeur la plus probable)

Remarque : voir (*) sur page précédente

$\mathcal{S}_{\mathcal{S}} = s(E, E_1) \Rightarrow S_1(E_1) = S_{\mathcal{S}_1}$ entropie du système s'il était isolé.

$$S_2(E_2) = S_{\mathcal{S}_2} = S_2(E - E_1)$$

Notons $E_{1,m}$ la valeur la plus probable de E_1.

N.B : C'est la valeur de E_1 que l'on mesure avec une très faible incertitude puisque $\Delta E_1 \ll E_{1,m}$ lorsque $N \to \infty$ (cf 4-)

$$\Rightarrow \left.\frac{ds(E, E_1)}{dE_1}\right|_{E_{1,m}} = 0$$

$$\left.\frac{dS_1}{dE_1}\right|_{E_{1,m}} + \left.\frac{dS_2}{dE_1}\right|_{E_{2,m}} = 0 \qquad dE_1 = -dE_2$$

$$\Rightarrow \left.\frac{dS_1}{dE_1}\right|_{E_{1,m}} - \left.\frac{dS_2}{dE_2}\right|_{E - E_{1,m} \equiv E_{2,m}} = 0$$

On définit : $\boxed{\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}}$ où T est la température micro-canonique

Alors : $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$ pour la valeur la plus probable de E_1 (et donc de E_2 puisque E fixée)

Conclusion : à l'équilibre, les températures micro-canoniques de 2 systèmes en contact thermique sont égales