Électrons libres d'un métal à température nulle

A température nulle, tous les électrons d'un métal sont disposés sur les états de plus basse énergie. En raison du principe de Pauli, ils s'accumulent jusqu'à l'état d'impulsion p_F tel que :

$$\boxed{\int_0^{p_F} 2 \times \frac{4\pi p^2}{\frac{(2\pi\hbar)^3}{V}}\, dp = N}$$

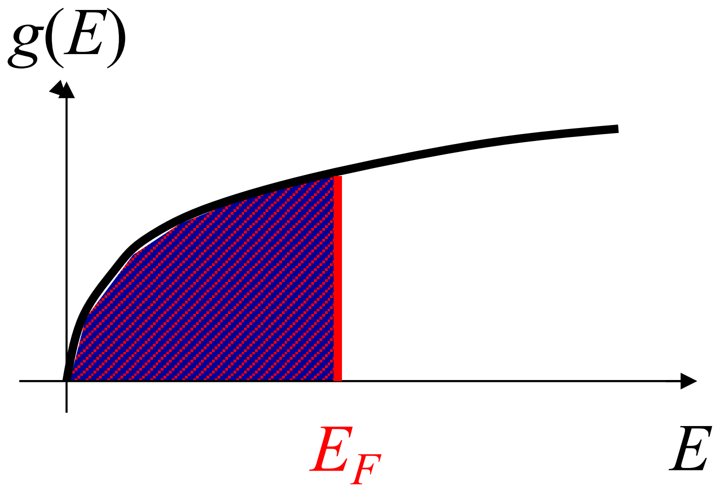
$$\frac{d^3k}{\frac{2\pi}{L_x} \cdot \frac{2\pi}{L_y} \cdot \frac{2\pi}{L_z}}$$

soit $\frac{8\pi}{\frac{(2\pi\hbar)^3}{V}} \frac{p_F^3}{3} = N$ ou encore $\boxed{p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}}$

Énergie de Fermi

L'énergie maximale correspondant à cette impulsion est l'énergie de Fermi :

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$



L'énergie de Fermi est de l'ordre de quelques eV

$\rightarrow$ température ≈ 10 000 K !

$$\begin{cases} N = K\displaystyle\int_0^{E_F} \sqrt{E}\,dE = \frac{2}{3}K E_F^{\frac{3}{2}} \\ U = K\displaystyle\int_0^{E_F} E\sqrt{E}\,dE = \frac{2}{5}K E_F^{\frac{5}{2}} \end{cases} \Rightarrow \boxed{U = \frac{3}{5} N E_F}$$

Limite quantique

Pour que deux particules identiques soient considérées comme classiques, il faut que leur **longueur d'onde de *de Broglie*** soit très inférieure à la distance qui les sépare.

$$\boxed{\lambda_B = \frac{h}{p} << d}$$

Gaz hydrogène : $d \approx 3.10^{-9}\, m$

$$\frac{p^2}{2M} = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \frac{h}{p} \approx 10^{-11}\, m$$

Approximation de « **particules classiques** »

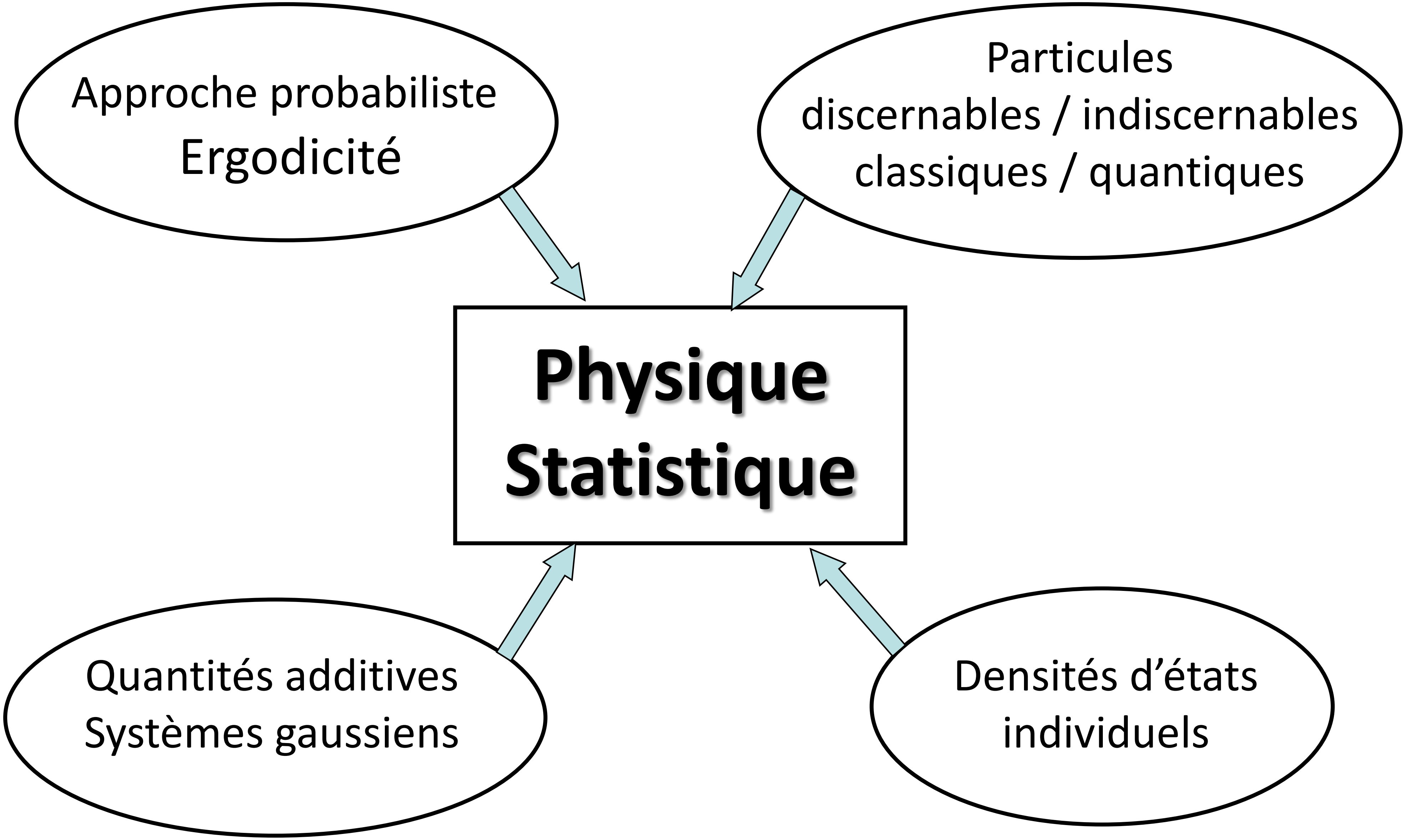
Micro-états quantiques

Les micro-états quantiques sont des états soit symétriques (**bosons**), soit antisymétriques (**fermions**) dans l'échange de deux particules.

Dans un système à N particules et à G états à une particule, le nombre de micro-états est :

$$\boxed{\binom{N+G-1}{N}}$$ dans le cas des bosons

$$\boxed{\binom{G}{N}}$$ dans le cas des fermions


Approche probabiliste
Ergodicité
Particules
discernables / indiscernables
classiques / quantiques
Physique
Statistique
Quantités additives
Systèmes gaussiens
Densités d'états
individuels

De l'évolution **réversible**

d'un système **micro**scopique

à

l'évolution **irréversible**

d'un système **macro**scopique

L'origine de l'irréversibilité ?

Équations de la dynamique Newtonienne : $m\,\ddot{\vec{r}} = \sum_i \vec{F}_i$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial q}{\partial t} = \dfrac{\partial H}{\partial p} \\ \dfrac{\partial p}{\partial t} = -\dfrac{\partial H}{\partial q} \end{cases} \qquad H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + \sum_i V_i(q)$$

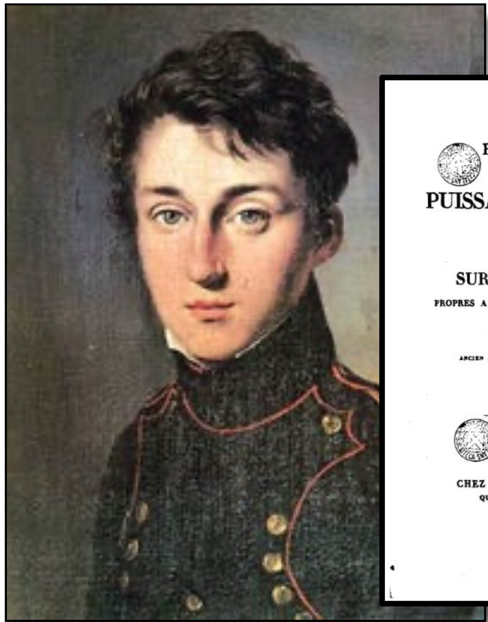
Équations de Maxwell :

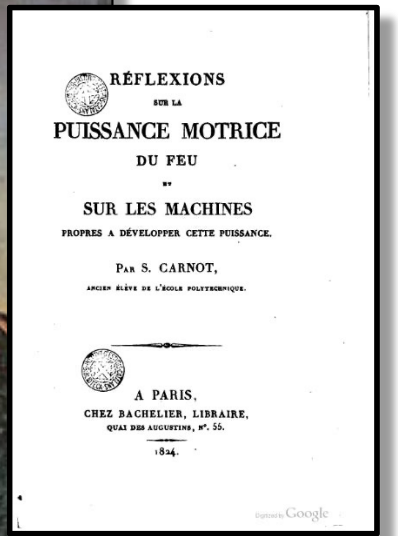
$$\begin{cases} \mathrm{div}\vec{E} = \dfrac{\rho}{\varepsilon_0} & \vec{\mathrm{rot}}\vec{E} = -\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \mathrm{div}\vec{B} = 0 & \vec{\mathrm{rot}}\vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \varepsilon_0 \mu_0 \dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t} \end{cases}$$

Renversement du temps :

$$\boxed{\begin{array}{cc} t \to -t & \vec{p} \to -\vec{p} \\ \vec{B} \to -\vec{B} & \vec{j} \to -\vec{j} \end{array}}$$

L’irréversibilité en physique





RÉFLEXIONS
SUR LA
PUISSANCE MOTRICE
DU FEU
ET
SUR LES MACHINES
PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.

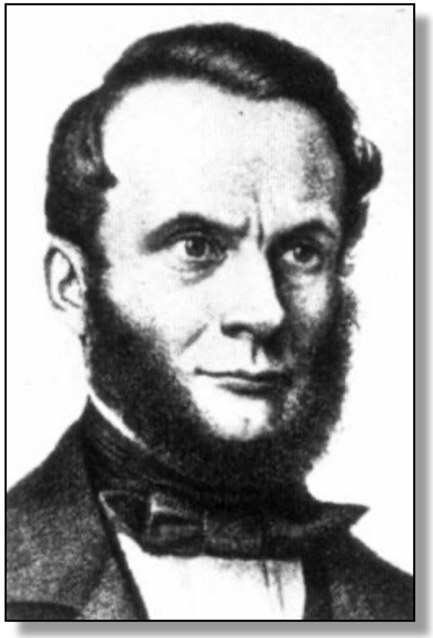
PAR S. CARNOT,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

A PARIS,
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,
QUAI DES AUGUSTINS, N°. 55.
1824.

Digitized by Google

Sadi Carnot
(1796 – 1832)

« Il est impossible de produire de la puissance motrice à moins qu’on ne dispose à la fois d’un corps froid et d’un corps chaud. »



Rudolf Clausius
(1822 – 1888)

« L’entropie de l’univers tend vers un maximum. »

Evolution d'un système isolé

Conservation de $E, \vec{P}, \vec{L}, N$ + conservation de V

Mais $\left\langle \vec{P} \right\rangle = \vec{0}$ et $\left\langle \vec{L} \right\rangle = \vec{0}$

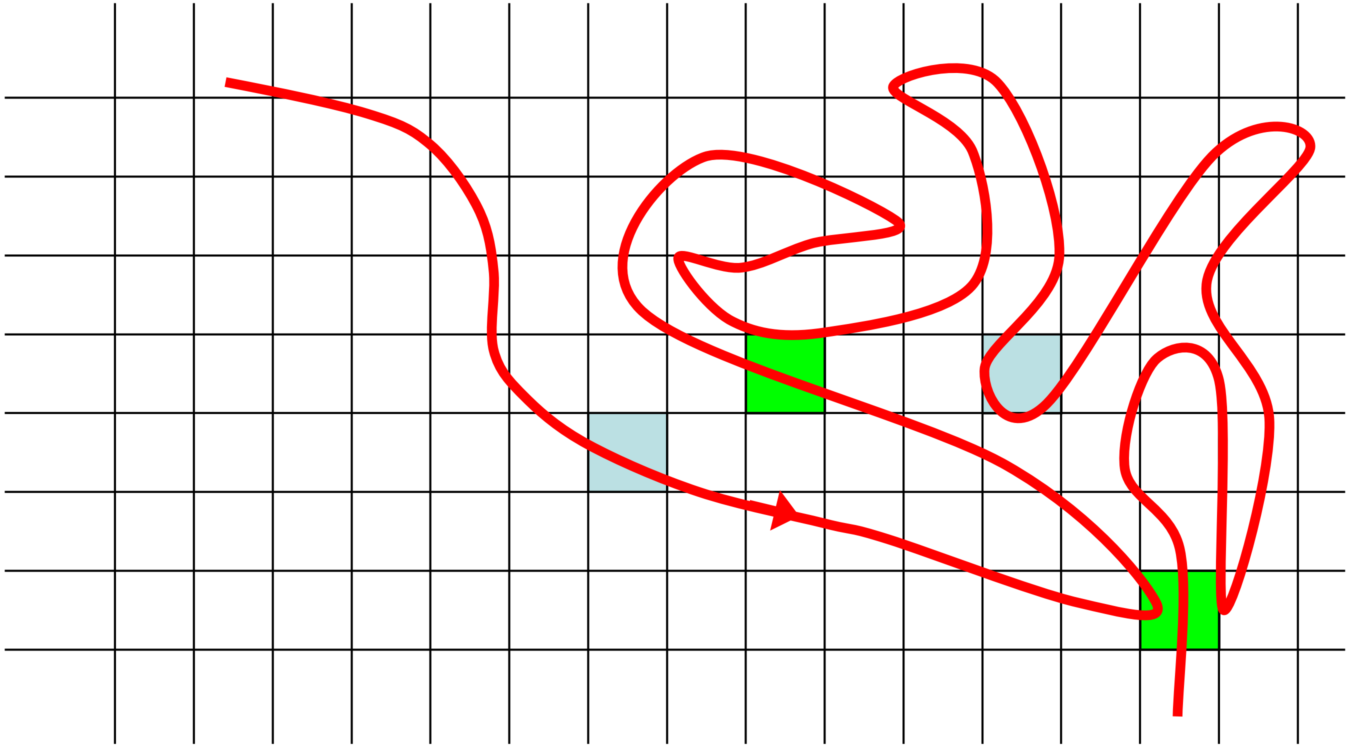
En définitive, un système isolé se caractérise par :

$$\boxed{U_0\,(\pm\delta U_0)\ \ ,\ \ N_0\ ,\ \ V_0}$$

On va considérer donc l'évolution du système sur des temps très supérieurs aux temps caractéristiques de l'évolution microscopique quantique.

Évolution statistique

On considère une base d'états du système : $\{|\alpha\rangle\}$



Le passage de $|\alpha\rangle$ à $|\beta\rangle$ se fait de façon probabiliste

L'équation maîtresse

Probabilité de se trouver dans l'état $|\alpha\rangle$ à l'instant t : $\boxed{P_\alpha(t)}$

mélange statistique

Pour aller de $|\alpha\rangle$ à $|\beta\rangle$ en un temps dt : $\boxed{dp_{\alpha\to\beta} = a_{\beta\alpha} dt}$

$$P_\beta(t+dt) = \sum_{\alpha\neq\beta} a_{\beta\alpha} dt\, P_\alpha(t) + \left(1 - \sum_{\alpha\neq\beta} a_{\alpha\beta} dt\right) P_\beta(t)$$

$$\frac{P_\beta(t+dt) - P_\beta(t)}{dt} = \sum_{\alpha\neq\beta} a_{\beta\alpha}\, P_\alpha(t) - \left(\sum_{\alpha\neq\beta} a_{\alpha\beta}\right) P_\beta(t)$$

Équation maîtresse en notation matricielle

$$\frac{d\Pi(t)}{dt} = M \cdot \Pi(t)$$

$$M = \begin{pmatrix} -\sum\limits_{\beta \neq 1} a_{\beta 1} & a_{12} & \cdots & a_{1W} \\ a_{21} & -\sum\limits_{\beta \neq 2} a_{\beta 2} & \cdots & a_{2W} \\ \vdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ a_{W1} & \cdots & a_{W,W-1} & -\sum\limits_{\beta \neq W} a_{\beta W} \end{pmatrix}$$

Postulat de base de la physique statistique

Hypothèse : passage des amplitudes aux probabilités

Réversibilité microscopique

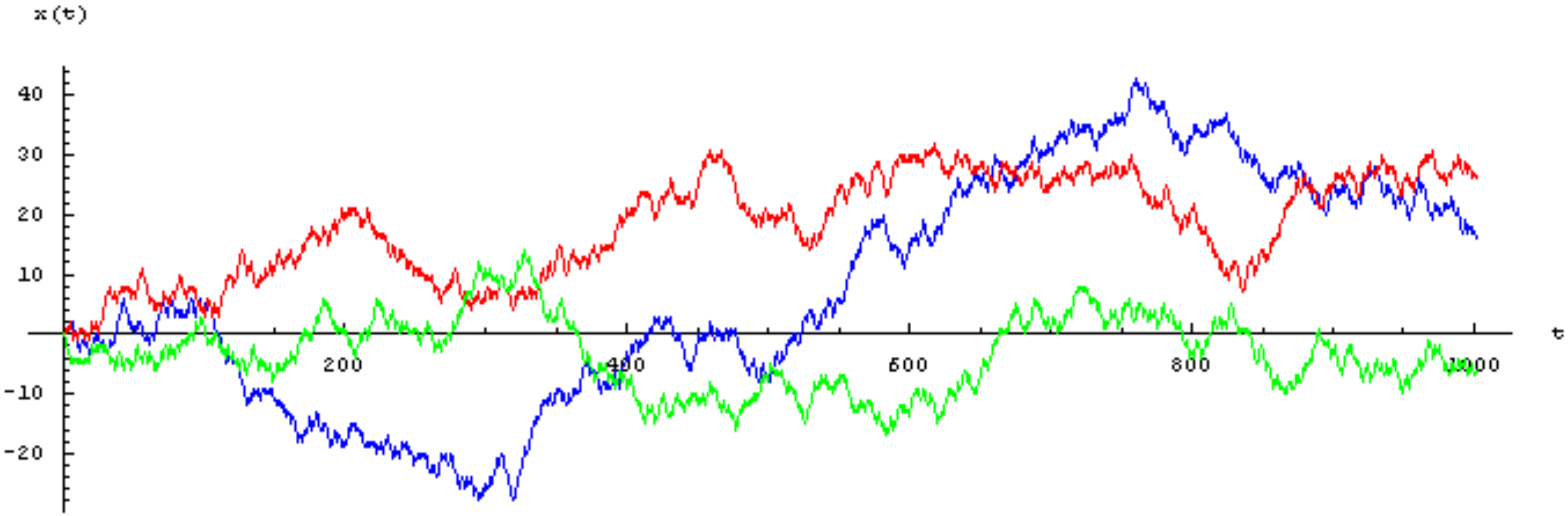
- On suppose que les coefficients ($a_{\alpha\beta}$) sont indépendants du temps.
- On suppose également la symétrie de la matrice M :

$$\boxed{a_{\alpha\beta} = a_{\beta\alpha}}$$

On dit qu'il y a **micro-réversibilité** du processus.

- Le processus est sans mémoire : L'état du système à l'instant $t+dt$ ne dépend que son état à l'instant t et pas de son histoire. C'est un **processus de Markov**.

Processus de Markov



Marches aléatoires unidimensionnelles

L'évolution de la mesure

$$\boxed{\frac{d\Pi(t)}{dt} = M \cdot \Pi(t)}$$

La solution formelle du système est :

$$\boxed{\Pi(t) = \exp\{tM\} \cdot \Pi(0)}$$

- Les valeurs propres de M sont négatives.
- 0 est valeur propre. Le vecteur propre correspondant est : $(1,1,1,\ldots.,1)$

Irréversibilité macroscopique

(e_i, λ_i) Les vecteurs propres et valeurs propres de la matrice M

$$\Pi(0) = \sum_i \alpha_i e_i$$

Décomposition de la distribution initiale sur les vecteurs propres de M

$$\boldsymbol{\Pi(t) = \exp(tM)\,\Pi(0) = \exp(tM)} \left(\sum_i \alpha_i e_i \right)$$

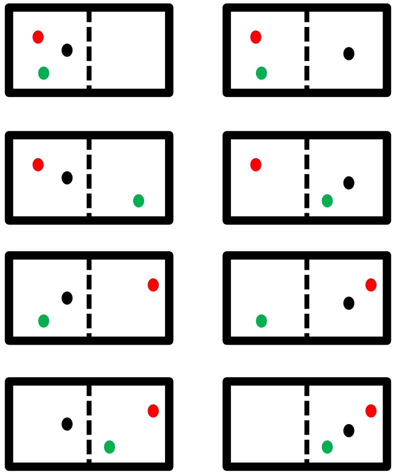
$$= \sum_i \alpha_i \exp(tM)\, e_i = \sum_i \alpha_i \exp(\lambda_i t)\, e_i \xrightarrow[t\to+\infty]{} \alpha_1 e_1$$

$$\alpha_1 = (e_1, \Pi(0)) = \frac{1}{\sqrt{W}} \sum_i \Pi(0)_i = \frac{1}{\sqrt{W}}$$

$$\boxed{\alpha_1 e_1 = \frac{1}{\sqrt{W}} e_1 = \left(\frac{1}{W}, \frac{1}{W}, \cdots, \frac{1}{W} \right)}$$

MINES ParisTech

Distribution uniforme des configurations

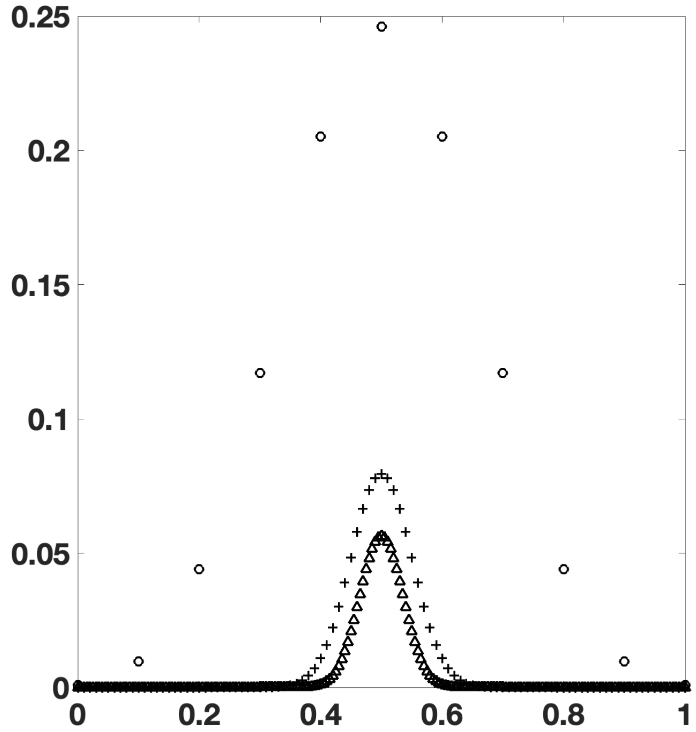


N particules, combien de répartitions $(k, N\text{-}k)$?

$$\binom{N}{k}$$

Probabilité de voir k à gauche ?

$$p_k = \binom{N}{k}\, p^k (1-p)^{N-k} = \frac{\binom{N}{k}}{2^N}$$



La mesure de l'irréversibilité

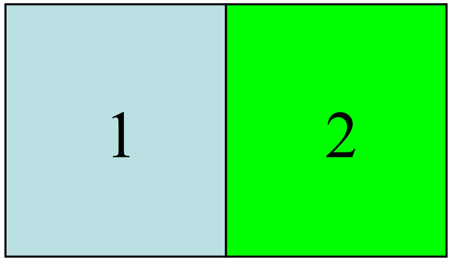
Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Introduction d'une quantité scalaire qui va mesurer cette irréversibilité macroscopique :

L'entropie *S*

La forme de « S »

- L'entropie doit être positive et **additive** :



$$S = S_1 + S_2$$

- L'entropie à l'équilibre ne doit dépendre que du nombre W de micro-états du système.

$$S = S(W)$$

- Pour deux systèmes (1) et (2), le nombre de micro-états est $W_1 \times W_2$

$$S(W_1 W_2) = S(W_1) + S(W_2) \quad \text{d'où} \quad \boxed{S(W) = k \ln(W)}$$

Tombe de **Ludwig Boltzmann**
(Cimetière central de Vienne, groupe 14C, tombe n°1)

Définition générale de l'entropie

Pour un système composé d'un mélange d'états (i), chaque état possédant une probabilité p_i d'apparition, alors :

$$\boxed{S\left(\{p_i\}\right) = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i)}$$

Pour un système composé de deux sous-systèmes (1) et (2) indépendants :

$$S = -k_B \sum_{i,} (p_i q_j) \ln(p_i q_j) \;= -k_B \sum_{i,} p_i q_j \Big(\ln(p_i) + \ln(q_j) \Big)$$

$$= -k_B \left(\sum_j q_j \right) \sum_i p_i \ln(p_i) - k_B \left(\sum_i p_i \right) \sum_j q_j \ln(q_j) = \boxed{S_1 + S_2}$$

Le théorème H

Pour un système isolé, l'entropie est une fonction croissante du temps. Elle atteint sa valeur maximale à l'**équilibre**.

Théorème H : démonstration

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_i \left(1 + \ln(p_i)\right) \frac{dp_i}{dt} = -k_B \sum_i \ln(p_i) \frac{dp_i}{dt}$$

$$= -k_B \sum_i \ln(p_i) \sum_j a_{ij} \left(p_j - p_i\right)$$

$$= -k_B \sum_{i,j} \ln(p_i)\, a_{ij} \left(p_j - p_i\right)$$

$$= -k_B \sum_{i<j} a_{ij} \Big(\ln(p_i) - \ln(p_j) \Big) (p_j - p_i) \geq 0$$

Principe du « désordre maximal »

Pour un système macroscopique pouvant atteindre W micro-états, l'entropie maximale est atteinte pour :

$$\boxed{p_1 = p_2 = \ldots = p_W = \frac{1}{W}}$$

$$S = -k_B \sum_i \frac{1}{W} \ln\left(\frac{1}{W}\right) = \boxed{k_B \ln(W)}$$

On retrouve l'**équiprobabilité** des micro-états à l'équilibre

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.

MINES ParisTech

Marcel Filoche