

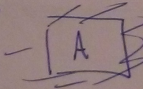
Lp 15 : Etude statistique d'un système
en contact avec un thermostat
Probabilité canonique

Exercice: M. LEBENTAL.

Niveau: L3

- Prérequis:
- ~~Etude~~ Distribution microcanonique
 - Théorème de l'équipartition de l'énergie
 - Mécanique quantique, thermodynamique.
 - ~~Approximation~~ Notion d'indiscernabilité.

Intro: microcanonique

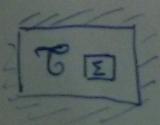
 isolé E paramètre est
 E fixe

$\Rightarrow T$: température microcanonique

$$T_A = \frac{\partial S_A}{\partial E_A}(E_A)$$

I - Système en contact avec un thermostat

1 - Thermostat Notion



B à la température T

$$E_{\text{tot}} = E_B + E_{\Sigma} \quad (\text{pas d'interaction})$$

avec B plus gros que Σ .

On va supposer E_Σ constant car gros et peu sensible aux fluctuations dues aux échanges thermiques avec Σ .

On veut un thermostat : $T_\Sigma = \text{constante}$! B

$$\begin{aligned} \text{Or } \frac{1}{T_B} &= \frac{\partial S_B}{\partial E_\Sigma} (E_\Sigma = E_{\text{tot}} - E_\Sigma) \\ &= \frac{\partial S_B}{\partial E_\Sigma} (E_{\text{tot}}) - E_\Sigma \frac{\partial S_B}{\partial E_\Sigma} (E_{\text{tot}}) + \dots \end{aligned} \left. \begin{array}{l} S \sim N \\ E \sim N \end{array} \right.$$

Pour que T_B soit une constante par rapport aux transferts thermiques

$$\sim \frac{N_B}{N_\Sigma} = 1 \qquad N_\Sigma \frac{N_B}{N_\Sigma^2} = \frac{N_\Sigma}{N_B}$$

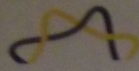
$\Rightarrow T_B = \text{cte}$ si $1 \gg \frac{N_\Sigma}{N_B}$: ~~on a bien d'hypothèse~~

On veut donc que $\begin{cases} E_B \gg E_\Sigma \\ N_B \gg N_\Sigma \end{cases}$ notions \Leftrightarrow

À partir de ceci, on définit la température canonique :
Équilibre thermique entre B et $\Sigma \rightarrow \boxed{T_\Sigma = T_B}$.

changement de paramètres extensifs : microcanonique : (E, V, N)
canonique : (T, V, N)

Bon thermostat : 100L d'eau pour 1L.



2. Probabilité canonique.

(L) : état microscopique de \mathcal{E} , E_L .

(l) : état microscopique de Σ , E_l .

$$E_{\mathcal{E}\cup\Sigma} = E_L + E_l$$

On cherche la probabilité d'être dans l'état l : P_l :

(l, L) L'unique.

REVΣ : μ canonique \rightarrow états équiprobables.

E_l et $E_L = E_{\text{tot}} - E_l$.

$$\Rightarrow P_l = \frac{\Omega_{\mathcal{E}}(E_{\mathcal{E}} = E_{\text{tot}} - E_l)}{\Omega_{\mathcal{E}\cup\Sigma}(E_{\text{tot}})}$$

$$\Rightarrow P_l = C \Omega_{\mathcal{E}}(E_{\mathcal{E}} = E_{\text{tot}} - E_l) \quad \text{et} \quad \Omega_{\mathcal{E}} = e^{\frac{S_{\mathcal{E}}}{k}} \quad \text{on rappelle}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$= C e^{\frac{1}{k} S_{\mathcal{E}}(E_{\mathcal{E}} = E_{\text{tot}} - E_l)}$$

$$= C e^{\frac{1}{k} S_{\mathcal{E}}(E_{\text{tot}}) - \frac{E_l}{k} \frac{\partial S_{\mathcal{E}}}{\partial E_{\mathcal{E}}}(E_{\text{tot}})} = C' e^{-\frac{E_l}{kT}}$$

$$\sum P_l = 1 \Rightarrow C' = \frac{1}{Z} \quad \text{et} \quad \text{donc} \quad P_l = \frac{e^{-\frac{E_l}{kT}}}{Z}$$

Fonction de partition

06 : énergie kT : $T = 300 \text{ K} \rightarrow kT \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$ faible

II - Distribution statistique de l'énergie - approximation

1 - Formules générale

$$\bar{Z} \rightarrow \sum_{\epsilon_i} : P_{\epsilon} = \frac{1}{Z} g(\epsilon_i) e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

g de dégénérescence de ϵ_i ,
NB d'états distincts ayant ϵ_i .

$$Z = \sum_{\epsilon_i} g(\epsilon_i) e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

$$\hookrightarrow \bar{E} = \sum_{\epsilon} \epsilon_i P_{\epsilon} = \sum_{\epsilon} \frac{\epsilon_i}{Z} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_{\epsilon_i} \epsilon_i g(\epsilon_i) e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

2 - Approximation continue

Dans certains cas, la \bar{Z} ou les énergies $\rightarrow \int$

Validité : l'intervalle entre deux niveaux $\Delta \epsilon_i$ doit être petit devant l'énergie fixée par $Z : kT$

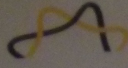
$$\text{Ainsi, } Z \text{ s'écrit : } Z = \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \rho(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon$$

$\rho(\epsilon)$ ↑ densité d'états

$$\text{avec } w(\epsilon) = \frac{1}{Z} \rho(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

densité de probabilité qui caractérise la distribution de l'énergie.

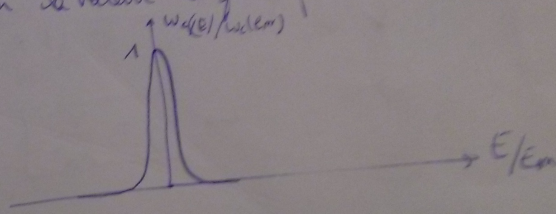
$$\bar{E} = \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \epsilon w(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{Z} \int_{\epsilon_0}^{+\infty} \epsilon \rho(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon$$



3- Approximation gaussienne

Pour un système macroscopique, on a $\rho(E)$ très rapidement croissante de E ($\sim E^N$).

Multiplié par une exponentielle décroissante, ceci donne un pic très étroit centré sur la valeur la plus probable



on peut déterminer que

$$w(E) \approx w(E_0) e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\Delta E^2}}$$

$$\Delta E^2 \sim N \text{ quand } N \text{ grand}$$

fluctuations faibles
les plus

$\Rightarrow w(E)$ est une gaussienne centrée sur E_0 , les plus

Pour un système à grad N , on peut approximer $\bar{E} \approx E_0$: limite therm.

$$E_0 \text{ "bons"} : \ln w(E) = \frac{1}{k} S - \frac{E}{kT} - \ln Z \rightarrow \frac{\partial \ln w}{\partial E} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} - \frac{1}{T} = 0 \rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

$$\text{et } \ln w(E) = \ln w(E_0) + \frac{1}{2} \frac{(E-E_0)^2}{\Delta E^2} \frac{\partial^2 \ln w}{\partial E^2} \Big|_{E_0} + \dots$$

$$\ln w(E_0) = \frac{1}{k} S - \frac{E_0}{kT} - \ln Z \rightarrow \ln w(E_0) = \frac{1}{k} S - \frac{E_0}{kT} - \ln Z$$

III - Application au gaz parfait monoatomique.

N atomes dans V pos d'interaction : $H_0 = \frac{p^2}{2m}$

En calcul classique dans le cadre de l'approximation continue

$$Z_0 = \frac{1}{h^3} \int \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp dq$$

↳ pour retomber sur le cas pratique et adimensionner Z
h : J.s⁻¹

$$Z_0 = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{\frac{2\pi m T}{\beta}} \right)^3 \quad \left| \lambda_{th} = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m kT}} \right.$$

$$\hookrightarrow \beta = \frac{V}{\lambda_{th}^3} \quad \lambda : \text{longueur}$$

A posteriori, on vérifie l'hypothèse de départ à l'aide de λ_{th} .

$$p = \frac{h}{\lambda_{th}} \quad \text{et} \quad \frac{p^2}{2m} = kT : \text{associé à une énergie thermique}$$

si $d \gg \lambda_{th} \rightarrow$ classique
si $d \lesssim \lambda_{th} \rightarrow$ basse température les niveaux d'énergie deviennent discrets du point de vue de $kT \rightarrow$ quantique !

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

$$F = -kT \ln Z$$

$$\hookrightarrow P = -\frac{\partial F}{\partial V}_{N,T} = -\frac{kTN}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

↳ loi intensive

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT \rightarrow (v = \frac{3}{2} Nk) \rightarrow \text{th eq. part. de } E, S = Nk \left(\frac{5}{2} - \ln(n \lambda_{th}^3) \right) \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}_{N,V}$$

Questions :

- Qu'avez vous fait comme approximations pour le gaz parfait ?
- Théorème de l'équipartition de l'énergie : Vous les avez mis dans les prérequis, mais comment on le démontre ?
- Quelle est l'énergie moyenne pour un gaz parfait dans l'ensemble microcanonique ?
- Est-ce raisonnable de prendre N très grand pour le gaz parfait ?
- J'ai pas compris $p=h/\lambda$ et $E=p^2/2m$ pour la longueur d'onde thermique. Quel rapport avec la validité de l'approximation continue ?
- Pour « approximation forte du gaz parfait » ?
- Approximation Gaussienne, vous avez pas fait le calcul, mais pourquoi c'est forcément une gaussienne ?
- « C'est souvent l'énergie qui nous intéresse » késako ? On se débarrasse de l'énergie en utilisant l'ensemble canonique et maintenant ça devient le paramètre important. Pourquoi vous vous êtes fatigués à faire disparaître l'énergie ?
- Pourquoi c'est l'énergie F qui a un sens ? D'où est-ce qu'il sort ?
- Constante de Boltzmann. Comment est-elle définie ?
- Vous avez utilisé N indice tau. C'est quoi ?

Commentaires :

- Leçon un peu austère et triste.
- Plusieurs options : Démonstration du passage du microcanonique au canonique, mais c'est un peu dangereux.
- On aurait pu insister sur l'exemple de la piscine pour mettre un peu de corps dans la leçon (si une personne se baigne la température ne change pas trop, si toute la promo y va ben...)
- Il est bon de traiter le gaz parfait. Mais ça peut être très rapide. Pas besoin de calculer l'entropie. Retrouver $PV=nRT$.
- C'est pas mal de parler du théorème de l'équipartition de l'énergie, quitte à ne pas faire le calcul. (C'est long de tout redémontrer (3-4min)).
- Un truc indispensable à traiter : Système à deux niveaux. Tracé de la probabilité d'être dans le niveau excité en fonction de la température. (on peut parler des lasers, des photodiodes etc...)
- Il est indispensable de donner l'ordre de grandeur de kT .
- C'est à partir du système à deux niveaux qu'il faut discuter de l'approximation continue.
- Pourquoi c'est forcément une gaussienne pour un système macroscopique ? Une bosse c'est forcément une gaussienne au voisinage du maximum. (Développement à l'ordre 2).
- Parler de l'approximation gaussienne n'est pas nécessaire, ya beaucoup de choses essentielles à faire avant. Mais c'est assez joli et pertinent. Il est indispensable de savoir que ça existe.
- Pourquoi c'est l'énergie libre qui apparaît ? Transformation de Legendre on passe de E à T , $F=E-TS$. En physique statistique, la probabilité d'être dans l'état E_i c'est une constante fois exponentielle de $-1/kT$ fois $(E-TS)$. L'énergie libre apparaît naturellement. Du point de vue statistique, on a fait une transformation de Laplace entre le microcanonique et canonique.
- Important dans la leçon : passage du discret au continu. Parler des degrés de liberté gelés (qu'on dégèle au fur et à mesure que la température augmente).
- Il faut être au point sur la question discernable/indiscernable mais ne pas en parler dans la leçon.

