

Chapter 1

PHY2215 *Thermodynamique et statistique*

1.1 Notions de probabilité

1. $\Omega(\Sigma)$: Nombre total de systèmes dans l'ensemble Σ .
2. $\Omega(X)$: Nombre total de systèmes dans l'état X .
3. $P(X) = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\Omega(X)}{\Omega(\Sigma)}$: Probabilité de retrouver un système donné de l'ensemble Σ dans l'état X .
4. $P(X|Y) = P(X) + P(Y)$: Probabilité de retrouver un système dans l'état X ou Y .
5. $P(X \otimes Y) = P(X) \cdot P(Y)$: Probabilité de retrouver un système dans l'état X ainsi qu'un autre système dans l'état Y , pour un ensemble de deux systèmes.
6. $\sum_{i=1}^M P(X_i) = 1$: Condition de normalisation. M est le nombre d'états accessibles pour l'ensemble de systèmes.
7. $P_N(n_1) = C_{n_1}^N p^{n_1} q^{N-n_1}$: Probabilité de retrouver n_1 systèmes dans un état de probabilité p ainsi que tous les autres systèmes dans le seul autre état de probabilité q , pour un ensemble de N systèmes. C_n est le coefficient d'expansion binomiale (voir (??)).
8. $\bar{u} = \sum_{i=1}^M P(u_i) u_i$: Valeur moyenne d'un paramètre u .
9. $\overline{f(u)} = \sum_{i=1}^M P(u_i) f(u_i)$: Valeur moyenne d'une distribution $f(u)$.
10. $\sigma_{f(u)} = \sqrt{\overline{(f(u) - \overline{f(u)})^2}}$: Écart-type d'une distribution $f(u)$.
11. $\sigma_{n_1} = \sqrt{Npq}$: Écart-type d'une distribution binomiale. p est la probabilité de se retrouver dans le premier état et q dans le deuxième. N est le nombre de systèmes dans l'ensemble.
12. $\overline{n_1} = Np$: Nombre moyen de systèmes dans l'état de probabilité p , pour une distribution binomiale contenant N systèmes.

1.2 Ensembles Statistiques

Il existe plusieurs façons de traiter un système physique à l'aide de la mécanique statistique. Pour chaque système physique, l'un de ces ensembles sera plus commode:

1.2.1 Ensemble microcanonique

Dans l'ensemble microcanonique, on considère les quantités suivantes comme constantes lors d'une mesure, dans un intervalle de précision donné:

- E : L'énergie
- V : Le volume
- N : Le nombre de particules

On peut se représenter un tel système comme l'une de deux chambres à gaz, séparées par une cloison étanche mais laissant passer la chaleur, ce système complet étant isolé du reste de l'Univers.

1.2.2 Ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique, on considère les quantités suivantes comme constantes lors d'une mesure, dans un intervalle de précision donné:

- T : L'énergie
- V : Le volume
- N : Le nombre de particules

On peut se représenter un tel système comme une petite chambre à gaz, annexée à une immense chambre à gaz par une cloison étanche mais laissant passer la chaleur, ce système complet étant isolé du reste de l'Univers.

1.2.3 Ensemble grand-canonique

Dans l'ensemble grand-canonique, on considère les quantités suivantes comme constantes lors d'une mesure, dans un intervalle de précision donné:

- T : L'énergie
- V : Le volume

On peut se représenter un tel système comme une petite section virtuelle d'une chambre à gaz beaucoup plus grande. Ainsi, la chaleur et les particules physiques peuvent traverser librement la cloison virtuelle ainsi définie.

1.3 Théorèmes et concepts généraux

1.3.1 Théorème de la limite centrale

Peu importe le type de mesure effectuée, si l'échantillon est suffisamment grand, on obtiendra une distribution gaussienne.

1.3.2 Définition du gaz parfait

C'est un gaz dont l'énergie des interactions intermoléculaires sont négligeables face à leur énergie cinétique.

1.3.3 Le postulat fondamental de la mécanique statistique

Un système donné a une probabilité égale de se retrouver dans n'importe lequel de ses états accessibles.

1.3.4 Le bilan détaillé

La probabilité de transition d'un état A vers un état B est égale à la probabilité de transition de l'état B vers l'état A.

1.3.5 Théorème H de Boltzmann

Tout système évoluera seulement en direction d'un équilibre, peu importe l'état initial.

1.3.6 Temps de relaxation

Le temps de relaxation est défini comme le temps nécessaire au système pour atteindre celui-ci. Il dépend de la nature des interactions entre ses constituants.

1.3.7 Réversibilité

Les lois microscopiques de la physique sont toujours réversibles dans le temps. Cependant, à l'échelle macroscopique, une combinaison d'un nombre colossal d'interactions réversibles peut donner lieu à un phénomène qui soit lui-même globalement irréversible. D'un point de vue statistique, ceci représente un phénomène dont la réversion soit tellement improbable que sa considération est rejetée.

1.3.8 Procédé quasi-statique

Un procédé est quasi-statique si les changements d'états causés par celui-ci se font sur une échelle de temps très grande par rapport au temps de relaxation du système associé à ces changements d'états. En d'autres mots, à chaque instant le système aura le temps d'atteindre un nouvel équilibre.

1.3.9 Différentielles exacte et inexacte

On définit la *différentielle exacte* dA comme une variation infinitésimale d'un paramètre A . On peut associer des valeurs indépendantes A_1 et A_2 au paramètre A , différant d'une quantité infinitésimale et telles que:

$$dA = A_2 - A_1 \quad (1.1)$$

On définit plutôt une *différentielle inexacte* $\bar{d}A'$ comme une *quantité* infinitésimale (et non pas comme une variation). Ainsi, on ne peut pas établir de relation semblable à (1.1). Une intégrale sur une différentielle inexacte dépend toujours du parcours d'intégration, contrairement à la différentielle exacte:

$$\boxed{\oint dA = 0} \quad \int_{b_1}^{b_2} \dot{d}A' + \int_{b_2}^{b_3} \dot{d}A' = I \not\Rightarrow \int_{b_1}^{b_4} \dot{d}A' + \int_{b_4}^{b_3} \dot{d}A' = I \quad (1.2)$$

$$\boxed{\oint \dot{d}A' \neq 0} \quad (1.3)$$

$$(1.4)$$

1.3.10 Facteur intégrant

Un facteur intégrant est une fonction τ , dépendant du chemin d'intégration, qui ramène une différentielle inexacte le long d'un chemin d'intégration tel que:

$$\oint \frac{\dot{d}A}{\tau} = 0 \quad (1.5)$$

Ainsi, la quantité:

$$dB = \frac{\dot{d}A}{\tau} \quad (1.6)$$

devient une différentielle exacte.

1.3.11 Paramètres extensifs

Les paramètres extensifs décrivent des quantités proportionnelles à l'échelle de grandeur du système. Exemples : V , E .

1.3.12 Paramètres intensifs

Les paramètres intensifs décrivent des quantités ne dépendant pas de l'échelle de grandeur du système. Exemples : p , T .

1.3.13 Principe zéro de la thermodynamique

Si deux systèmes pris individuellement sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système, alors ils le sont aussi entre eux.

1.4 Travail et chaleur

1.4.1 Première loi de la thermodynamique

Soit Q une quantité de chaleur qu'un système extrait de son environnement, W un travail effectué par le système en question et *sur* son environnement et $\Delta\bar{E}$ le changement d'énergie interne moyenne du système, on a que:

$$\boxed{\Delta\bar{E} = Q - W} \quad (1.7)$$

Dans le cas d'un procédé quasi-statique, on peut écrire:

$$\boxed{dQ = d\bar{E} + dW} \quad (1.8)$$

Où le symbole d représente une *différentielle inexacte*.

1.4.2 Fonctions d'état

Ce sont des quantités dont la variation ne dépend que des états initial et final du système, mais pas des états intermédiaires. Avec (1.2), on peut exprimer leur variation infinitésimale par une différentielle exacte. Exemples : E, P, V, T .

1.4.3 Paramètres externes

Ce sont des contraintes imposées à un système qui vont jouer sur son équation d'état. Les niveaux d'énergie microscopiques en dépendent directement.

Exemples :

- V : Le volume
- \vec{g} : La gravité
- \vec{E} : Le champ électrique
- \vec{B} : Le champ magnétique

1.4.4 État microscopique

Celui-ci est décrit par un ensemble de paramètres décrivant individuellement et entièrement le mouvement et l'évolution des composantes microscopiques d'un système.

1.4.5 État macroscopique

Celui-ci est décrit par un ensemble de paramètres externes décrivant le comportement statistique des composantes microscopiques d'un système et desquels on peut déduire l'évolution globale de celui-ci. Il est à noter que plusieurs états microscopiques peuvent donner lieu au même état macroscopique.

1.4.6 Interaction purement thermique

Dans ce type d'interaction, *les paramètres externes demeurent constants*, mais les systèmes en jeu sont libres de s'échanger de la chaleur. Puisque les paramètres externes ne changent pas, le système ne peut effectuer aucun travail sur son environnement et vice-versa. On en tire:

$$W = 0 \quad (1.9)$$

Ainsi, la première loi de la thermodynamique devient:

$$\Delta \bar{E} = Q \quad (1.10)$$

D'un point de vue microscopique, ceci revient à dire que les particules se redistribuent différemment sur les niveaux d'énergie accessibles du système à mesure que \bar{E} varie, mais les valeurs de ces niveaux d'énergie ne changent pas.

1.4.7 Interaction adiabatique ou purement mécanique

Dans ce type d'interaction, il ne se produit *aucun échange de chaleur*, mais un système peut travailler sur son environnement aux dépens de son énergie interne, ou vice-versa. Ce travail fera alors varier les paramètres externes, ce qui aura une incidence directe sur les valeurs des niveaux d'énergie internes. On a donc:

$$Q = 0 \quad (1.11)$$

Ainsi, la première loi de la thermodynamique devient:

$$\Delta \bar{E} = -W \quad (1.12)$$

D'un point de vue microscopique, ceci revient à dire que les valeurs des niveaux d'énergie accessibles changent, sans que la distribution des constituants microscopiques du système sur ceux-ci n'en soit affectée.

1.4.8 Force généralisée

Pour des procédés quasi-statiques, on peut définir une force généralisée:

$$\bar{X}_{\alpha i} = - \frac{\partial \bar{E}_i}{\partial x_\alpha} \quad (1.13)$$

où E_i est l'énergie associée au niveau d'énergie microscopique i et x_α est le paramètre externe associé à la force généralisée $\bar{X}_{\alpha i}$. On peut donc définir le travail effectué par cette force généralisée avec:

$$dW = \sum_{\alpha=1}^n \bar{X}_\alpha dx_\alpha \quad (1.14)$$

Par exemple, on peut choisir comme paramètre externe le volume V et alors, la force généralisée associée sera la pression P .

1.4.9 Chaleur et température

Le facteur intégrant associé à un transfert de chaleur Q est la température T du système, tel que:

$$dQ = TdS \quad (1.15)$$

où S est l'entropie du système. Cette relation n'est valide que pour des processus quasi-statiques et réversibles.

1.4.10 Système isolé thermiquement

Dans un tel cas, $dQ = 0$ et alors, la première loi de la thermodynamique devient $d\bar{E} = -dW$, ce qui transforme automatiquement dW en différentielle exacte. Il vient donc que:

Dans un système isolé thermiquement, le travail accompli ne dépend pas du procédé utilisé.

$$\boxed{dQ = 0 \Rightarrow \oint dW = 0 \Rightarrow dW = dW} \quad (1.16)$$

1.4.11 Système à paramètres externes constants

Dans un tel cas, $dW = 0$ et alors, la première loi de la thermodynamique devient: $d\bar{E} = dQ$, ce qui transforme automatiquement dQ en différentielle exacte. Il vient donc que:

Dans un système à paramètres externes constants, la quantité de chaleur transférée ne dépend pas du procédé utilisé.

$$\boxed{dW = 0 \Rightarrow \oint dQ = 0 \Rightarrow dQ = dQ} \quad (1.17)$$

1.5 Thermodynamique statistique

1.5.1 États accessibles à un gaz idéal monoatomique

L'approximation du gaz idéal consiste à supposer que l'énergie cinétique moyenne des particules est beaucoup plus grande que l'énergie potentielle associée aux interactions inter-particules. On suppose aussi que les nombres quantiques associés aux énergies d'excitation en jeu sont assez élevées pour que le gaz soit traité de façon classique (c'est l'approximation du gaz non-dégénéré).

Le nombre Ω d'états accessibles au gaz sera alors égal au nombre de sections infinitésimales dans les N espaces de phase à trois dimensions qui sont accessibles pour un système avec une énergie comprise entre E et $E + \delta E$ et constitué de N molécules. On veut donc calculer le volume dans une région d'un espace à $3N$ dimensions:

$$\Omega(E, V) \propto \int \dots \int_V \left\{ \int \dots \int_E^{E+\delta E} d^3 \vec{p}_1(E, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) (\dots) d^3 \vec{p}_N(E, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right\} d^3 \vec{r}_1 (\dots) d^3 \vec{r}_N \quad (1.18)$$

Or, pour un gaz idéal, l'impulsion dépend de la position de façon négligeable et on peut donc réécrire:

$$\Omega(E, V) \propto \int \dots \int_V d^3 \vec{r}_1 (\dots) d^3 \vec{r}_N \cdot \int \dots \int_E^{E+\delta E} d^3 \vec{p}_1(E) (\dots) d^3 \vec{p}_N(E) \quad (1.19)$$

$$\therefore \Omega(E, V) \propto V^N \int \dots \int_E^{E+\delta E} d^3 \vec{p}_1(E) (\dots) d^3 \vec{p}_N(E) \quad (1.20)$$

On a donc que la deuxième série d'intégrales est fonction de l'énergie du système seulement, d'où:

$$\Omega(E, V) \propto V^N f(E) \quad (1.21)$$

Cependant, pour un gaz non-relativiste et monoatomique on a aussi:

$$E_i = \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} \quad (1.22)$$

$$\therefore E_{sys} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2 \quad (1.23)$$

On en tire:

$$\boxed{\Omega(E, V) \propto V^N E^{3N/2}} \quad (1.24)$$

En remarquant qu'ici le système possède $3N$ degrés de liberté, on peut en tirer une conclusion qui est très générale:

Le nombre d'états accessibles à un système dépend explicitement de ses paramètres extensifs et de ses degrés de liberté.

1.5.2 Équilibre thermodynamique de systèmes disjoints

Soient deux systèmes A et A' en contact thermique, mais isolés dans l'ensemble (qu'on nomme A_{sys}). Leur énergie étant respectivement E et E' , le nombre d'états accessibles au système est:

$$\Omega_{sys} = \Omega(E) \cdot \Omega(E') \quad (1.25)$$

En définissant $E_{sys} = E + E'$ l'énergie du système, on a donc:

$$\boxed{\Omega_{sys}(E) = \Omega(E) \cdot \Omega(E_{sys} - E)} \quad (1.26)$$

Puisque $\Omega(E) \propto E^f$ où f est le nombre de degrés de liberté du système, On a que $\Omega(E)$ croît très rapidement et $\Omega(E_{sys} - E)$ décroît très rapidement à mesure que E augmente. Ainsi, à suffisamment grandes énergies $\Omega_{sys}(E)$ tend vers une distribution delta de dirac.

1.5.3 Température thermodynamique

On introduit un paramètre décrivant la variation des états libre à mesure qu'on injecte de l'énergie dans un système:

$$\boxed{\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}} \quad (1.27)$$

On a donc que pour deux systèmes A et A' isolés dans l'ensemble mais en contact thermique et à l'équilibre thermodynamique:

$$(\beta - \beta')Q > 0 \quad (1.28)$$

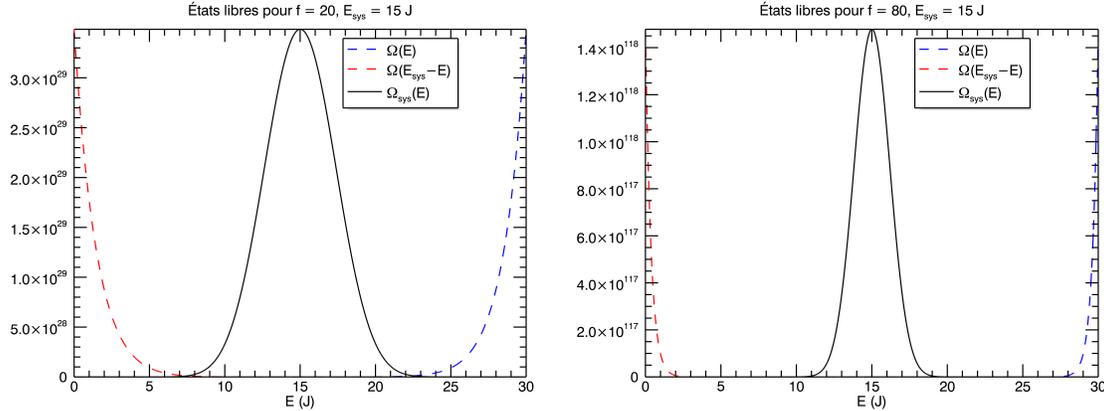


Figure 1.1: Effet du nombre de degrés de liberté f d'un système thermodynamique sur ses états accessibles Ω_{sys} . On voit que les états libres du système forment une gaussienne centrée à $E = E_{sys}$, dont la largeur caractéristique est inversement proportionnelle à f .

Où $Q > 0$ signifie que A absorbe une quantité de chaleur provenant de A' . C'est donc le système dont le paramètre β est le plus élevé qui absorbera la chaleur de l'autre. On peut donc introduire la *température thermodynamique* T telle que:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (1.29)$$

où k est la constante de Boltzmann. On en tire directement:

$$T \equiv \frac{\Omega}{k} \frac{\partial E}{\partial \Omega} \quad (1.30)$$

1.5.4 Température thermodynamique négative

En général, lorsqu'on fournit de l'énergie à un système, le nombre d'états accessibles à celui-ci augmente rapidement, ce qui se traduit en une température thermodynamique positive. Cependant, dans certains cas (notamment certains systèmes décrits par le spin des particules le composant), fournir trop d'énergie au système peut se traduire en une rechute du nombre de ses états libres. Ce régime est alors décrit par une température thermodynamique négative. Il est à noter que les températures thermodynamiques négatives sont généralement associées à des configurations beaucoup plus énergétiques que celles positives, pour un système donné.