

# Physique Statistique

## Chapitre 2

### Système isolé et distribution micro canonique

On considère un système physique donné contenant  $N$  particules.

#### 1- Etats accessibles du système

##### 1.1 Spécifications d'un système étudié

Un système est spécifié par des paramètres physiques, par exemple :

- Les  $N$  particules sont enfermées dans un volume  $V$ .
- Il existe ou pas un champ magnétique
- .....

Une fois ces paramètres énoncés, les particules possèdent des énergies données (spectre d'énergie) correspondant à des états quantiques définis comme les états accessibles du système à  $N$  particules avec les spécifications données.

##### 1.2 Système isolé

Par définition, c'est un système qui n'a pas d'interaction avec d'autres systèmes et donc n'échange pas de l'énergie avec eux. Son énergie est constante.

##### *Exemple :*

Si  $N=2$ , il y a 4 états accessibles.

Tous les 4 états sont équiprobables :  $P = \frac{1}{4}$

↑↑    ↓↑    ↑↓    ↓↓     $2^N=4$  états accessibles

#### 2- Postulats fondamentaux

- a) Si tous les états accessibles d'un système isolé sont équiprobables, alors ce système est en équilibre.
- b) Si à un instant donné, tous les états accessibles d'un système isolé ne sont pas équiprobables, alors ce système n'est pas en équilibre. Il évoluera au cours du temps pour atteindre une situation d'équilibre où tous ces états accessibles sont équiprobables. C'est le temps de relaxation.
- c) Réciproque de a) : Si le système est en équilibre, alors tous ses états sont équiprobables.

Le troisième postulat est appelé « postulat d'équiprobabilité » des états accessibles est le postulat fondamental sur lequel s'appuie la mécanique statistique. Ceci est validé par les observations expérimentales.

#### 3- Probabilités de trouver un système dans l'état $s$

Soit un système isolé  $S$ , en équilibre ( $U=Cte$ ). Soit  $g$  le nombre total d'états accessibles. La probabilité de le trouver dans l'un de ces états accessibles  $s$  est :

$$P(N,s) = \frac{1}{g(N,s)} \quad (1)$$

La valeur moyenne de la fonction  $X$  pour un système isolé est donnée par :

$$\bar{X} = \overline{X(s)} = \sum_s P(N,s)X(s) = \sum_s \frac{1}{g(N,s)} X(s) \quad (2)$$

Un système isolé dans lequel  $N=Cte$ , et  $U=Cte$ , est appelé un système microcanonique

**Exemple :**

Soit un système avec 5 spins, avec un excès de spins  $s=1$  fixé  
Le nombre d'états accessibles est :

$$g(5,1) = \frac{N!}{\left(\frac{N+s}{2}\right)! \cdot \left(\frac{N-s}{2}\right)!} = \frac{5!}{3! \cdot 2!} = 10$$

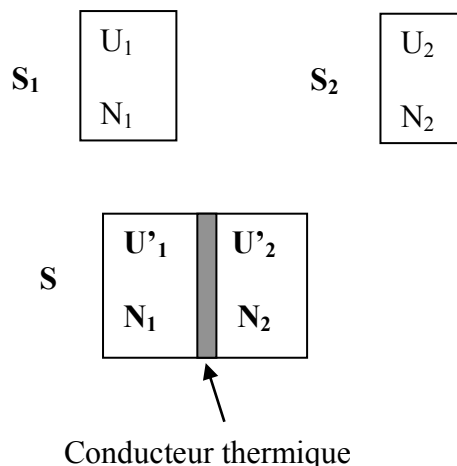
+ + + - -  
+ + - + -  
+ + - - +  
+ - + + -  
+ - + - +  
+ - - + +  
- + + + -  
- + + - +  
- + - + +  
- - + + +

$$P(5,1) = \frac{\text{Nombre.d'états.avec.s=1}}{\text{Nombre.d'états.accessibles}} = \frac{g(5,1)}{2^5} = \frac{10}{32} = 0.312$$

**4- Configuration la plus probable**

Soient deux systèmes  $S_1$  et  $S_2$  en contact thermique de telle façon que l'énergie puisse être transférée de l'un vers l'autre.

L'ensemble  $S_1 + S_2$  forme un système isolé  $S$ .



L'énergie est constante :  $U = U_1 + U_2 = U_1' + U_2'$ .

**Question :**

Comment l'énergie  $U$  est-elle répartie entre  $S_1$  et  $S_2$  ?

**Réponse :**

La répartition d'énergie se fait de telle façon que le système final  $S$  ait le plus grand nombre d'états accessibles possibles. **Ceci est un postulat.**

**Exemple :** Système modèle de spins dans un champ magnétique

Les états quantiques du système total  $S$  sont des combinaisons des états de  $S_1$  et de  $S_2$ .  
L'énergie totale de  $S$  est dans l'état  $s$  :

$$U(s) = U_1(s_1) + U_2(s_2)$$

$$U(s) = -mB(s_1 + s_2) = -mBs$$

avec  $N = N_1 + N_2 = Cte$ , et  $s = s_1 + s_2 = Cte$ , mais  $s_1$  et  $s_2$  varient lors de la mise en contact.

$$g(N, s) = \sum_{s_1, s_2} g_1(N_1, s_1) \cdot g_2(N_2, s_2)$$

$$g(N, s) = \sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) \cdot g_2(N_2, s - s_1)$$

$s_1$  varie de  $-N_1$  à  $+N_1$ .

Pour  $s_1$ , avec l'énergie  $U_1(s_1)$  il y a  $g_1(N_1, s_1)$  états possibles

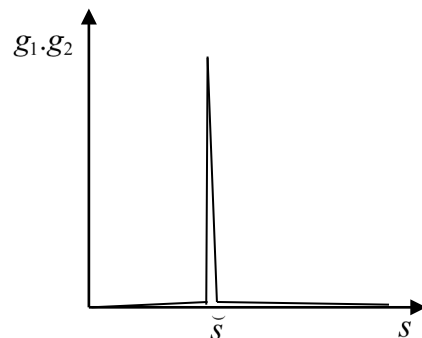
Pour  $s_2$ , avec l'énergie  $U_2(s_2)$  il y a  $g_2(N_2, s_2)$  états possibles

La configuration la plus probable est telle que  $g_1 \cdot g_2$  soit maximum.

Cela arrive quand  $s_1 = \tilde{s}_1$

$$g_1(N_1, \tilde{s}_1) \cdot g_2(N_2, s - \tilde{s}_1)$$

Si le système est grand, la fonction  $g_1 \cdot g_2$  est très piquée, il y a peu de configurations possibles en dehors du pic.



Les valeurs moyennes des propriétés physiques d'un grand système en contact avec un autre grand système sont définies par les propriétés physiques de la configuration la plus probable, c'est à dire la configuration où le nombre  $g_1 \cdot g_2$  d'états accessibles est maximum.

A cause de l'étroitesse du pic  $g_1 \cdot g_2$  on prendra la moyenne non pas sur l'ensemble des états accessibles, mais seulement sur la configuration la plus probable : le maximum de  $g_1 \cdot g_2$ .

## 5 – Equilibre thermique

*Le lien général entre l'énergie et la température ne peut être établi que par des considérations probabilistes. Deux systèmes sont en équilibre statistique lorsqu'un transfert d'énergie n'accroît pas la probabilité. (Max Planck)*

Cas général d'un système quelconque d'énergie interne  $U$  et contenant  $N$  particules

$$U = U_1 + U_2, \text{ donc : } U_2 = U - U_1$$

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U - U_1) \quad (6)$$

avec  $U_1 \leq U$

$g_1(N_1, U_1)$  = nombre d'états accessibles du système  $S_1$ , d'énergie  $U_1$ .

$g_2(N_2, U - U_1)$  = nombre d'états accessibles du système  $S_2$ , d'énergie  $U_2 = U - U_1$ .

Une configuration du système final est donnée par :

$g(N, U_1)$  avec  $N$  et  $U$  constants.

Le maximum de  $g_1(U_1) \cdot g_2(U_2)$  dans (6) décrit le système dans sa configuration la plus probable, et donne les propriétés physiques du système total.

Ce maximum est trouvé pour les énergies  $U_1, U_2$  qui varient lors du transfert d'énergie.

Pour obtenir le maximum on dérive :

$$dg = (dg_1) \cdot g_2 + g_1 \cdot (dg_2) = 0$$

$$dg = \left( \frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 dU_1 + \left( \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} g_1 dU_2 = 0$$

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0, \text{ car } U = \text{Cte}$$

On divise par  $g_1 \cdot g_2$ , et on remplace  $dU_1 = -dU_2$ .

$$\text{Donc } \frac{1}{g_1} \left( \frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left( \frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

$$\left( \frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

On pose  $\sigma(N, U) \equiv \ln g(N, U)$ , c'est l'entropie universelle

On obtient donc :

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \text{C'est la condition d'équilibre thermique}$$

En thermodynamique classique :

$$S(N,U) \equiv \text{entropie} \equiv k \cdot \ln g(N,U) = k\sigma(N,U)$$

k est la constante de Boltzmann =  $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

$$\sigma = \frac{S}{k} \quad S = k \cdot \sigma \quad \text{S est l'entropie}$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \text{exprime aussi la condition d'équilibre thermique.}$$

## 6 - Température

$$\text{L'égalité } \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2}$$

Font penser à l'égalité des températures  $T_1$  et  $T_2$

$$\text{On définit : } \frac{1}{T_1} \equiv \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_2} \equiv \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

$$\text{On a aussi } \frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right) \quad \text{avec} \quad \tau = kT \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{S}{k}$$

## 7 - Entropie

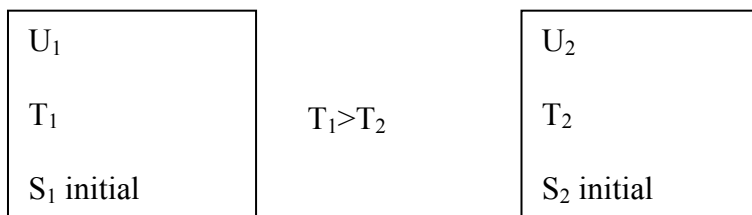
a) La quantité  $\sigma \equiv \ln g$  ou  $S \equiv k \ln g$  définit l'entropie du système, c'est à dire que l'entropie mesure le logarithme du nombre d'états accessibles du système.

b) L'équilibre thermique est atteint quand le système combiné final atteint sa plus probable configuration c'est à dire que  $g(N,U)$  est maximum. Donc on aura  $S_{\text{final}} > S_{\text{initial}}$ .

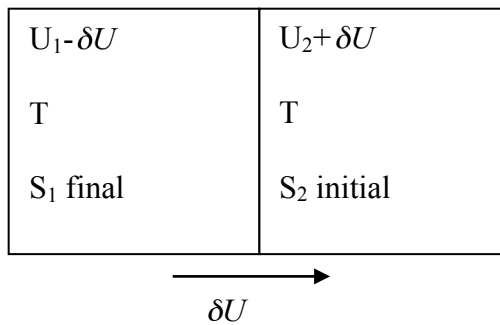
L'équilibre thermique  $\equiv$  maximum d'entropie (désordre maximum)

c) Le transfert de chaleur se fait de la source chaude vers la source froide.

En effet supposons à l'état initial:



Supposons un contact thermique entre les deux systèmes, l'état final sera :



A l'état final  $S = S_{1\text{final}} + S_{2\text{final}}$

En effet:

$$S = k \ln g(N, U) = k \ln [g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U_2)] = k \ln g_1 + k \ln g_2 = S_1 + S_2$$

Démontrons que:

$$S_{\text{Final}} - S_{\text{Initial}} = \Delta S > 0$$

en effet:

$$\Delta S = \Delta(S_1 + S_2)$$

$$\text{or } dS = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) dU_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) dU_2$$

$$\text{Donc: } \Delta S = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) (-\delta U) + \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) (+\delta U)$$

$$\Delta S = -\frac{1}{T_1} (\delta U) + \frac{1}{T_2} (\delta U)$$

$$\Delta S = \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \delta U$$

Pour que  $\Delta S > 0$ , il faut  $T_1 > T_2$

## 8 – Loi d'augmentation d'entropie

### ***Généralisation***

Quand deux systèmes sont mis en contact thermique, leur entropie finale augmente.

Nous avons vu qu'à l'équilibre thermique :

$$g(N, U) = \sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) \cdot g_2(N_2, U - U_1) \quad \text{avec } U_2 = U - U_1$$

Ce nombre contient le terme:

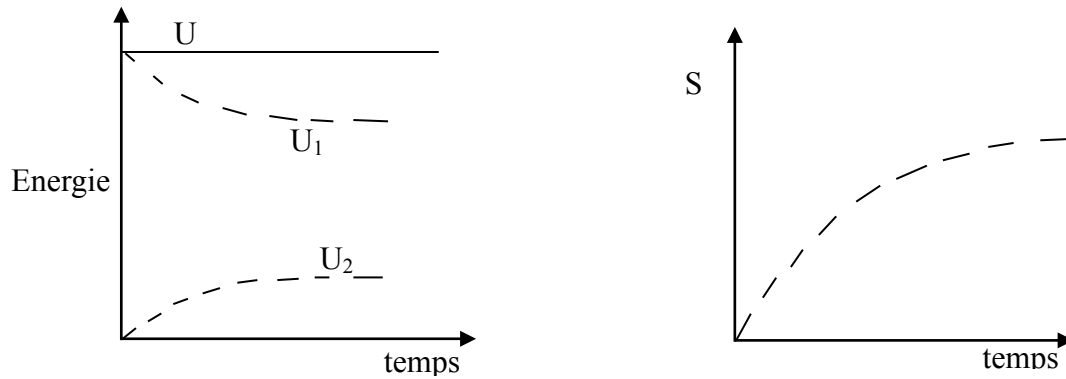
$$g_1(N_1, U_1^i) \cdot g_2(N_2, U_2^i) \quad \text{avec } U_2^i = U - U_1^i$$

$U_1^i$  et  $U_2^i$  sont les énergies des systèmes initiaux avant contact. Tous les termes sont  $> 0$  donc la multiplicité est augmentée. C'est la preuve de l'augmentation de l'entropie quand on met les deux systèmes en contact.

$$(g_1 \cdot g_2)_{\max} \equiv g_1(\tilde{u}_1) \cdot g_2(u - \tilde{u}_1)$$

$$(g_1 \cdot g_2)_{\max} \gg g_1(u_1^i) \cdot g_2(\tilde{u}_2^i)$$

$$\text{Donc } S_{\text{final}} = k \ln(g_1 \cdot g_2)_{\max} \geq S_{\text{init}} = k \ln(g_1 \cdot g_2)^i$$



En supposant qu'à  $t=0$ , on ait  $U_2=0$  et  $U_1=U$

## 9 – Lois de la thermodynamique

La thermodynamique a été développée avant la mécanique statistique à partir de quelques lois.

### **Loi zéro**

Si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième, ils sont en équilibre thermique entre eux.

Démonstration en mécanique statistique :

$$\left( \frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \ln g_3}{\partial U_3} \right)_{N_3}$$

$$\left( \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} = \left( \frac{\partial \ln g_3}{\partial U_3} \right)_{N_3}$$

$$\text{Donc : } \left( \frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

Ce qui peut s'écrire aussi :

$$T_1 = T_3 \text{ et } T_2 = T_3 \text{ donc } T_1 = T_2$$

### **Première loi : conservation de l'énergie**

L'énergie totale d'un système isolé se conserve. La chaleur est une forme d'énergie.

La variation d'énergie interne :  $dU = dQ + dW$

**Deuxième loi :**

Kelvin :

Il n'existe pas de moteur qui puisse fonctionner avec une seule source d'énergie

Clausius :

On ne peut pas faire passer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude.

Moderne :

Un système isolé hors équilibre évolue spontanément jusqu'à ce qu'il atteigne une entropie maximum.

**Troisième loi (Nernst):**

L'entropie d'un système approche une valeur constante quand il est en équilibre quand  $T \rightarrow 0$ .

Quand  $T \rightarrow 0$ ,  $g \rightarrow g(U_0)$ , l'état fondamental d'énergie  $U_0$ .

On pensait que quand  $T \rightarrow 0$ , on aurait  $S \rightarrow 0$ . En fait ce n'est pas le cas, car il y a toujours un désordre possible. C'est vrai pour les verres où il existe toujours un désordre ;