

Thermodynamique et Physique Stat.

Taille d'un atome: 10^{-10} m

$$1 \text{ m}^3 \approx 10^{30} \text{ atomes}$$

$$100 \text{ m}^3 \times \frac{1}{1000} \times 10^{30} / \text{m}^3 = 10^{28} \text{ molécules dans la pièce (de diazote)}$$

Modèle simplifié: coupe la pièce en 2 $\rightarrow$ les molécules sont soit à gauche, soit à droite.

Cas d'une molécule: 2 possibilités

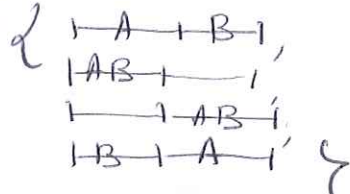
Def: un micro-état d'un système est la donnée du détail microscopique du système (donnée précise de toutes les caractéristiques du système)

Def: espace des phases = ensemble des micro-états possibles d'un système.

L'état du système est un élément de l'espace des phases

Système à deux particules:

espace des phases:



Un système de particule est ergodique $\rightarrow$ passe par tout l'espace des phases.

Proportion du temps où toutes les molécules sont à gauche:

$$N=1 \text{ (molécule)} : \frac{1}{2}$$

$$N=2 : \frac{1}{4}$$

$$N=10 : \frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1024}$$

$$N=20 : \frac{1}{2^{20}} \approx \frac{1}{1 \text{ m}}$$

$$N=50 : \approx \frac{1}{1000 \text{ } 000 \text{ } 000 \text{ } 000 \text{ } 000}$$

$$N=10^{23} : \frac{1}{2^{10^{23}}}$$

$$\text{Du pch de la phys stat} : 2^{10^{23}} + 1 \approx 2^{10^{23}}$$

$$2 \cdot 2^{10^{23}} \approx 2^{10^{23}+1} \approx 2^{10^{23}}$$

Le micro état d'un système ^{macroscopique} n'est pas observable (on ne peut pas numérotter les particules, ...)

Def: Les quantités thermodynamiques d'un système sont les q^{tes} macroscopiques mesurables.

Def: Le macroétat d'un système est la donnée des quantités thermodynamiques d'un système.

Un macro-état donné peut corresp bcp de micro-états.

Dans le syst supra, on suppose qu'on ne peut que mesurer

$$\alpha = \frac{\# \text{ molécules à droites}}{\# \text{ molécules total}}$$

$\alpha \leftrightarrow$ macro-état

$$\alpha \in [0, 1] \quad \alpha = 0 : \boxed{AB} \mid \boxed{}$$

$$(2 \text{ molécules}) \rightarrow \alpha = 1 : \boxed{} \mid \boxed{AB}$$

$$\alpha = \frac{1}{2} : \boxed{A} \mid \boxed{B}$$

$$\boxed{B} \mid \boxed{A}$$

Si 4 molécules:

$$\alpha \in \left\{ 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1 \right\}$$

$$\alpha = 0 : \boxed{ABCD} \mid \boxed{}$$

$$\alpha = \frac{1}{4} : \begin{array}{l} \boxed{DCBA} \mid \boxed{A} \\ \boxed{DCBA} \mid \boxed{B} \\ \boxed{DBCA} \mid \boxed{C} \\ \boxed{CDBA} \mid \boxed{D} \end{array}$$

16 micro-états

$$P(\alpha = \frac{1}{2}) = \frac{6}{16} ; \quad P(\alpha = 0) = \frac{1}{6}$$

→ Les macro-états ne sont pas équiprobables.

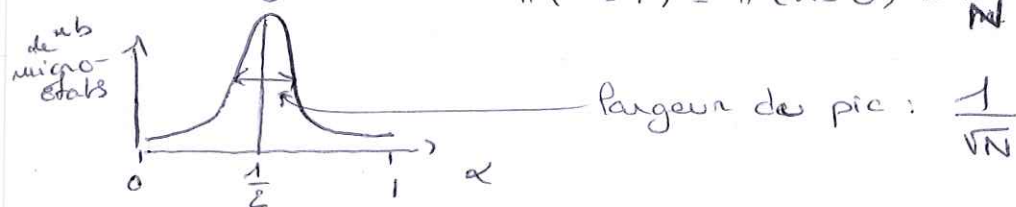
Thermo → 1820's

Phy Stat → Boltzmann 1870's (ss connaissance des atomes us...)

→ hypothèse atomique établie en 1905 par Einstein.
(un b. breuven d'une particule de pollen ← choc)

quand N grand

$$P(\alpha = 1) = P(\alpha = 0) = \frac{1}{N} \quad (\text{un seul micro-état})$$



Propriété: les fluctuations autour de la moyenne dans un système à N particules indépendantes sont d'env. $\frac{1}{\sqrt{N}}$

$$\frac{1}{\sqrt{10^{20}}} = \frac{1}{10^{10}} \rightarrow \text{dans } 1 \text{ m}^3 \text{ pour mesurer l'écart à la moyenne il faudrait une machine précise à } \frac{1}{10^{10}}$$

$$\hookrightarrow \text{dans } 1 \text{ mm}^3 : \frac{1}{\sqrt{10^{20}}}$$

$$1 \text{ pm}^3 : \frac{1}{\sqrt{10^{12}}} = 10^{-6}$$

Résumé: espace des phases: {microétats} → Équiprobables
macroétat $\in P(\text{espace des phases})$

$$P(\text{macroétat}) = \frac{\# \text{microétats qui correspondent au macroétat}}{\# \text{total de microétats}}$$

→ très sensible au nombre de particules
 $\# \text{microétats} = 2^N$

Définition: une quantité extensive est proportionnelle à la taille du système.

e.g.: masse, volume, nb de particules

une quantité intensive est indépendante de la taille du système.

e.g.: pression, température, densité

Par def^o du log, le log du nb de microétats est une q^{te} extensive.

Def^o: L'entropie d'un macro état M est définie cō

$$S(M) = k_B \log(\# \text{microétats corresp. à M})$$

L'entropie est q^{te} therm. qui corresp à la q^{te} d'information qu'on ne connaît pas.

Si on connaît tout sur le système: $S(\Omega) = k_B \log(1) = 0$

→ macroétat = ce qu'on sait
ce qu'on ne sait pas: quel micro-état?

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

Le macro-état le plus probable est celui d'entropie maximale.

Si on part d'un macroétat qui n'est pas le plus probable, on va évoluer vers le macroétat le plus probable.

e.g.: goutte d'encre dans un verre d'eau,
entropie de "la goutte reste telle quelle" → faible (1 microétat)
→ entropie de: "les molécules d'encre sont également réparties"
maximales

→ perte d'information irréversible (l'entropie a augmenté)

L'entropie d'un système isolé augmente.
(2^{de} loi de la thermodynamique).

→ 1^{re} loi de la thermodynamique

Def^o: l'énergie d'un système est une quantité qui se conserve si le système est isolé

→ peut prendre plusieurs formes:

- énergie cinétique
- énergie potentielle
- énergie thermique (énergie d'entropie maximale)

Énergie et entropie :

e.g. : ds une pièce, la force de pesanteur $\Rightarrow$ Hés les molécules tomberaient par terre. Hs : Hés les molécules par terre $\Rightarrow$ entropie nulle.

entropie $\Rightarrow$ répartition homogène des molécules.
 $\rightarrow$ 2 phénom. en compétition.

Def : la température d'un système est "l'arbitre" entre entropie et énergie.

L'énergie libre $F = \underbrace{E}_{\text{énergie}} - \underbrace{T}_{\text{temp}} \underbrace{S}_{\text{entropie}}$ est minimale à l'équilibre, ds le macroétat le plus probable.

La constante de Boltzmann permet de comparer entropie et énergie.

$\downarrow$
pour un syst $\rightarrow$ isolé mis à température fixe l'énergie va diminuer de façon irréversible.