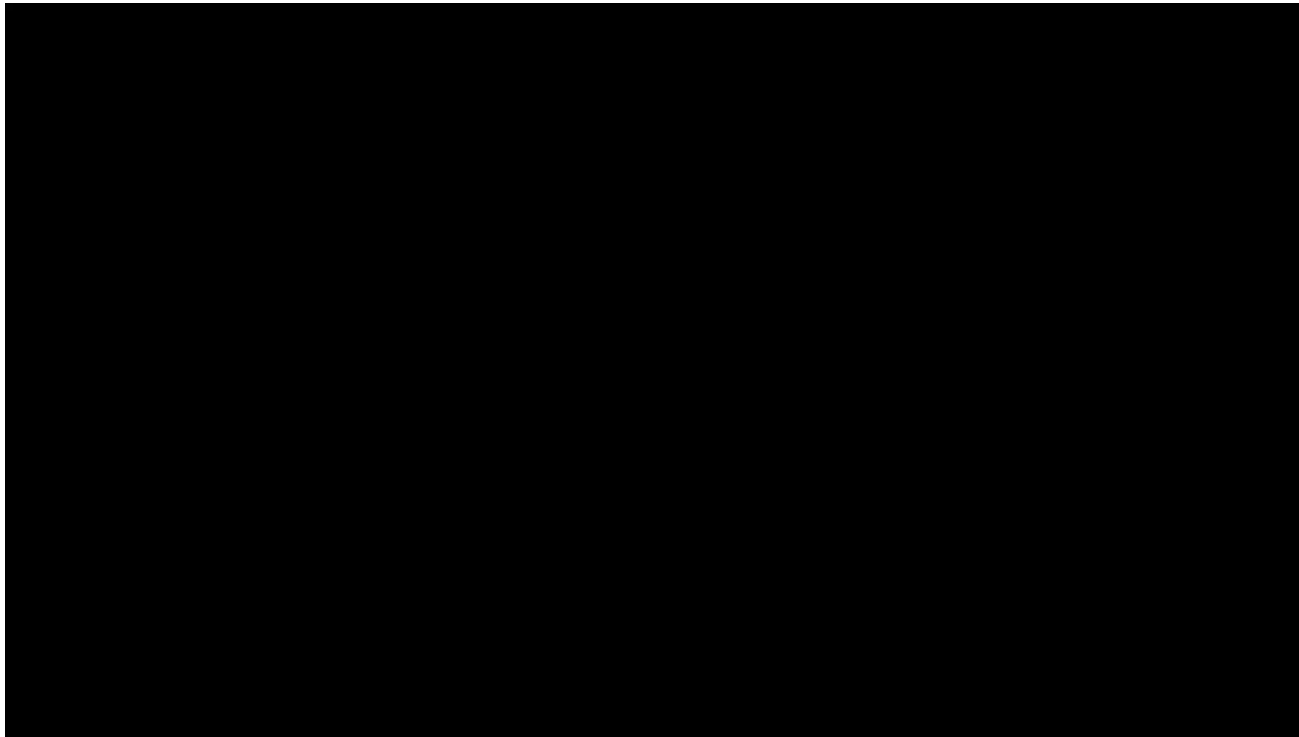
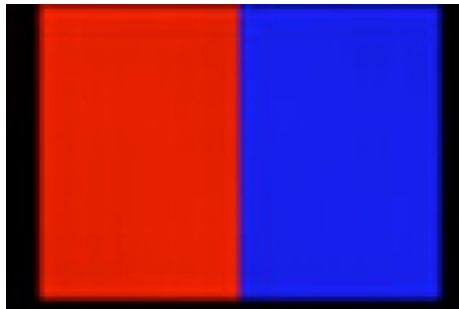


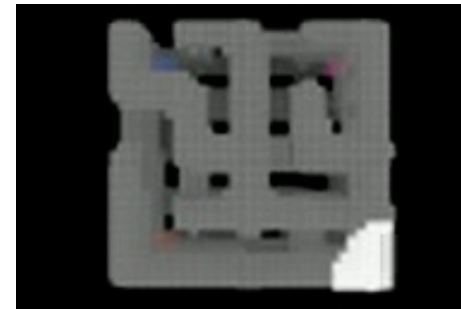
Irréversibilité et équilibre : illustrations



Urnes d'Ehrenfest



Mélange binaire



Diffusion de gaz

Equilibre d'un système isolé

Ensemble **micro-canonique** : $\{U_0, N_0, V_0\}$

Tous les micro-états accessibles sont **équiprobables**
(principe du désordre maximal)

L'entropie à l'**équilibre** est :

$$S = k_B \ln \left(W(U_0, N_0, V_0) \right)$$

Mesure d'une quantité macroscopique

Distribution statistique $p(a)$ de toute variable macroscopique A :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{W} \sum_{k=1}^W A_k$$

En comptant le nombre de micro-états qui ont une valeur de A dans $[a, a+da]$:

$$p(a) da = \frac{w(a)}{W} da$$

Dans la limite *thermodynamique*, la valeur **moyenne** est la valeur **la plus probable**, donc celle qui maximise :

$$S_A = k_B \ln \left(w(a, U_0, N_0, V_0) \right)$$

Valeur la plus probable

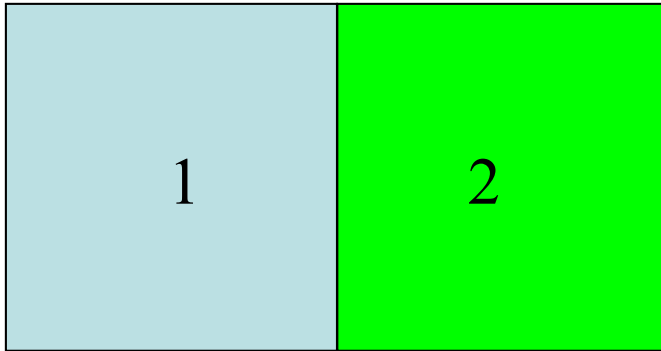
- ➡ Les valeurs macroscopiques fluctuent autour de leur valeur d'équilibre.
- ➡ Les fluctuations relatives sont très faibles
➔ comportement de type **gaussien**.
- ➡ Pour une gaussienne, la moyenne est la valeur la plus probable.

$$\frac{\partial S}{\partial a}(\tilde{a}, U_0, N_0, V_0) = 0$$

Systèmes en contact

- On se place dans l'approximation de **couplage faible**.
- Forces en présence : à courte portée (van der Waals).
- Systèmes interagissant par leur surface, sur une épaisseur de l'ordre de quelques Angströms.

Systèmes sans interaction



$$U = U_1 + U_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

L'entropie à l'équilibre de systèmes isolés est **extensive**.

Systèmes échangeant de l'énergie

L'énergie de chaque système peut fluctuer de manière importante, mais la somme reste constante (aux fluctuations près). L'énergie du premier système est une variable aléatoire :

$$S(U_1, U_0, N_0, V_0) = S_1(U_1, N_1, V_1) + S_2(U_0 - U_1, N_2, V_2)$$

Mesure **la plus probable** :

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S_1}{\partial U}(U_1, N_1, V_1) = \frac{\partial S_2}{\partial U}(U_0 - U_1, N_2, V_2)$$

La température

$$\frac{\partial S_1}{\partial U}(U_1, N_1, V_1) = \frac{\partial S_2}{\partial U}(U_2, N_2, V_2)$$

Les systèmes s'échangent de l'énergie jusqu'à atteindre un point où leurs « susceptibilités » de désordre vis-à-vis de l'énergie s'égalisent.

On définit ainsi une variable intensive :

$$\beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}(U, N, V) = \frac{1}{k_B T}$$

Systèmes échangeant de l'énergie et des particules

On applique le même schéma, en faisant cette fois varier l'énergie et le nombre de particules :

$$S(U_1, N_1, U_0, N_0, V_0) = S_1(U_1, N_1, V_1) + S_2(U_0 - U_1, N_0 - N_1, V_2)$$

Mesures les plus probables :

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U}(U_1, N_1, V_1) - \frac{\partial S_2}{\partial U}(U_0 - U_1, N_0 - N_1, V_2) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial N}(U_1, N_1, V_1) - \frac{\partial S_2}{\partial N}(U_0 - U_1, N_0 - N_1, V_2) = 0$$

Deux quantités égales à l'équilibre

Les systèmes s'échangent de l'énergie et des particules jusqu'à atteindre un point où leurs « **susceptibilités** » de désordre vis-à-vis de l'énergie et du nombre de particules s'égalisent.

On définit deux variables intensives :

$$\beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}(U, N, V) = \frac{1}{k_B T}$$

$$-\mu_e \beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N}(U, N, V) = -\frac{\mu_e}{k_B T}$$

Systèmes échangeant de l'énergie, des particules et du volume

On applique le même schéma, en faisant cette fois varier l'énergie, le nombre de particules et le volume :

$$S(U_1, N_1, V_1, U_0, N_0, V_0) = S_1(U_1, N_1, V_1) + S_2(U_0 - U_1, N_0 - N_1, V_0 - V_1)$$

$$\beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}(U, N, V) = \frac{1}{k_B T}$$

$$-\mu_e \beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N}(U, N, V) = -\frac{\mu_e}{k_B T}$$

$$P_e \beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial V}(U, N, V) = \frac{P_e}{k_B T}$$

Lien avec la thermodynamique

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) dN + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV$$

Et donc

$$dS = \frac{1}{T_e} dU - \frac{\mu_e}{T_e} dN + \frac{P_e}{T_e} dV$$

$$dU = T_e dS + \mu_e dN - P_e dV$$

Température absolue

Potentiel chimique

Pression

Le gaz : le modèle à N particules

Un gaz peut être considéré comme un système de N particules en interaction :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$$

Énergie cinétique

Énergie d'interaction

Potentiel externe

Approximation : somme de N particules indépendantes

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$$

Le gaz parfait

On considère un gaz parfait constitué de particules distinctes **sans interaction** :

$$U_0 = \sum_{i=1}^{N_0} \frac{p_i^2}{2m}$$

Ceci définit une hypersphère en dimension $3N_0$. Le volume compris à l'intérieur de cette sphère est :

$$A_{3N_0} \left(\sqrt{2mU_0} \right)^{3N_0} \quad A_N = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{\left(\frac{N}{2}\right)!}$$

Donc le nombre d'états accessibles est la différentielle de ce volume :

$$W = A_{3N_0} 3N_0 \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{U_0}} \frac{(\sqrt{2mU_0})^{3N_0-1}}{\frac{(2\pi\hbar)^{3N_0}}{V_0^{N_0}}} \delta U_0$$

L'entropie du gaz parfait

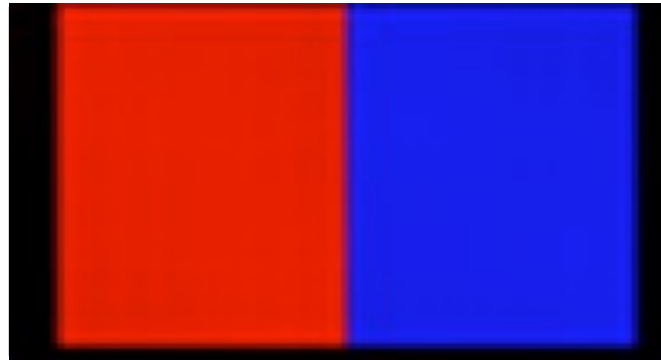
$$S = k_B \ln(W) = k_B \ln \left(A_{3N_0} 3N_0 \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{U_0}} \frac{(\sqrt{2mU_0})^{3N_0-1}}{\frac{(2\pi\hbar)^{3N_0}}{V_0^{N_0}}} \delta U_0 \right)$$

$$S \approx N_0 k_B \left\{ \ln(V_0(2J+1)) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \right\}$$

$$\frac{S}{N_0 k_B} \approx \ln(V_0(2J+1)) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2}$$

Le paradoxe de Gibbs

On considère deux sous-systèmes séparés (1) et (2) contenant chacun un gaz :



À $t=0$, on ouvre la cloison qui sépare les deux gaz. Ceux-ci vont se mélanger et l'entropie du système va croître de manière stricte.

Que se passe-t-il si (1) et (2) contiennent le même gaz ?

Le paradoxe de Gibbs

$$\frac{S}{N_0 k_B} = \ln(V_0(2J + 1)) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0}\right) + \frac{3}{2}$$

Si l'on considère ce système comme formé de deux sous-systèmes identiques, alors l'entropie du système moitié est :

$$S\left(\frac{U_0}{2}, \frac{N_0}{2}, \frac{V_0}{2}\right) = \frac{N_0 k_B}{2} \left[\ln\left(\frac{V_0}{2}(2J + 1)\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0}\right) + \frac{3}{2} \right]$$

$$\Delta S = S(U_0, N_0, V_0) - 2 \times S\left(\frac{U_0}{2}, \frac{N_0}{2}, \frac{V_0}{2}\right) = N_0 k_B \ln(2) \quad !!!!!$$

Il faut tenir compte du **caractère indiscernable** des particules

Levée du paradoxe de Gibbs

En fait, les particules sont **indiscernables** et il faut diviser le nombre de micro-états dans l'espace des phases par $N!$

$$\frac{C_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\prod d^3 p_i d^3 q_i \right) = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\prod d^3 p_i d^3 q_i \right)$$

On doit compter comme **identiques** les états où l'on intervertit deux particules des deux moitiés du gaz

$$\ln \left(\frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{2}\right)! \left(\frac{N_0}{2}\right)!} \right) \approx \ln \left(\frac{\left(\frac{N_0}{e}\right)^{N_0}}{\left(\frac{N_0}{2e}\right)^{N_0}} \right) \approx N_0 \ln(2)$$

L'entropie du gaz parfait

$$W \rightarrow \frac{W}{N!}$$

$$S \rightarrow k_B \ln W - N \ln N + N$$

$$S = k_B \ln \left(\frac{(2J+1)^{N_0} W}{N_0!} \right) \approx N_0 k_B \left\{ \ln \left(\frac{V_0(2J+1)}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

Entropie du gaz parfait (approximation de Maxwell-Boltzmann)

$$\frac{S}{N_0} = k_B \left\{ \ln \left(\frac{V_0(2J+1)}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

Formule de Sackur-Tetrode

La loi des gaz parfaits

$$\frac{S}{N_0} = k_B \left\{ \ln \left(\frac{V_0(2J+1)}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} = \beta_e = \frac{1}{k_B T} = N_0 \times \frac{3}{2} \frac{1}{U_0} \\ \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial V} = P_e \beta_e = \frac{P_e}{k_B T} = N_0 \times \frac{1}{V_0} \\ \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N} = -\mu_e \beta_e = -\frac{\mu_e}{k_B T} = -\frac{5}{2} \ln N + C \end{array} \right.$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$PV = N k_B T$$

$$C = \ln(V_0(2J+1)) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \right)$$

Approximation de Maxwell-Boltzmann

La division par $N!$ n'est justifiée que si les particules occupent des états différents. On considère la distance moyenne entre deux particules dans l'espace des états à une particule :

$$\left(\frac{1}{N_0} \frac{4\pi p_0^3}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{avec} \quad \frac{p_0^2}{2m} = \frac{U_0}{N_0}$$

Cette distance doit être grande devant la distance d'une maille :

$$\left(\frac{1}{N_0} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mU_0}{N_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \frac{2\pi\hbar}{L}$$

Ou encore : $\frac{U_0}{N_0} \gg \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N_0}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}}$ soit $\left(\frac{V_0}{N_0} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \Lambda_{\text{de Broglie}}$

Licence d'usage dans un contexte public, sans modification

La licence confère à l'utilisateur un droit d'usage sur le document consulté ou téléchargé, totalement ou en partie, dans les conditions définies ci-après et à l'exclusion expresse de toute utilisation commerciale.

Le droit d'usage défini par la licence autorise un usage à destination de tout public qui comprend :

- Le droit de reproduire tout ou partie du document sur support informatique ou papier,
- Le droit de diffuser tout ou partie du document au public sur support papier ou informatique, y compris par la mise à la disposition du public sur un réseau numérique.

Aucune modification du document dans son contenu, sa forme ou sa présentation n'est autorisée. Les mentions relatives à la source du document et/ou à son auteur doivent être conservées dans leur intégralité.

Le droit d'usage défini par la licence est personnel, non exclusif et non transmissible. Tout autre usage que ceux prévus par la licence est soumis à autorisation préalable et expresse de l'auteur.

