

Systèmes en interaction

Cours de l'ENSTA

Physique statistique avancée

Pascal Debu

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Version 3

- Assimiler et approfondir les connaissances acquises en première année
- Étendre les méthodes vues en première année aux systèmes de particules en interaction
- Comprendre l'origine statistique des phénomènes collectifs comme les transitions de phase et le ferromagnétisme
- Aborder l'évolution des systèmes hors d'équilibre

Physique statistique :

- Pilier de la physique moderne
- Passage du microscopique au macroscopique
- Nombreuses applications au-delà de la physique (théorie de l'information, comportements collectifs...)

- Systèmes en équilibre avec un réservoir
- La transition liquide-gaz
- Ferromagnétisme, système d'Ising
- L'équation maîtresse, le théorème H de Boltzmann
- L'équation de Boltzmann

Systèmes en équilibre avec un réservoir

- Introduction
- Quelques rappels du cours de 1ère année
- Équilibre thermique entre deux systèmes
- Système en équilibre avec un thermostat
- Généralisation

- Introduction
- Quelques rappels du cours de 1ère année
- Équilibre thermique entre deux systèmes
- Système en équilibre avec un thermostat
- Généralisation

- Rappel des points du cours de première année qui seront utilisés.
- Principe 0 de la thermodynamique : on démontre l'égalité des températures de deux systèmes en contact thermique.
- On trouve le critère d'équilibre d'un système dont la température est fixée par un thermostat : minimum de l'énergie libre $F = U - TS$.
- On définit l'entropie statistique pour un système quelconque.
- On introduit le principe ergodique qui permet de calculer les paramètres physiques d'un système quelconque.
- On introduit les ensembles statistiques micro-canonique, canonique, grand-canonique et T-P.

- Introduction
- Quelques rappels du cours de 1ère année
- Équilibre thermique entre deux systèmes
- Système en équilibre avec un thermostat
- Généralisation

- État microscopique, : donnée du nombre de particules dans chaque niveau de dégénérescence
- État macroscopique : donnée du nombre de particules dans chaque niveau d'énergie
- L'équilibre d'un système **isolé** ($U = cste$, $N = cste$) correspond au maximum de l'entropie $S = k \ln W$.
- Distributions à l'équilibre :

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\beta \epsilon_i - \chi} \pm 1} \quad \left\{ \begin{array}{ll} + \text{ pour les fermions} & \text{(Fermi-Dirac)} \\ - \text{ pour les bosons} & \text{(Bose-Einstein)} \end{array} \right.$$

La constante $\chi = \beta\mu$ est le multiplicateur de Lagrange associé à la conservation de N et β à celle de U .

Rappel : $\beta = \frac{1}{kT}$

- Limite classique : $n_i \ll g_i$, donc $e^{\beta\varepsilon_i - \chi} \gg 1$.
- On peut négliger le terme ± 1 .
- On obtient la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

avec Z fonction de partition :

$$Z = \sum_{\text{niveaux d'énergie } i} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

La connaissance de Z permet de calculer toutes les grandeurs thermodynamiques

- Passage à la limite continue :

$$\sum_i g_i \dots \rightarrow \int \frac{d^3x d^3p}{h^3} \dots$$

- Relations valables à la limite thermodynamique : $N \rightarrow \infty$ avec $V/N = \text{constante}$
- Le cours de 1ère année était limité aux systèmes de particules sans interactions entre elles ou avec l'extérieur.

- Exemple : gaz parfait classique

$$Z = z_t = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

Démonstration :

$$\begin{aligned} z_t &= \int \frac{d^3 r d^3 p}{h^3} \exp(-p^2/2mkT) = \frac{V}{h^3} \int dp_x dp_y dp_z \exp(- (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2mkT) \\ &= \frac{V}{h^3} \left[\int dp_x \exp(-p_x^2/2mkT) \right]^3 = \frac{V}{h^3} \left[\int dp_x dp_y \exp(- (p_x^2 + p_y^2) / 2mkT) \right]^{3/2} \\ &= \frac{V}{h^3} \left[\int PdP d\theta \exp(-P^2/2mkT) \right]^{3/2} = \frac{V}{h^3} \left[2\pi \int PdP \exp(-P^2/2mkT) \right]^{3/2} \\ &= \frac{V}{h^3} \left[2\pi \left[-mkT \exp(-P^2/2mkT) \right]_0^{+\infty} \right]^{3/2} = \frac{V}{h^3} [2\pi mkT]^{3/2} = \frac{V}{h^3} \left[\frac{2\pi m}{\beta} \right]^{3/2} \end{aligned}$$

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{et} \quad Z = \sum_{\text{niveaux d'énergie } i} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \sum_{\text{niveaux d'énergie } i} \frac{g_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{Z} = - \sum_{\text{niveaux d'énergie } i} \frac{n_i \epsilon_i}{N} = - \frac{U}{N} \Rightarrow$$

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Équation d'état du gaz parfait retrouvée

- Énergie interne :

$$U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = \frac{3}{2} NkT$$

- Entropie :

$$S = k \ln W = k \ln \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \dots = kN \left[1 + \ln \frac{Z}{N} - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right]$$

- Énergie libre :

$$F = U - TS = -\frac{N}{\beta} \left[1 + \ln \frac{Z}{N} \right]$$

- Équation d'état du GP retrouvée ($R = \mathcal{N}k$) :

$$P = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

- Pour retrouver les différentes relations, utiliser les identités thermodynamiques :

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$F = U - TS$$

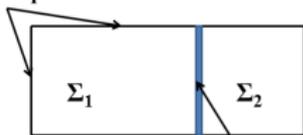
$$dF = -PdV - SdT \Rightarrow P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

etc...

- Introduction
- Quelques rappels du cours de 1ère année
- Équilibre thermique entre deux systèmes
- Système en équilibre avec un thermostat
- Généralisation

Contact thermique et température d'équilibre

parois fixes
adiabatiques



paroi adiabatique
puis diathermane

Etablissement du
contact thermique
entre deux systèmes
initialement isolés

Contact thermique : hypothèse
du couplage faible

- $U_{12} \ll U_1, U_2 \Rightarrow U \simeq U_1 + U_2$
- $S = S_1(U_1, \{x_1\}) + S_2(U_2, \{x_2\})$

Mise en contact thermique : $\{x_1\}, \{x_2\}$: paramètres imposés par l'extérieur, constants, U_1, U_2 varient. Équilibre : S maximale :

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 = 0$$

$$U = \text{cste} \Rightarrow dU_1 = -dU_2 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = 0$$

$$T = (\partial U / \partial S)_x \Rightarrow$$

$$T_1 = T_2$$

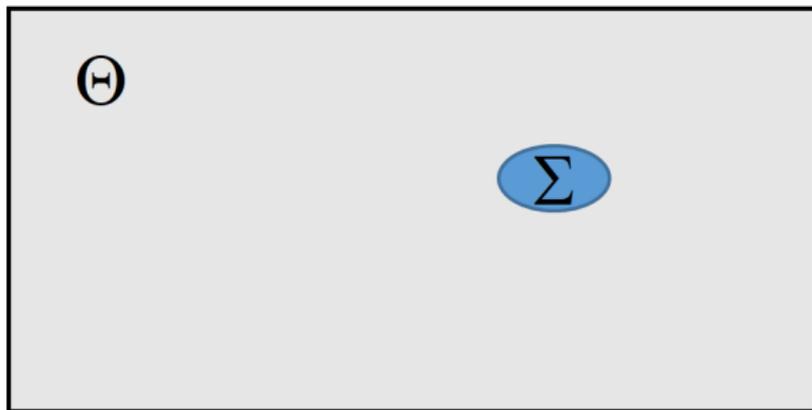
Les systèmes suivants ne sont pas en contact thermique :

- gaz réactifs
- systèmes gravitant (interaction à longue portée)
- plasmas : ensemble de particules chargées (interaction à longue portée)

- Introduction
- Quelques rappels du cours de 1ère année
- Équilibre thermique entre deux systèmes
- Système en équilibre avec un thermostat
- Généralisation

- Soit Γ isolé : $\Gamma = \Sigma \cup \Theta$; Σ : système étudié; Θ : thermostat
Avec : $V_{\Sigma} = cste$ et $V_{\Theta} = cste$, $N_{\Sigma} = cste$ et $N_{\Theta} = cste$

$$\Gamma = \Sigma \cup \Theta$$



Notion de thermostat

- Soit Γ isolé : $\Gamma = \Sigma \cup \Theta$; Σ : système étudié ; Θ : thermostat
Avec : $V_{\Sigma} = cste$ et $V_{\Theta} = cste$, $N_{\Sigma} = cste$ et $N_{\Theta} = cste$
- Σ et Θ sont en contact thermique : $U_{\Gamma} = U + U_{\Theta}$
(on a posé $U = U_{\Sigma}$)

Θ joue le rôle de thermostat pour Σ si 3 conditions sont réalisées :

- Condition 1 : $U_{\Theta} \gg U$
- Condition 2 : la probabilité d'un micro-état (α, β) , où α est un micro-état de Σ et β un micro-état de Θ s'écrit :
 $P(\alpha, \beta) = P(\alpha) \times P(\beta)$ avec $P(\beta) = 1/W_{\Theta}(U_{\Theta})$
- Condition 3 : la température T de Θ est constante, et Σ n'a pas d'autre influence sur le thermostat que de fixer son énergie par l'équation $U_{\Theta} = U_{\Gamma} - U$.

Le thermostat se comporte comme un système isolé d'énergie U_{Θ} et de température T .

Par définition de T :

$$\partial S_{\Theta} / \partial U_{\Theta} = 1/T$$

Puisque T n'est pas influencé par Σ , $\partial S_{\Theta} / \partial U_{\Theta}$ ne dépend pas de U_{Θ} , et donc :

$$\partial^2 S_{\Theta} / \partial U_{\Theta}^2 = 0$$

Et donc S_{Θ} varie linéairement avec U :

$$S_{\Theta}(U_{\Theta}) = S_{\Theta}(U_{\Gamma} - U) = S_{\Theta}(U_{\Gamma}) - U/T$$

- À l'équilibre, Σ est à la même température T que le thermostat, puisque Θ et Σ sont deux sous-systèmes en équilibre du système isolé Γ .
- Γ est à l'équilibre quand son entropie est maximale.
- Additivité de la fonction entropie (on note $S = S_\Sigma$) :
$$S_\Gamma = S + S_\Theta(U_\Gamma - U) = S + S_\Theta(U_\Gamma) - U/T.$$
- $S_\Theta(U_\Gamma) = \text{cste}$, donc :

Énergie libre

L'équilibre du système correspond au maximum de $S - U/T$, soit au minimum de l'énergie libre $F = U - TS$.

Cela justifie le nom de potentiel thermodynamique donné à F .

- Probabilité P_α de trouver Σ dans un micro-état α particulier d'énergie U_α ?
- Attention, on choisit un micro-état parmi tous ceux qui ont l'énergie U_α
- Un micro-état de Γ est défini par un couple :
(micro-état de Σ , micro-état de Θ)
- donc : $P_\alpha =$ rapport du nombre de micro-états du thermostat d'énergie $(U_\Gamma - U_\alpha)$ par le nombre total de micro-états de Γ .

Fonction de partition

On obtient :

$$P_\alpha = \frac{\# \text{ micro-états du thermostat d'énergie } (U_\Gamma - U_\alpha)}{\# \text{ micro-états total du système global}} =$$

$$\begin{aligned} \frac{W_\Theta(U_\Gamma - U_\alpha)}{W_\Gamma(U_\Gamma)} &= \frac{\exp(S_\Theta(U_\Gamma - U_\alpha)/k)}{W_\Gamma(U_\Gamma)} = \frac{\exp((S_\Theta(U_\Gamma) - U_\alpha/T)/k)}{W_\Gamma(U_\Gamma)} \\ &= \frac{\exp(S_\Theta(U_\Gamma)/k)}{W_\Gamma(U_\Gamma)} \exp(-U_\alpha/kT) = \frac{1}{Z} \exp(-U_\alpha/kT) \end{aligned}$$

Z est la fonction de partition du système

$$P_\alpha = \frac{1}{Z} \exp(-U_\alpha/kT) \quad Z = \sum_{\text{micro-états } (\alpha)} \exp(-U_\alpha/kT)$$

- Deux micro-états de même énergie ont la même probabilité

Fonction de partition de deux systèmes indépendants

- Soit un système S composé de deux sous-systèmes S_1 et S_2 indépendants, par exemple un mélange de deux gaz sans interaction chimique entre eux.
- Un micro-état du système S est défini par l'union d'un micro-état du système S_1 et d'un micro-état du système S_2 :
 $(i) = (j, k)$
- La fonction de partition s'écrit donc :

$$\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) = \sum_{j,k} \exp(-\beta(\varepsilon_j + \varepsilon_k)) =$$
$$\sum_{j,k} \exp(-\beta \varepsilon_j) \exp(-\beta \varepsilon_k) = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \times \sum_k \exp(-\beta \varepsilon_k)$$

Soit : $Z = Z_1 Z_2$

- À chaque micro-état est associé une probabilité.
- L'ensemble des micro-états forme un ensemble statistique appelé « **ensemble canonique** ».
- La fonction de partition précédemment définie assure que la probabilité que le système se trouve dans au moins un micro-état soit égale à 1.
- On voit donc que la signification physique de la fonction de partition nouvellement introduite est différente de celle rencontrée dans la première partie.
- Cependant, elle permet aussi, comme on va le voir, d'obtenir toutes les grandeurs physiques utiles du système.
- Pour un système isolé, tous les micro-états ont la même probabilité, ils forment un autre ensemble statistique appelé « **micro-canonique** ».

Principe d'ergodicité

Même à l'équilibre macroscopique, un système subit des fluctuations microscopiques.

- On peut donc définir une moyenne temporelle d'une variable d'état par :

$$\bar{x} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} x(t) dt$$

- On peut aussi définir la « moyenne d'ensemble » par

$$\bar{x} = \sum_{(\alpha)} P(\alpha) x(\alpha)$$

Principe d'ergodicité

Il y a équivalence entre la moyenne d'ensemble et la moyenne temporelle.

- Au cours du temps, même à l'équilibre, le système change constamment de micro-état.
- Les variables d'état du système fluctuent, et leurs valeurs sont définies par leurs moyennes pendant le temps d'observation.
- Pendant ce temps, le système parcourt un nombre infime de micro-états accessibles, mais tout de même un nombre suffisamment grand pour être représentatif de l'ensemble des micro-états possibles.
- De ce fait, la moyenne d'ensemble et la moyenne temporelle sont pratiquement identiques.

- Énergie moyenne

$$U = \sum_{(\alpha)} U_{\alpha} P_{\alpha} = \sum_{(\alpha)} U_{\alpha} \frac{\exp(-U_{\alpha}/kT)}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

C'est bien une énergie moyenne, car il y a un échange permanent d'énergie entre le système et le thermostat.

- Exemple du gaz parfait :

$$Z = \int \frac{\prod_{j=1}^N d^3 x_j d^3 p_j \exp(-\beta p_j^2/2m)}{h^{3N} N!} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m/\beta)^{3N/2}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

- Variance de U

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{Z} \sum_{(\alpha)} U_{\alpha} \exp(-U_{\alpha}/kT) \right) =$$

$$\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \sum_{(\alpha)} U_{\alpha} \exp(-U_{\alpha}/kT) + \frac{1}{Z} \sum_{(\alpha)} U_{\alpha}^2 \exp(-U_{\alpha}/kT)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = - \langle U \rangle^2 + \langle U^2 \rangle = (\Delta U)^2$$

- Ordre de grandeur pour un gaz parfait monoatomique :

$$(\Delta U)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{3N}{2\beta^2}$$

$$\frac{\Delta U}{U} = \left(\frac{3N}{2\beta^2} \right)^{1/2} \frac{2\beta}{3N} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \ll 1$$

- Énergie libre

$$\begin{aligned}F_{\alpha} &= U_{\alpha} - TS = U_{\alpha} - \frac{1}{k\beta}(S_{\Gamma} - S_{\Theta}) \\&= U_{\alpha} - \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{W_{\Gamma}}{W_{\Theta}} \right) = U_{\alpha} - \frac{1}{\beta} \ln (Z \exp(\beta U_{\alpha})) \\&= -kT \ln Z \\F &= \sum_{(\alpha)} F_{\alpha} P_{\alpha} = -kT \ln Z\end{aligned}$$

$$F = -kT \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad \text{À l'équilibre, } F \text{ est minimale}$$

- Pression $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$

- Capacité calorifique à volume constant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k\beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

$$F = U - TS \Rightarrow S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} = \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \frac{U_{\alpha} \exp(-U_{\alpha}/kT)}{Z} + k \ln Z$$

Or $U_{\alpha}/T = -k(\ln P_{\alpha} + \ln Z)$, donc

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{\alpha} (\ln P_{\alpha} + \ln Z) P_{\alpha} + k \ln Z \\ &= -k \sum_{\alpha} P_{\alpha} \ln P_{\alpha} \text{ car } \sum_{\alpha} P_{\alpha} = 1 \end{aligned}$$

On obtient la définition générale de l'entropie statistique :

$$S = -k \sum_{(\alpha)} P_{\alpha} \ln P_{\alpha}$$

Si $P_{\alpha} = 1/W$, on retrouve $S = k \ln W$ systèmes isolés à l'équilibre. Cette entropie est extensive et **s'applique aux systèmes hors d'équilibre.**

- Introduction
- Quelques rappels du cours de 1ère année
- Équilibre thermique entre deux systèmes
- Système en équilibre avec un thermostat
- Généralisation

- Un système en contact avec un réservoir de chaleur voit sa température imposée par le réservoir.
- Le réservoir peut aussi imposer une autre variable, par exemple la pression : dans ce cas le réservoir est aussi un réservoir de volume.
- On peut reprendre l'ensemble des calculs avec cette nouvelle contrainte, et on obtient une nouvelle condition d'équilibre : $U + PV - TS$ minimal.
- L'enthalpie libre s'introduit ainsi naturellement et joue le rôle de potentiel thermodynamique.
- L'ensemble statistique s'appelle alors « T-P ».
- On peut généraliser à d'autres variables. Par exemple, le réservoir peut être un réservoir de particules. L'ensemble statistique s'appelle alors grand-canonique.

Ensembles statistiques

ensemble :	microcanonique	canonique	grand canonique	T-P
on fixe :	U, N, V	β, N, V	β, μ, V	β, N, P
$Z =$	$\sum_{\alpha} 1$	$\sum_{\alpha} \exp(-\beta E_{\alpha})$	$\sum_{\alpha} \exp(-\beta E_{\alpha} + \beta \mu N_{\alpha})$	$\sum_{\alpha} \exp(-\beta E_{\alpha} - \beta P V_{\alpha})$
potentiel :	$-S$	$F = \bar{U} - TS$	$\Omega = \bar{U} - TS - \mu \bar{N}$	$G = \bar{U} - TS + P\bar{V}$
	$-S = -k \ln Z$	$F = -kT \ln Z$	$\Omega = -kT \ln Z$	$G = -kT \ln Z$
	$T = \frac{\partial U}{\partial S}$	$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$	$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$	$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$
	$\mu = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$	$\mu = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$	$\bar{N} = \frac{\partial \ln Z}{\partial (\mu \beta)}$	$\mu = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$
	$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$	$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$	$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$	$\bar{V} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial (P \beta)}$

La transition gaz-liquide

La transition gaz-liquide

- Introduction
- Quelques ordres de grandeur
- Imprédictabilité des trajectoires des molécules d'un fluide
- Fonction de partition d'un fluide réel
- Équation d'état du fluide de van der Waals
- Conclusion

La transition gaz-liquide

- Introduction
- Quelques ordres de grandeur
- Imprédictabilité des trajectoires des molécules d'un fluide
- Fonction de partition d'un fluide réel
- Équation d'état du fluide de van der Waals
- Conclusion

- Dans ce premier exemple de système en interaction, on introduit une méthode très générale pour simplifier le calcul de la fonction de partition : la méthode du champ moyen.
- Dans un fluide réel, les molécules sont en interaction à distance : forces de van der Waals.
- Avec quelques ingrédients très simples, on va voir comment la physique statistique permet de comprendre la transition gaz-liquide.
- La méthode du champ moyen marche ici assez bien mais on verra dans le chapitre suivant qu'il n'en est pas toujours ainsi.

La transition gaz-liquide

- Introduction
- Quelques ordres de grandeur
- Imprédictabilité des trajectoires des molécules d'un fluide
- Fonction de partition d'un fluide réel
- Équation d'état du fluide de van der Waals
- Conclusion

Quelques ordres de grandeur

- Gaz parfait (cours de 1ère année) : pas d'interactions
- Gaz réels et liquides : interactions permanentes
- Taille typique d'une molécule : quelques rayons de Bohr
0.1-0.3 nm
- Vitesse typique des molécules : $\bar{v} = 10^2$ à 10^3 m/s

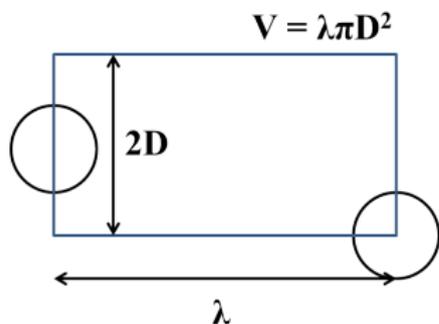
$$E_c = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- Distance typique entre molécules (gaz conditions normales) :

$$\bar{d} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \approx \left(\frac{22.4 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}}\right)^{1/3} \approx 3 \text{ nm}$$

Collisions entre molécules

- Molécules de diamètre D
- Libre parcours moyen λ entre deux collisions



Critère pour λ : une molécule en moyenne dans le volume V

$$n = \frac{N}{V} \quad n\pi D^2 \lambda \approx 1 \Leftrightarrow \lambda \approx \frac{1}{\pi D^2 n}$$

- Pour O_2 et N_2 , $D \approx 0.2 \text{ nm}$ dans les conditions ordinaires, soit :

$$\lambda \approx 0.3 \mu\text{m}$$

- Temps moyen entre deux collisions :

$$\bar{\tau} \approx \frac{\lambda}{\bar{v}} \approx 3 \times 10^{-10} \text{ s à } 3 \times 10^{-9} \text{ s}$$

- Collisions malgré tout bien séparées dans le temps ?
 - Vrai pour un gaz : $\approx 1/1000$ ème du temps passé dans les collisions : $D/\lambda \sim 0.2 \text{ nm}/0.2 \mu\text{m}$
 - Pas vrai du tout pour un liquide, 1000 fois plus dense : chocs permanents ($\lambda \sim$ taille molécule) et collisions à plus que deux molécules

Solide (cristallin) : ordre à longue portée

Un solide correspond à un empilement très ordonné des atomes. Le mouvement thermique existe toujours, mais ne permet pas à un atome de changer de site dans le cristal.

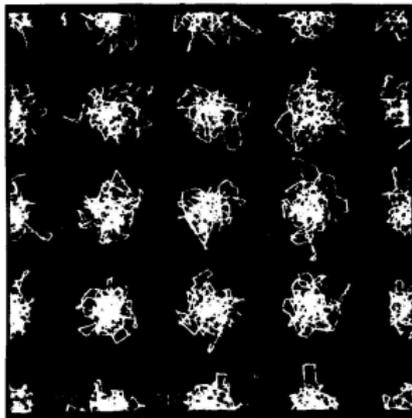


FIGURE – Position des atomes pendant un certain laps de temps

Liquide : ordre à courte portée

Un liquide est dans un état proche du solide. Cependant, le mouvement thermique permet maintenant à un atome de changer de site, même si c'est de façon assez rare.

Un liquide proche du point de solidification est un solide en cours de dislocation.

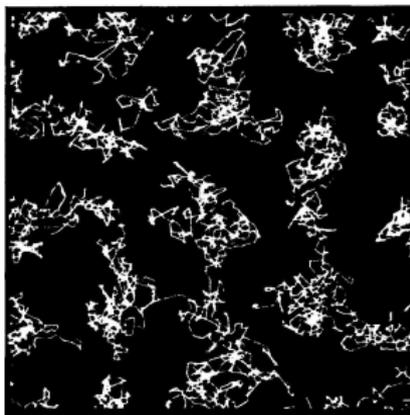


FIGURE – Position des atomes pendant un certain laps de temps

La transition gaz-liquide

- Introduction
- Quelques ordres de grandeur
- **Imprédictabilité des trajectoires des molécules d'un fluide**
- Fonction de partition d'un fluide réel
- Équation d'état du fluide de van der Waals
- Conclusion

On se propose de démontrer l'affirmation suivante :

Dans un gaz de sphères dures, il n'est pas possible de prédire pendant ne serait-ce qu'une microseconde la trajectoire d'une molécule du gaz !

Perturbation gravitationnelle induite par un électron de masse m_e à distance $D \approx 10^{10}$ années-lumière sur la trajectoire de deux molécules de vitesse relative v et séparées par $\approx \lambda$

- Différence d'accélération δg sur les 2 particules :

$$g = G \frac{m_e}{r^2}$$

$$|\delta g| \sim 2 \frac{G m_e \lambda}{D^2} \frac{\lambda}{D}$$

- Décalage sur la position de l'une ou l'autre des particules pour le temps τ entre deux collisions :

$$\delta \lambda \approx \frac{1}{2} \delta g \tau^2 \approx \frac{G m_e \lambda}{D^3} \left(\frac{\lambda}{v} \right)^2$$

$$G = 6,7 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$$

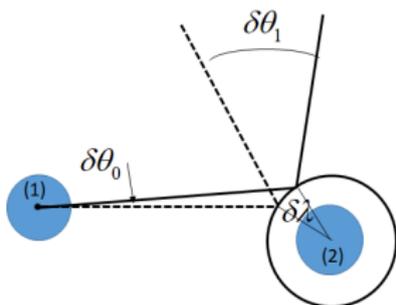
$$m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$1 \text{ année lumière} = 9,5 \times 10^5 \text{ m}$$

$$\lambda = 2 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$v = 1000 \text{ ms}^{-1}$$

Déviation angulaire par choc



- Déviation angulaire typique d'une particule :

$$\delta\theta_0 = \frac{\delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{Gm_e}{D^3} \left(\frac{\lambda}{v}\right)^2 \approx 10^{-137} \text{ radian}$$

- après un choc, à cause du déplacement du point du choc, l'écart angulaire est amplifié : $\delta\theta_1 \approx (\lambda/r)\delta\theta_0$ (r est le rayon d'une molécule : $(\lambda/r) \approx 1000$)
- après N chocs : $\delta\theta_N = (\lambda/r)^N \delta\theta_0$
- donc la particule aura complètement dévié de la trajectoire sans perturbation si $\delta\theta_N \sim 1$ radian , soit pour $N \approx 50$ seulement ...

Temps caractéristique

- Chaque trajet entre deux collisions prend un temps
 $\tau \approx 3 \times 10^{-10} \text{ s}$
- 50 chocs $\sim 1.5 \times 10^{-8} \text{ s}$

Ainsi, en quelques dizaines de chocs, soit en moins d'une microseconde dans les conditions ordinaires, la prédictabilité de la trajectoire est complètement perdue.

CQFD

Conclusion : on ne peut étudier l'évolution d'un fluide en utilisant les équations de la dynamique.

La transition gaz-liquide

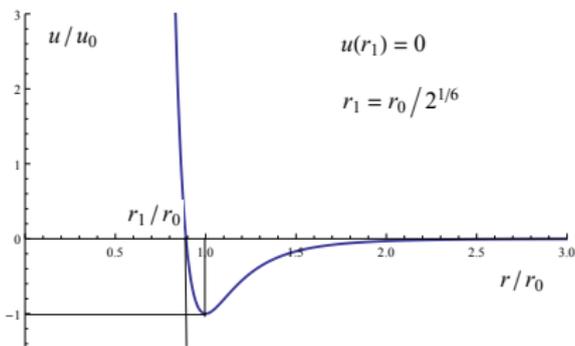
- Introduction
- Quelques ordres de grandeur
- Imprédictabilité des trajectoires des molécules d'un fluide
- **Fonction de partition d'un fluide réel**
- Équation d'état du fluide de van der Waals
- Conclusion

Potentiel d'interaction d'un fluide réel

- Deux ingrédients essentiels :
 - un potentiel (fortement) répulsif à courte distance $< r_0$
 - un potentiel attractif et décroissant rapidement à longue distance $r > r_0$

Potentiel du type Lennard-Jones :

$$u(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



Exemple : pour l'argon $r_0 \simeq 3 \text{ \AA}$

$u_0 \simeq 0.04 \text{ eV}$

Autres potentiels
utilisés :

- Potentiel de sphère dure pour $r < r_0$
- Potentiel attractif en $1/r^6$ au-delà

- On suppose que le hamiltonien du système fluide peut s'exprimer sous la forme :

$$H = E_c + U = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

cela suppose que la densité est suffisamment faible pour que l'on puisse se limiter à des interactions entre deux particules

- Approximation excellente pour les gaz dans les conditions ordinaires :
 - environ 10^{-3} des particules d'un gaz en cours de collision avec une autre molécule à un moment déterminé
 - environ 10^{-6} des particules d'un gaz en cours de collision avec deux autres particules
 - etc.

- Un micro-état est défini par la répartition des N molécules dans les cellules de l'espace des phases

$$\left(\frac{d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N}{h^{3N}} \right)$$

- Comme les molécules sont **indiscernables**, deux micro-états dans lesquels les molécules sont échangées entre elles sont en réalité le même micro-état : il s'introduit le facteur $\frac{1}{N!}$

- La fonction de partition s'écrit donc :

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int \dots \int e^{-\beta(E_c + U)} d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N$$

Décomposition de la fonction de partition

- Calcul de la fonction de partition :
- Chaque intégrale sur les impulsions vaut simplement :

$$\begin{aligned}\int e^{-\beta p^2/2m} d^3\vec{p} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta/2m(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_x^2/2m} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_y^2/2m} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_z^2/2m} dp_z = \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3\end{aligned}$$

- Finalement :

$$Z = \underbrace{\frac{(2\pi m/\beta)^{3N/2}}{h^{3N} N!}}_{Z_T} \times \underbrace{\int \int \dots \int e^{-\beta U} d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N}_{Z_U}$$

- Il nous reste "seulement" à intégrer sur les positions pour calculer Z_U :

$$Z_U = \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N$$

- Efforts considérables jusque dans les années 60 afin de calculer cette intégrale.
- Développements en puissances de la densité, développements diagrammatiques ...
- On va utiliser ici la **méthode du champ moyen**, qui consiste à remplacer le potentiel vu par chaque particule par un potentiel moyen effectif

- On écrit U comme la somme des énergies potentielles des molécules :

$$U = \sum_{i=1}^N u_i$$

- On suppose que chaque molécule voit un potentiel moyen indépendant de la position exacte des autres molécules, et que ce potentiel moyen est le même pour toutes les molécules par homogénéité du fluide. Il vient :

$$U = N\bar{u}$$

$$\begin{aligned} Z_U &= \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n \exp(-N\bar{u}/kT) \\ &= \left(\int d^3\vec{r} \exp(-\bar{u}/kT) \right)^N \end{aligned}$$

- Pour calculer l'intégrale, on remarque que les molécules ne peuvent pas se superposer : le potentiel moyen d'une molécule est pris comme une constante (\bar{u}) partout où la molécule peut se trouver, et infini ailleurs, c'est-à-dire hors du volume « occupé » par les autres molécules noté V_0 . Il vient :

$$Z_U = [(V - V_0) \exp(-\bar{u}/kT)]^N$$

- V_0 est proportionnel au nombre de molécules présentes :

$$V_0 = Nb$$

- \bar{u} peut être pris en première approximation proportionnel à la densité de molécules :

$$\bar{u} = -aN/V$$

- La fonction de partition devient :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} [(V - Nb) \exp(aN/kTV)]^N \\ &= Z_{GP} \left[\left(1 - \frac{Nb}{V} \right) \exp(aN/kTV) \right]^N \end{aligned}$$

- L'énergie libre s'écrit :

$$F = -kT \ln Z = F_{GP} - kTN \left[\ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) + aN/kTV \right]$$

La transition gaz-liquide

- Introduction
- Quelques ordres de grandeur
- Imprédictabilité des trajectoires des molécules d'un fluide
- Fonction de partition d'un fluide réel
- Équation d'état du fluide de van der Waals
- Conclusion

Équation d'état de van der Waals

- On obtient l'équation d'état de van der Waals :

$$\begin{aligned}P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = P_{GP} + NkT \left[\frac{\frac{Nb}{V^2}}{1 - \frac{Nb}{V}} + \frac{\partial(aN/kTV)}{\partial V} \right] \\&= NkT \left[\frac{1}{V} + \frac{\frac{Nb}{V^2}}{1 - \frac{Nb}{V}} - \frac{aN}{kTV^2} \right] \\&= \frac{NkT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} = kT \frac{N}{V} + (bkt - a) \frac{N^2}{V^2} + o \left(\frac{N^2}{V^2} \right)\end{aligned}$$

- On peut estimer les paramètres b et a en fonction des paramètres du potentiel entre molécules choisi. Pour le potentiel de Lennard-Jones :

$$b = \frac{\sqrt{2}\pi r_0^3}{3} \quad a = \frac{4\sqrt{2}\pi r_0^3 u_0}{3}$$

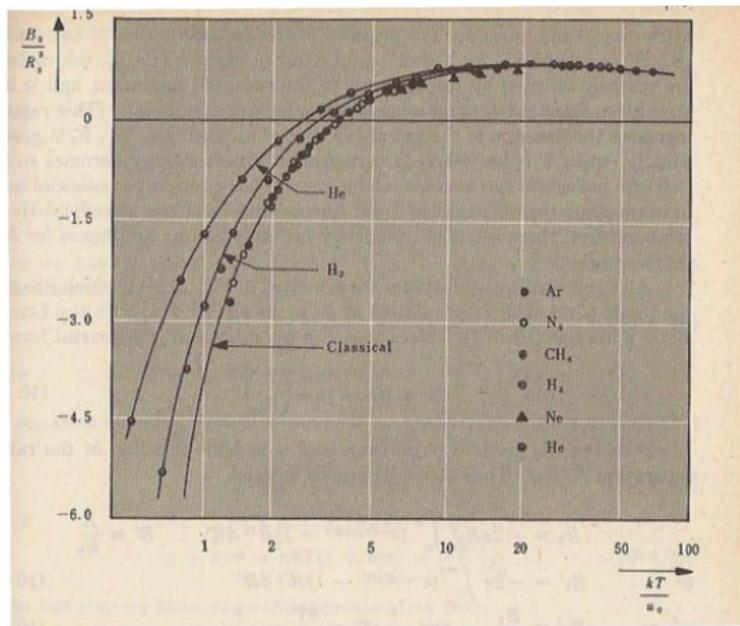
- On obtient un développement de P en puissances de la densité ($B_1(T) = 1$) :

$$P = kT \left(B_1(T)(N/V) + B_2(T)(N/V)^2 + \dots \right)$$

Comparaison avec les fluides réels

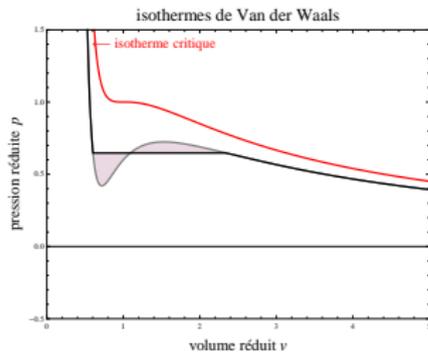
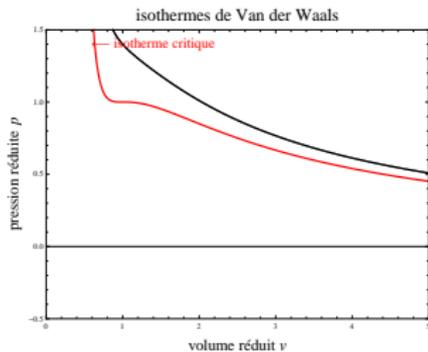
Comparaison entre la fonction $B_2(T)$ et les données expérimentales pour un ensemble de gaz réels. Sauf pour l'hélium et l'hydrogène (effets quantiques à basse température), l'accord entre données et modèle est plus que raisonnable.

$$\frac{B_2}{r_0^3} \simeq \frac{\pi\sqrt{2}}{3} \left(1 - 4 / \left(\frac{kT}{u_0} \right) \right)$$



Isothermes de van der Waals

On représente $P(V)$ (diagramme de Clapeyron) pour différentes valeurs de T . En rouge, $P(V)$ à la température critique.



à gauche : $T > T_c$; à droite : $T < T_c$

$$T_c = 8a/27bk \quad P_c = a/27b^2 \quad V_c = 3Nb$$

$$\text{pression réduite } p = P/P_c \quad \text{volume réduit } v = V/V_c$$

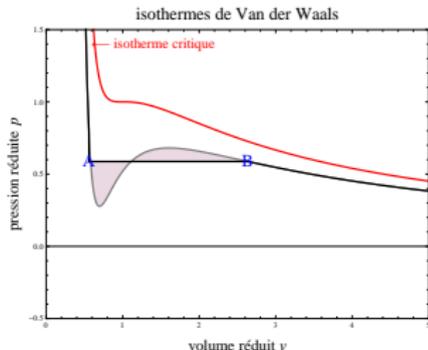
Analyse des courbes $P(V)$:

- À haute température \sim gaz parfait
- $\exists T_c$: isotherme avec un point d'inflexion
- Si $T < T_c$, \exists minimum et un maximum
- Entre ces deux points, la compressibilité devient négative
$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T > 0!$$
- Zone instable : toute fluctuation locale de pression dans un élément de volume va s'amplifier. Si un sous-ensemble du système subit localement une petite diminution de volume, le système va continuer à s'effondrer. De même, une légère expansion va conduire à une expansion plus grande encore.

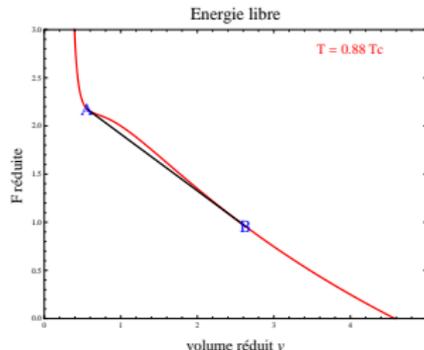
Le fluide se sépare en deux phases qui coexistent :
une phase liquide et une phase gazeuse.

Comportement de l'énergie libre

A température fixée $F = F_0 - \int PdV$



$$p = 8t/(3v - 1) - 3/v^2$$



$$f = -(8t \log(3v - 1)/3 + 3/v) + 5$$

- Entre A et B, le minimum d'énergie libre est obtenu en mélangeant les deux phases dans les conditions des points A et B et non pas en prenant un fluide homogène aux propriétés intermédiaires.

Coexistence des deux phases

Soit N moles du fluide de volume réduit v_X compris entre v_A et v_B .
Partageons ces moles en deux phases : N_A moles de volume réduit v_A et N_B moles de volume réduit v_B

Fluide dans l'état A : $F_A = N_A f_A = N_A f(v_A)$

Fluide dans l'état B : $F_B = N_B f_B = N_B f(v_B)$

Énergie libre : $F = F_A + F_B$

Si tout le fluide est dans la phase unique X : $F_X = N f(v_X)$

On a :

$$F - F_X = N_A f(v_A) + N_B f(v_B) - (N_A + N_B) f(v_X)$$
$$= N \left(\frac{N_A f(v_A) + N_B f(v_B)}{N_A + N_B} - f(v_X) \right) < 0$$

Le premier terme est sur la droite AB , le deuxième sur la portion \widehat{AB} de la courbe rouge $f(v)$.

Le minimum d'énergie libre est donc obtenu lorsque le fluide est séparé en deux phases.

La transition gaz-liquide

- Introduction
- Quelques ordres de grandeur
- Imprédictabilité des trajectoires des molécules d'un fluide
- Fonction de partition d'un fluide réel
- Équation d'état du fluide de van der Waals
- Conclusion

Quelques conclusions...

- Un gaz est un système chaotique.
- La notion de transition de phase du premier ordre, telle que la transition liquide-gaz, peut se comprendre avec un modèle simple ne comprenant que deux paramètres, l'énergie de liaison u_0 et le rayon de sphère dure r_0 .
- Dans une telle transition de phase, on observe une discontinuité de certaines dérivées du premier ordre de l'énergie libre, en particulier $(\partial F/\partial T)$ en A \neq $(\partial F/\partial T)$ en B, et donc de l'entropie ($S = -(\partial F/\partial T)_V$). Il y a donc aussi une chaleur latente de changement de phase. Les deux phases coexistent et il y a des états méta-stables.
- À côté des transitions de phase du premier ordre, on trouve également le cas limite de la transition de phase de second ordre, que nous étudierons dans le prochain cours consacré au ferromagnétisme.
- On verra que la méthode du champ moyen ne marche pas toujours aussi bien ...

Ferromagnétisme - Le système d'Ising

- Magnétisme
- Phénomènes critiques - transitions de phase
- Spins sans interactions : paramagnétisme
- Spins en interaction : modèle d'Ising et ferromagnétisme.
 - Approximation de champ moyen de Weiss
 - Solution exacte à 1D
 - Solution exacte à 2D
- Conclusion

- Rappel sur le magnétisme
- Notion de transition de phase ou de phénomène critique
- Limites de la méthode du champ moyen : l'exemple de la transition de phase paramagnétique-ferromagnétique
- Au passage, on rencontrera la notion de température absolue négative !

- Magnétisme
- Phénomènes critiques - transitions de phase
- Spins sans interactions : paramagnétisme
- Spins en interaction : modèle d'Ising et ferromagnétisme.
 - Approximation de champ moyen de Weiss
 - Solution exacte à 1D
 - Solution exacte à 2D
- Conclusion

Rappel : moment magnétique

- Une particule chargée en rotation possède un moment magnétique : $\vec{\mu} = \frac{q\hbar}{2m} \frac{\vec{L}}{\hbar}$
- Une particule chargée avec un spin possède aussi un moment magnétique intrinsèque : $\vec{\mu} = g \frac{q\hbar}{2m} \frac{\vec{S}}{\hbar} = g\mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}$
- Énergie d'interaction avec un champ magnétique :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

- Quand un matériau est soumis à un champ magnétique, il peut acquérir un moment magnétique global.
- Les matériaux peuvent être classés suivant leur réponse à un champ magnétique.

Classification des matériaux magnétiques

- diamagnétiques (les plus nombreux) : moment magnétique très faible, proportionnel mais de direction opposée au champ magnétique appliqué
- paramagnétiques (ex : solides contenant un métal de transition ou une terre rare) : moment magnétique de même direction que le champ magnétique appliqué
- ferromagnétiques (ex : fer, cobalt, nickel, alliages de métaux de terres rares et de fer ou de cobalt) : moment magnétique intense qui sature rapidement, de même direction que le champ appliqué, qui ne s'annule pas quand on supprime ce dernier. Phénomène d'hystérésis. Nécessité d'appliquer un champ contraire dit coercitif pour désaimanter le matériau.
- autres ordres magnétiques : antiferromagnétiques, ferrimagnétiques, héliamagnétiques.... Les moments magnétiques des atomes sont alternés ou suivent un ordonnancement particulier.

Origine microscopique du magnétisme

- Le moment magnétique d'un solide est la résultante de tous les moments magnétiques des atomes qui le constituent.
- Ce sont les électrons des couches incomplètes des atomes qui contribuent à leur moment magnétique.
- Le type de magnétisme (diamagnétisme, paramagnétisme...) dépend de l'interaction entre les électrons des différents atomes (interaction coulombienne et **principe de Pauli**).
- L'aimantation d'un matériau est par définition la densité de moment magnétique :

$$\vec{M} = \frac{\sum_{\text{atomes } i} \vec{\mu}_i}{V} = \frac{\vec{\mu}}{V}$$

- En présence d'un champ magnétique, l'expression de l'énergie d'interaction entre \vec{M} et \vec{B} entraîne :

$$\vec{M} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \vec{B}} \right)_{V,T}$$

Démonstration

$$\vec{M} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \vec{B}} \right)_{V,T} \text{ notation condensée pour :}$$

$$M_{x,y,z} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial B_{x,y,z}} \right)_{V,T}$$

$$E_\alpha = E_{c\alpha} + U_\alpha - \vec{\mu}_\alpha \cdot \vec{B}$$

$$Z = \sum_{\alpha} \exp(-E_\alpha/kT)$$

$$F = -kT \ln Z$$

$$\frac{\partial F}{\partial B_x} = -kT \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha x} \exp(-E_\alpha/kT)}{Z} = -\mu_x = -VM_x$$

C'est une relation générale entre variables conjuguées :

$$\text{Si : } E = \dots + XY + \dots, \text{ alors } X = \frac{\partial F}{\partial Y}$$

- Magnétisme
- Phénomènes critiques - transitions de phase
- Spins sans interactions : paramagnétisme
- Spins en interaction : modèle d'Ising et ferromagnétisme.
 - Approximation de champ moyen de Weiss
 - Solution exacte à 1D
 - Solution exacte à 2D
- Conclusion

- Transitions du premier ordre (solide-liquide-gaz. . .) :
 - Coexistence des deux phases (liquide-gaz par exemple)
 - Discontinuité de l'entropie
 - Et donc existence d'une chaleur latente de transformation
 - Existence d'états métastables (liquide surchauffé, vapeur sursaturée)
- Transitions du second ordre ou continues (ferromagnétisme, supraconductivité, superfluidité. . .)
plutôt appelées aujourd'hui phénomènes critiques :
 - Paramètre d'ordre continu (exemple : aimantation nulle à la température critique)
 - Divergence de la longueur de corrélation
 - Pas de coexistence des deux phases
 - Entropie continue
 - Et donc pas de chaleur latente de transformation

Transitions de phase du second ordre

- Pour une transition de phase du second ordre, on définit, au voisinage du point critique, les exposants critiques α , β , γ par :

$$\begin{aligned}c_V &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = A \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-\alpha} && \alpha = 0 \\M &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V} = B \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^\beta && \beta = 1/2 \\ \chi &\equiv V \frac{\partial M}{\partial H} = C \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{-\gamma} && \gamma = 1\end{aligned}$$

Prédiction champ moyen :

$$\alpha = 0$$

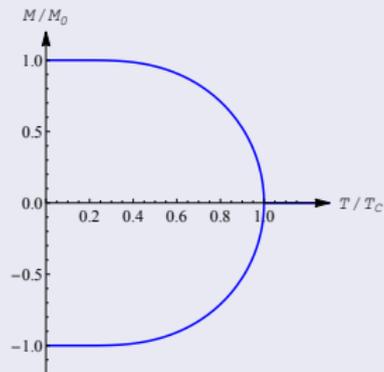
$$\beta = 1/2$$

$$\gamma = 1$$

Classes d'universalité

Ces exposants prennent des valeurs dépendant de caractéristiques générales du système, dites classes d'universalité.

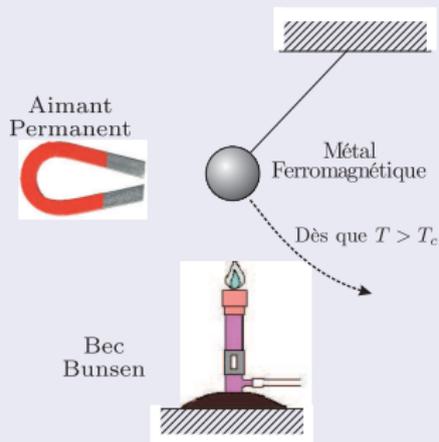
Variation de l'aimantation en fonction de la température dans l'approximation de champ moyen.



Question

La physique statistique est-elle capable de rendre compte précisément de ces phénomènes ?

Un expérience simple : le moteur de Curie



Le matériau ferromagnétique est attiré par l'aimant, au-dessus de la flamme d'un bec Bunsen. Lorsque sa température dépasse la température de Curie, il n'est plus attiré par l'aimant et peut refroidir. Le cycle attraction-relaxation se poursuit alors.

Quelques valeurs de T_C :

Co	1388 K
Fe	1038 K
Ni	627 K
CrO ₂	386 K
GdCl ₃	2 K

- Magnétisme
- Phénomènes critiques - transitions de phase
- Spins sans interactions : paramagnétisme
- Spins en interaction : modèle d'Ising et ferromagnétisme.
 - Approximation de champ moyen de Weiss
 - Solution exacte à 1D
 - Solution exacte à 2D
- Conclusion

Hamiltonien du système

- Commençons par étudier des spins sans interaction entre eux et seulement soumis à l'interaction avec un champ magnétique extérieur.
- Hamiltonien d'interaction (champ \vec{B} suivant axe z) :

$$H = -g\mu_B \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{B} = -g\mu_B B \sum_{i=1}^N S_{iz}$$

où par commodité on a défini :

$$\vec{S} \equiv \frac{2\vec{\mathcal{S}}}{\hbar}$$

et un facteur 1/2 a été intégré dans la constante g

- Fonction de partition pour un spin 1/2 (S_{iz} prend les deux valeurs +1 et -1) :

$$z = \exp\left(\frac{g\mu_B\mathcal{B}}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{g\mu_B\mathcal{B}}{kT}\right) = 2 \cosh \frac{g\mu_B\mathcal{B}}{kT}$$

- Pour les N spins, sans interaction entre eux, la fonction de partition est simplement (pourquoi sans facteur $\frac{1}{N!}$?) :

$$Z = z^N = \left(2 \cosh \frac{g\mu_B \mathcal{B}}{kT} \right)^N$$

- On en déduit immédiatement l'énergie libre F :

$$F = -kT \ln z^N = -NkT \ln \left[2 \cosh \frac{g\mu_B \mathcal{B}}{kT} \right]$$

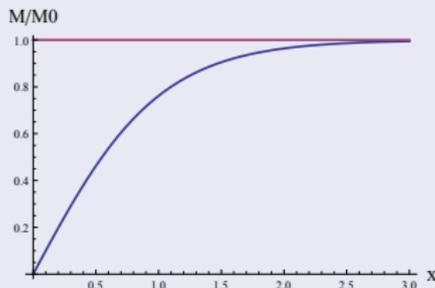
- l'énergie interne U :

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -Ng\mu_B \mathcal{B} \tanh \frac{g\mu_B \mathcal{B}}{kT}$$

- ainsi que l'aimantation (densité de moment magnétique) :

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \mathcal{B}} = \frac{Ng\mu_B}{V} \tanh \frac{g\mu_B \mathcal{B}}{kT}$$

Comportement très simple en fonction du rapport $X = \frac{g\mu_B\mathcal{B}}{kT}$ et pas d'aimantation en l'absence de champ magnétique.



- Limite de faible température $\frac{g\mu_B\mathcal{B}}{kT} \gg 1 : M = M_0 = \frac{Ng\mu_B}{V}$
- Limite de haute température $\frac{g\mu_B\mathcal{B}}{kT} \ll 1 : M = \frac{N(g\mu_B)^2\mathcal{B}}{VkT}$

- Quand $T \rightarrow 0_+$, l'énergie est minimale $U_{min} = -Ng\mu_B\mathcal{B}$, l'entropie est nulle :

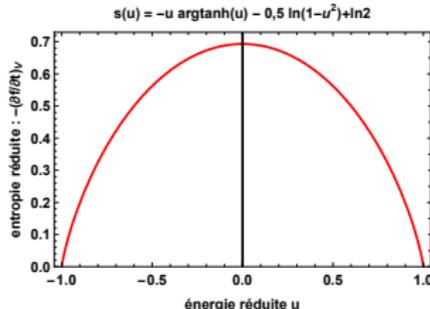
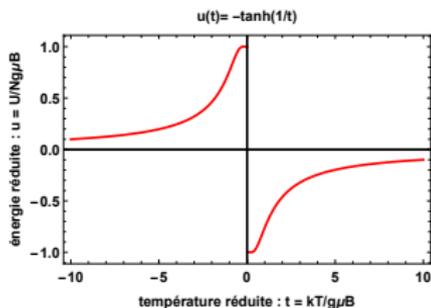
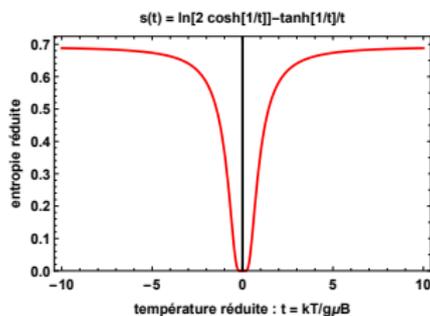
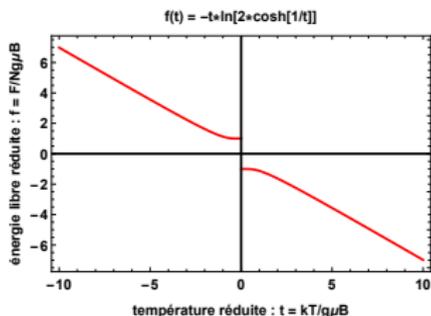
$$\begin{aligned} S &= -(\partial F/\partial T)_V \\ &= -kN \left(\ln \left(2 \cosh \frac{g\mu_B\mathcal{B}}{kT} \right) - \frac{g\mu_B\mathcal{B} \tanh \frac{g\mu_B\mathcal{B}}{kT}}{kT} \right) \\ &\rightarrow 0 \text{ si } T \rightarrow 0 \end{aligned}$$

- Quand $T \rightarrow \infty$, l'énergie croît jusque $U = 0$. L'entropie est alors maximale et vaut $(U - F)/T = Nk \ln 2$.

Température négative

Si on force $U > 0$ par renversement rapide de \mathcal{B} , le système prendra une température négative, car alors S décroît quand U croît !

$$S = -(\partial F/\partial T)_V \quad T = (\partial U/\partial S)_V$$



- Magnétisme
- Phénomènes critiques - transitions de phase
- Spins sans interactions : paramagnétisme
- Spins en interaction : modèle d'Ising et ferromagnétisme.
 - Approximation de champ moyen de Weiss
 - Solution exacte à 1D
 - Solution exacte à 2D
- Conclusion

- On considère un ensemble de spins répartis sur un réseau qui interagissent entre eux
- Hamiltonien d'interaction le plus général :

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j$$

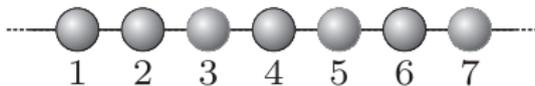
On considère dans la suite le hamiltonien simplifié d'Ising interactions entre plus proches voisins seulement (*ppv*) :

$$H = -J \sum_{ppv} S_i S_j$$

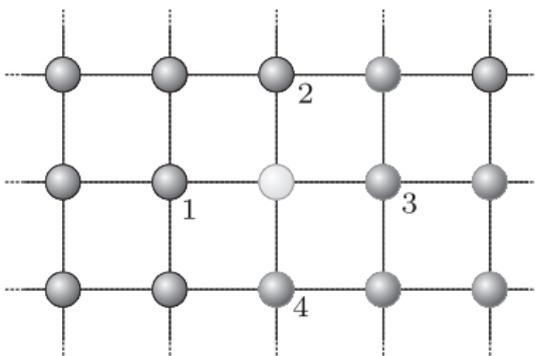
avec $J > 0$.

Système d'Ising à une et deux dimensions

Ising 1D : Interactions entre plus proches voisins et système périodique $N + 1 \equiv 1$



Ising 2D : Le spin central interagit avec les 4 spins indicés 1, 2, 3 et 4, et uniquement avec ceux-là. Système périodique dans les deux dimensions



- Hamiltonien d'Ising en présence d'un champ \vec{B} pour le site i :

$$H_i = -g\mu_B B S_i - J \sum_{j=ppv} S_i S_j$$

- Tout se passe comme si le spin i était soumis à un champ "moléculaire" se rajoutant au champ extérieur :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{mol} + \vec{B}_{ext} = \frac{J}{g\mu_B} \sum_{j=ppv} \vec{S}_j + \vec{B}_{ext}$$

- Weiss fait l'hypothèse que le champ moléculaire ne dépend pas du spin considéré, et peut se calculer en prenant l'aimantation *moyenne* du matériau.

$$B_{mol} = \frac{J}{g\mu_B} \sum_{i=1}^p \bar{S} = \frac{pJ}{g\mu_B} \bar{S}$$

où p est le nombre de plus proches voisins

- La démarche est semblable à celle utilisée pour les interactions moléculaires

- On se ramène au cas précédent du paramagnétisme, mais **avec un champ B_{eff} qui dépend de l'aimantation elle-même.**
- En effet, l'aimantation moyenne est aussi proportionnelle à la valeur moyenne de S_i :

$$M = \frac{Ng\mu_B}{V} \bar{S}$$

- Dans le cas où le champ extérieur B est nul, on a :

$$M = \frac{Ng\mu_B}{V} \bar{S} = \frac{Ng\mu_B}{V} \tanh \left[\frac{g\mu_B}{kT} \frac{\rho J}{g\mu_B} \bar{S} \right] = \frac{Ng\mu_B}{V} \tanh \left[\frac{\rho J}{kT} \bar{S} \right]$$

On a utilisé le calcul de l'aimantation d'un système de spins sans interactions en présence d'un champ extérieur.

$$M = \frac{Ng\mu_B}{V} \tanh \left[\frac{\rho J}{kT} \frac{V}{Ng\mu_B} M \right]$$

On note M_0 l'aimantation à saturation ($\bar{S} = 1$), on obtient :

$$M = M_0 \tanh \left[\frac{\rho J}{kT} \frac{M}{M_0} \right]$$

Relation d'autocoherence

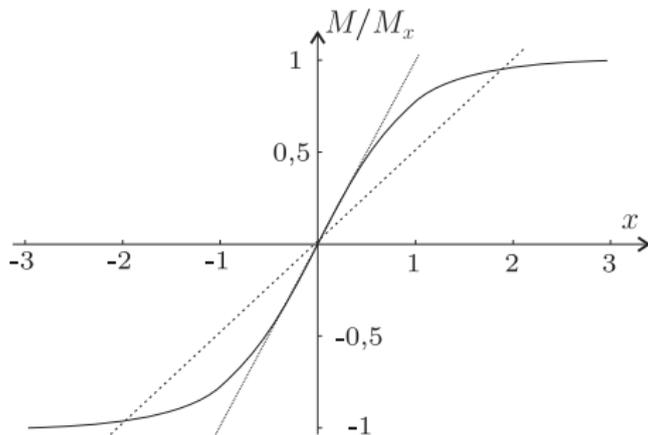
$$\frac{M}{M_0} = \tanh \frac{\rho J}{kT} \frac{M}{M_0}$$

- On note $x = \frac{\rho J}{kT} \frac{M}{M_0}$.
- On obtient : $\tanh(x) = \frac{kTx}{\rho J}$

Les solutions sont données par les intersections de la fonction $\tanh(x)$ avec la droite $y = \frac{kTx}{\rho J}$

Résolution graphique de la relation d'auto-cohérence

- aimantation nulle lorsque $\frac{kT}{pJ} \geq 1$
- + deux solutions de même valeur absolue si $\frac{kT}{pJ} \leq 1$



On constate l'apparition d'une température critique $T_C = \frac{pJ}{k}$ en dessous de laquelle le système possède une aimantation non nulle même en l'absence de champ extérieur (F minimale)

- Si $T \rightarrow T_c = \frac{\rho J}{k}$, $M \rightarrow 0$:

$$\frac{xT}{T_c} = \tanh x \simeq x - \frac{x^3}{3} \Rightarrow x \simeq \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}$$

Comme $x = \frac{\rho JM}{kTM_0} = \frac{T_c M}{TM_0}$,

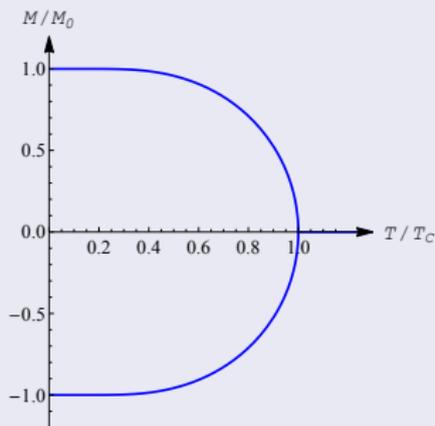
$M \propto (T_c - T)^{1/2}$ au voisinage de la température critique T_c

Exposant critique : $\beta = 1/2$

- Si $T \rightarrow 0$: $\tanh(x) \approx 1$, $\frac{M}{M_0} = \tanh \frac{T_c}{T} \approx 1$

Aimantation en fonction de la température

On voit donc que, en-dessous de la température critique, le système possède une aimantation globale, même sans champ magnétique : c'est une des caractéristiques du ferromagnétisme.



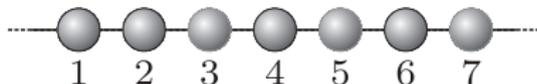
Variation de l'aimantation en fonction de la température dans l'approximation de champ moyen.

Validité de l'approximation du champ moyen ?

- Il se trouve qu'on peut calculer exactement la fonction de partition d'Ising 1D et donc l'aimantation de ce système en fonction de la température
- On peut donc confronter le résultat exact et l'approximation du champ moyen

Solution exacte à une dimension

- Une solution exacte existe pour le système d'Ising à une dimension :



- On part du hamiltonien d'Ising avec champ magnétique (attention à la notation $B = g\mu_B\mathcal{B}$) :

$$H = - \sum_i BS_i - J \sum_{i,j=ppv} S_i S_j$$

($\sum_{i,j=ppv}$ \equiv somme sur les paires de plus proches voisins ; chaque paire est comptée une fois)

- que l'on peut réécrire sous la forme équivalente :

$$H = -\frac{B}{2} \sum_i (S_i + S_{i+1}) - J \sum_{i,j=ppv} S_i S_j$$

- La fonction de partition s'écrit donc sous la forme :

$$Z = \underbrace{\sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1}}_{\text{somme sur les micro-états}} \exp \left(\sum_i \left[\frac{JS_i S_{i+1} + B(S_i + S_{i+1})/2}{kT} \right] \right)$$

- que l'on peut réécrire sous la forme du produit :

$$Z = \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} \prod_i \exp \left(\frac{JS_i S_{i+1} + B(S_i + S_{i+1})/2}{kT} \right)$$

- Cette expression peut s'exprimer comme la trace d'une matrice T , dite de transfert, à la puissance N ...

- Notons $T(S_1, S_2)$ l'élément de la matrice T défini par :

$$T(S_1, S_2) = \exp\left(\frac{JS_1S_2 + B(S_1 + S_2)/2}{kT}\right)$$

- Considérée comme une matrice 2×2 , T s'écrit explicitement :

$$T = \begin{pmatrix} T(1,1) & T(1,-1) \\ T(-1,1) & T(-1,-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp(J+B)/kT & \exp-(J/kT) \\ \exp-(J/kT) & \exp(J-B)/kT \end{pmatrix}$$

- La fonction de partition peut alors se réécrire en fonction des éléments de la matrice T :

$$Z = \sum_{S_1=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1} T(S_1, S_2) T(S_2, S_3) \cdots T(S_N, S_1)$$

Solution exacte à une dimension : expression de Z

- Prenons par exemple les deux premiers termes $T(S_1, S_2) T(S_2, S_3)$ et effectuons la somme sur les valeurs que peut prendre S_2 :

$$\sum_{S_2=\pm 1} T(S_1, S_2) T(S_2, S_3) = T^2(S_1, S_3)$$

- De proche en proche, on voit que les sommes sur les S_i se réduisent à $\sum_{S_1=\pm 1} T^N(S_1, S_1)$ soit :

$$Z = \text{Trace}(T^N)$$

- Comment calculer la trace de cette matrice ? Diagonalisation.

Solution exacte à une dimension : énergie libre

$$\lambda_{\pm} = \exp\left(\frac{J}{kT}\right) \left(\cosh \frac{B}{kT} \pm \sqrt{\sinh^2 \frac{B}{kT} + \exp\left(-\frac{4J}{kT}\right)} \right)$$

- Clairement la valeur propre λ_+ est toujours supérieure en module au module de λ_- , d'où :

$$Z = \text{Trace}(T^N) \simeq \lambda_+^N$$

- L'expression de l'énergie libre est alors :

$$F = -NkT \left\{ \frac{J}{kT} + \ln \left(\cosh \frac{B}{kT} + \sqrt{\sinh^2 \frac{B}{kT} + \exp\left(-\frac{4J}{kT}\right)} \right) \right\}$$

- L'aimantation, proportionnelle à la valeur moyenne du spin S_i s'exprime comme ($\mathcal{B} = B/g\mu_B$) :

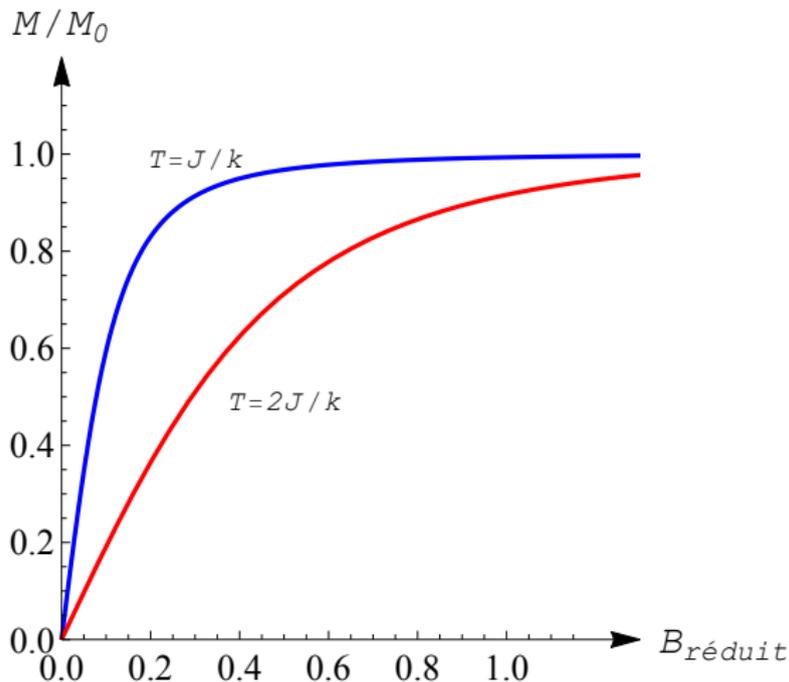
$$M(\mathcal{B}, T) = -\frac{1}{V} \frac{\partial F(\mathcal{B}, T)}{\partial \mathcal{B}}$$

$$M(\mathcal{B}, T) = \frac{Ng\mu_B}{V} \frac{\sinh \frac{\mathcal{B}}{kT}}{\sqrt{\sinh^2 \frac{\mathcal{B}}{kT} + \exp -\frac{4J}{kT}}}$$

- La fonction M et sa dérivée par rapport à \mathcal{B} au voisinage de 0 qui est la susceptibilité magnétique sont régulières et dérivables infiniment pour toute valeur de T différente de 0.

Le système d'Ising à une dimension ne comporte donc pas de point critique.

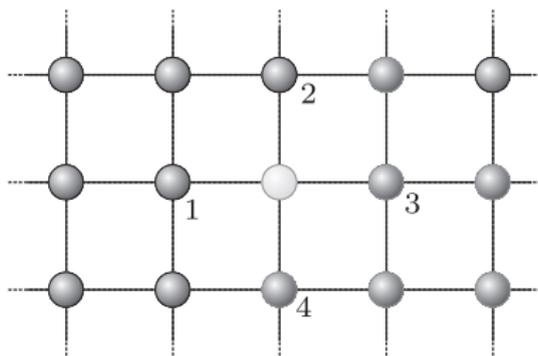
Solution exacte à une dimension : M versus B



Aimantation en fonction du champ extérieur (réduit) pour deux valeurs de la température

- Il n'y a pas de transition de phase pour le système d'Ising à une dimension
- Résultat général : pas de transition de phase à une dimension quel que soit le hamiltonien (si portée finie des interactions)
- Il faut passer en dimension supérieure pour renforcer la stabilité des interactions et observer un point critique
- Résultat en opposition avec l'approximation de champ moyen de Weiss, qui prévoit toujours une transition indépendamment de la dimension
- On ne peut pas faire n'importe quelle approximation pour simplifier le calcul de la fonction de partition !

Solution exacte à deux dimensions

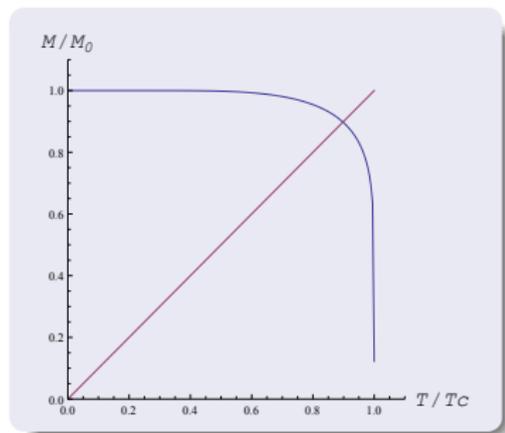


- Dans Ising 2D, le spin central interagit avec les 4 spins indicés 1, 2, 3 et 4, et uniquement avec ceux-là
- Calcul de Z à nouveau basé sur la technique de la matrice de transfert, mais trop long pour ce cours

- Aimantation spontanée : $T_C = 2,269J/k$

$$M(T) = \begin{cases} 0 & (T > T_C) \\ \frac{Ng\mu_B}{V} \left(1 - [\sinh(2J/kT)]^{-4}\right)^{\frac{1}{8}} & (T < T_C) \end{cases}$$

- Ce comportement correspond bien à une transition de phase en T_C : si $T \rightarrow T_C$, $M \propto (T_C - T)^{1/8}$
- Exposant critique : $\beta = 1/8$ ($\neq 1/2$ prévu par la théorie du champ moyen)



- Magnétisme
- Phénomènes critiques - transitions de phase
- Spins sans interactions : paramagnétisme
- Spins en interaction : modèle d'Ising et ferromagnétisme.
 - Approximation de champ moyen de Weiss
 - Solution exacte à 1D
 - Solution exacte à 2D
- Conclusion

- Le ferromagnétisme nous fournit un exemple de phénomène critique
- Le système simple d'Ising permet, grâce à ses solutions exactes à une et à deux dimensions, de comprendre les limitations de l'approximation de champ moyen, qui prédit automatiquement une transition, alors que :
 - Ising 1D : pas de transition critique, mais transition graduelle entre ordre et désordre
 - Ising 2D : il existe une transition critique, mais exposants critiques différents de ceux prévus par la théorie de champ moyen
- Le groupe de renormalisation est une nouvelle approche à de nombreux problèmes de transitions critiques fondée sur les propriétés d'invariance d'échelle du système.
- Cette méthode est introduite dans le polycopié, mais nous ne l'aborderons pas dans cette présentation du cours.

Équation maîtresse

- L'équation maîtresse
- Le théorème H de Boltzmann
- La loi de « bilan détaillé »
- Conclusion

- On a traité jusqu'ici la physique statistique de l'équilibre
- Équation maîtresse : approche générale décrivant l'évolution des systèmes vers l'équilibre
- L'équation maîtresse permet de démontrer le théorème H de Boltzmann, qui exprime l'évolution irréversible d'un système et la production locale d'entropie
- Paradoxe de Loschmidt : peut-on définir une flèche du temps avec une évolution réversible au niveau microscopique ?
- Étude en exercice de l'anneau de Kac qui donne une réponse à cette question

- L'équation maîtresse
- Le théorème H de Boltzmann
- La loi de « bilan détaillé »
- Conclusion

- Micro-états : $\{\alpha\}$
- Probabilités de transition par unité de temps d'un état α à un état β : $T_{\beta\alpha}$
(noter que l'état final est noté en premier)

$$P_{\beta\alpha}(t, t + dt) = T_{\beta\alpha} dt \text{ pour } \beta \neq \alpha$$

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

donc :

$$a_{\alpha\alpha} = - \sum_{\beta \neq \alpha} T_{\beta\alpha}$$

Pour un système décrit par un hamiltonien indépendant du temps :

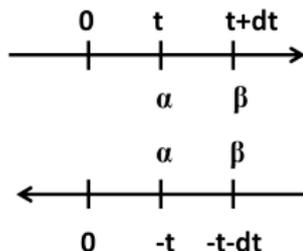
- Hypothèse forte : $P_{\beta\alpha}(t, t + dt)$ indépendant de $t \leftrightarrow$ perte de mémoire des états antérieurs \leftrightarrow irréversibilité
- $T_{\alpha\beta}$ ne dépend que du hamiltonien et pas de l'état macroscopique du système

Hypothèse de micro-réversibilité pour le système isolé

Pour un système isolé décrit par un hamiltonien indépendant du temps :

- On montre que la réversibilité temporelle au niveau microscopique entraîne la symétrie des probabilités de transition :

$$P_{\alpha\beta}(-t - dt, -t) = P_{\beta\alpha}(t, t + dt) = T_{\alpha\beta} dt = T_{\beta\alpha} dt$$



$$\Rightarrow T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}$$

Équation maîtresse : cas du système isolé

- Système isolé :
 - à l'équilibre, la probabilité P_α que le système soit dans l'état α est donnée par $P_\alpha = 1/W(E)$ (distribution microcanonique)
 - la conservation de l'énergie impose : $E_\alpha \neq E_\beta \Rightarrow T_{\alpha\beta} = 0$
- On exprime la variation de la probabilité d'occupation de l'état α , P_α , sous la forme de la différence de deux termes :

Équation maîtresse

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} P_\beta T_{\alpha\beta} - \sum_{\beta} P_\alpha T_{\beta\alpha}$$

- Terme positif : transition des états $\{\beta\}$ vers l'état α considéré
- Terme négatif : transition de l'état α vers les autres états $\{\beta\}$

Si $P_\alpha(t)$ est la probabilité de trouver le système dans le micro état α à l'instant t , celle-ci s'accroît pendant le temps dt de la probabilité de transition d'un autre état vers cet état α de :

$$\sum_{\beta \neq \alpha} P_\beta(t) T_{\alpha\beta} dt$$

et diminue de la probabilité que l'état évolue vers un autre état

soit :
$$\sum_{\beta \neq \alpha} P_\alpha(t) T_{\beta\alpha} dt$$

Il vient :

$$P_\alpha(t + dt) = P_\alpha(t) + \sum_{\beta \neq \alpha} P_\beta(t) T_{\alpha\beta} dt - \sum_{\beta \neq \alpha} P_\alpha(t) T_{\beta\alpha} dt$$

$$\Rightarrow \frac{dP_\alpha}{dt}(t) = \sum_{\beta \neq \alpha} P_\beta(t) T_{\alpha\beta} - \sum_{\beta \neq \alpha} P_\alpha(t) T_{\beta\alpha}$$

- Cette équation apparaît très naturelle, mais est-elle exacte ?
- La réversibilité temporelle est respectée par presque tous les phénomènes au niveau microscopique, à l'exception de certaines transitions dues aux interactions faibles.
- L'équation maîtresse est linéaire sur les probabilités plutôt que sur des amplitudes de probabilité comme l'équation de Schrödinger

- L'équation maîtresse
- Le théorème H de Boltzmann
- La loi de « bilan détaillé »
- Conclusion

Équation maîtresse et entropie

- On a défini l'entropie statistique S par :

$$S = -k \sum_{(\alpha)} P_{\alpha} \ln P_{\alpha}$$

- Variation de S au cours du temps :

$$\frac{dS}{dt} = -k \left(\sum_{(\alpha)} \frac{dP_{\alpha}}{dt} \ln P_{\alpha} + \sum_{(\alpha)} \cancel{\frac{dP_{\alpha}}{dt}} \right)$$

- Utilisant l'équation maîtresse, cette expression devient :

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_{(\alpha),(\beta)} (P_{\alpha} T_{\beta\alpha} - P_{\beta} T_{\alpha\beta}) \ln P_{\alpha}$$

Théorème H de Boltzmann

- Micro-réversibilité : $T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}$
- dS/dt peut alors s'écrire sous deux formes équivalentes en échangeant le rôle des indices muets α et β :

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_{(\alpha),(\beta)} T_{\beta\alpha} (P_\alpha - P_\beta) \ln P_\alpha = k \sum_{(\alpha),(\beta)} T_{\beta\alpha} (P_\beta - P_\alpha) \ln P_\beta$$

- Prenant la demi-somme de ces deux expressions, on obtient :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{(\alpha),(\beta)} T_{\beta\alpha} (P_\alpha - P_\beta) (\ln P_\alpha - \ln P_\beta)$$

- La fonction logarithme est une fonction croissante \Rightarrow
 $\forall x, y > 0, (x - y) (\ln x - \ln y) \geq 0$, d'où :

$$\text{Théorème } H \text{ de Boltzmann : } \frac{dS}{dt} \geq 0$$

À partir de deux hypothèses naturelles :

- micro-réversibilité (symétrie des coefficients de transition $T_{\alpha\beta}$)
- équation linéaire d'évolution des probabilités P_α

on aboutit à une équation d'évolution irréversible !

Étude de l'anneau de Kac en exercice afin de clarifier ce paradoxe

- L'équation maîtresse
- Le théorème H de Boltzmann
- La loi de « bilan détaillé »
- Conclusion

- Un état d'équilibre est une solution stationnaire de l'équation maîtresse :

$$\forall(\alpha) \text{ accessible : } \frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} (P_\beta T_{\beta\alpha} - P_\alpha T_{\alpha\beta}) = 0$$

Pour un système isolé, la distribution microcanonique est une distribution d'équilibre, et c'est la seule, car :

- Pour cette distribution, toutes les probabilités d'occupation des états sont égales à $P_\alpha = 1/W(E)$, la condition d'équilibre est alors vérifiée car elle se réduit à : $\sum_{\beta} (T_{\beta\alpha} - T_{\alpha\beta}) = 0$
- À l'équilibre $dS/dt = 0$ et donc tous les termes $(P_\alpha - P_\beta)(\ln P_\alpha - \ln P_\beta)$ positifs ou nuls doivent être nuls.

Que devient l'équation maîtresse dans le cas d'un système non plus isolé, mais en contact avec un thermostat ?

- On se ramène au cas du système isolé en considérant le système global :
 $\Gamma = \text{thermostat } \Theta \cup \text{système étudié } \Sigma$
- On ne se préoccupe pas de l'état microscopique Ξ dans lequel se trouve le thermostat, mais seulement de l'état α dans lequel se trouve le système étudié.
- L'énergie E_{tot} du système global Γ est constante
- Un état du système Γ est caractérisé par la donnée du couple d'états (Ξ, α)

- Équation maîtresse pour le système isolé Γ :

$$\frac{dP_{(\Xi,\alpha)}}{dt} = \sum_{(\Upsilon,\beta)} \left(P_{(\Upsilon,\beta)} T_{(\Xi,\alpha),(\Upsilon,\beta)}^\Theta - P_{(\Xi,\alpha)} T_{(\Upsilon,\beta),(\Xi,\alpha)}^\Theta \right)$$

où (Ξ, α) et (Υ, β) sont des micro-états de Γ et les taux de transition entre états du système en contact avec un thermostat sont notés avec un indice Θ afin de ne pas oublier cette caractéristique essentielle

- Θ est un thermostat pour Σ , donc :

$$P_{(\Xi,\alpha)} = P_\Xi P_\alpha$$

- On obtient pour le système Σ une équation maîtresse similaire :

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} \left(P_\beta T_{\alpha\beta}^\Theta - P_\alpha T_{\beta\alpha}^\Theta \right)$$

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\Xi} \frac{dP_{(\Xi,\alpha)}}{dt} =$$

$$\sum_{\Xi} \sum_{\Upsilon} \sum_{\beta} P_\Upsilon P_\beta T_{(\Xi,\alpha),(\Upsilon,\beta)}^\ominus - \sum_{\Xi} \sum_{\Upsilon} \sum_{\beta} P_\Xi P_\alpha T_{(\Upsilon,\beta),(\Xi,\alpha)}^\ominus =$$

$$\sum_{\beta} \left(P_\beta \sum_{\Xi} \sum_{\Upsilon} T_{(\Xi,\alpha),(\Upsilon,\beta)}^\ominus P_\Upsilon (E_{\text{tot}} - E_\beta) - P_\alpha \sum_{\Xi} \sum_{\Upsilon} T_{(\Upsilon,\beta),(\Xi,\alpha)}^\ominus P_\Xi (E_{\text{tot}} - E_\alpha) \right)$$

- Les taux de transition sont donnés par :

$$T_{\beta\alpha}^{\Theta} = \sum_{\Xi} \sum_{\Upsilon} T_{(\Upsilon,\beta),(\Xi,\alpha)}^{\Theta} P_{\Xi}(E_{tot} - E_{\alpha})$$

- Le thermostat se comporte comme un système isolé d'énergie $(E_{tot} - E_{\alpha})$, donc :

$$\begin{aligned} P_{\Xi}(E_{tot} - E_{\alpha}) &= \frac{1}{W(E_{tot} - E_{\alpha})} = \exp\left[-\frac{S_{\Theta}(E_{tot} - E_{\alpha})}{k}\right] \\ &= \exp\left[-\frac{S_{\Theta}(E_{tot})}{k} + \frac{E_{\alpha}}{kT}\right] \end{aligned}$$

- Pour le système Γ , on a $T_{(\Upsilon,\beta),(\Xi,\alpha)}^{\Theta} = T_{(\Xi,\alpha),(\Upsilon,\beta)}^{\Theta}$
d'où : $T_{\beta\alpha}^{\Theta} \exp(-E_{\alpha}/kT) = T_{\alpha\beta}^{\Theta} \exp(-E_{\beta}/kT)$

- Pour un système en contact avec un thermostat, l'équation maîtresse conserve la même forme que dans le cas d'un système isolé :

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = \sum_{\beta} \left(P_\beta T_{\alpha\beta}^\ominus - P_\alpha T_{\beta\alpha}^\ominus \right)$$

- ... mais avec une relation sur les probabilités de transition entre états du système en contact avec un thermostat qui prend en compte le poids statistique relatif dû au thermostat :

$$T_{\alpha\beta}^\ominus \exp(-E_\beta/kT) = T_{\beta\alpha}^\ominus \exp(-E_\alpha/kT)$$

- À l'équilibre, pour tout α : $dP_\alpha/dt = 0$

On vérifiera que la distribution canonique :

$$P_\alpha = \frac{1}{Z} \exp(-E_\alpha/kT)$$

est bien la distribution d'équilibre pour un système en contact avec un thermostat

- Remarque : Il s'agit donc d'un équilibre dynamique

On obtient la loi de bilan détaillé :

$$P_\alpha T_{\beta\alpha}^\ominus = P_\beta T_{\alpha\beta}^\ominus$$

- L'équation maîtresse
- Le théorème H de Boltzmann
- La loi de « bilan détaillé »
- Conclusion

- L'équation maîtresse constitue notre première équation traitant de l'approche de l'équilibre
- Sous des hypothèses qui apparaissent très générales, elle permet une démonstration du théorème H de Boltzmann
- Les distributions microcanoniques (pour un système isolé) et canoniques (pour un système en contact avec un thermostat) constituent les distributions d'équilibre pour l'équation maîtresse adaptée à chaque cas
- La justification de l'équation maîtresse repose de façon forte sur la notion de décohérence et d'interaction avec l'environnement, faute de quoi l'entropie en Mécanique Quantique ne peut être que constante

Équation de Boltzmann

Équation de Boltzmann

- Introduction et rappel de quelques ordres de grandeur
- Théorie cinétique élémentaire des phénomènes de transport
 - Viscosité : loi de Newton
 - Autodiffusion : loi de Fick
 - Conductivité thermique : loi de Fourier
- L'équation de Boltzmann
 - Dérivation de l'équation de Boltzmann
 - L'équation de Boltzmann et le théorème H
 - Caractérisation des états d'équilibre
- Conséquences de l'équation de Boltzmann
 - Évolution des valeurs moyennes
 - Équations de conservation
- Conclusion

Équation de Boltzmann

- Introduction et rappel de quelques ordres de grandeur
- Théorie cinétique élémentaire des phénomènes de transport
 - Viscosité : loi de Newton
 - Autodiffusion : loi de Fick
 - Conductivité thermique : loi de Fourier
- L'équation de Boltzmann
 - Dérivation de l'équation de Boltzmann
 - L'équation de Boltzmann et le théorème H
 - Caractérisation des états d'équilibre
- Conséquences de l'équation de Boltzmann
 - Évolution des valeurs moyennes
 - Équations de conservation
- Conclusion

- L'équation maîtresse donne un cadre général pour décrire la relaxation des systèmes hors équilibre...
- ...si on connaît la distribution de probabilité des états du système et les coefficients de transition
- → en pratique souvent difficilement utilisable
- → Équation de Boltzmann utilisée pour l'étude des fluides dilués (gaz, électrons dans un conducteur...)

Gaz dans les conditions ordinaires de température et de pression

- Taille typique des molécules $\approx 0.2 \text{ nm}$
- Distance typique entre molécules : $\bar{d} \approx (V/N)^{1/3} \approx 3 \text{ nm}$
- Distance typique entre deux collisions successives :
 $\lambda \approx 1/\pi d^2 n \approx 0.3 \mu\text{m}$
- Vitesse typique des molécules : $\bar{v} \approx 500 \text{ m/s}$
- Temps typique entre deux collisions : $\bar{\tau} \approx \lambda/\bar{v} \approx 6 \times 10^{-10} \text{ s}$

- Les collisions sont incessantes
- et redistribuent les vitesses à chaque choc



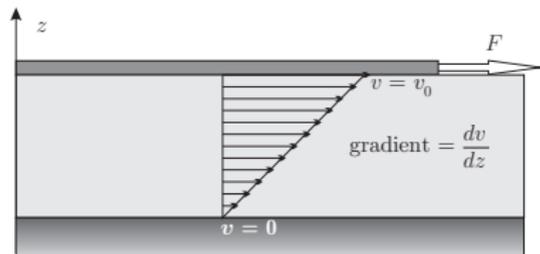
- Dans le référentiel du centre de masse, la diffusion élastique conduit à une distribution isotrope de la vitesse
- On peut faire l'hypothèse que les distributions des vitesses sont décorrélées au delà de quelques microns

Équation de Boltzmann

- Introduction et rappel de quelques ordres de grandeur
- Théorie cinétique élémentaire des phénomènes de transport
 - Viscosité : loi de Newton
 - Autodiffusion : loi de Fick
 - Conductivité thermique : loi de Fourier
- L'équation de Boltzmann
 - Dérivation de l'équation de Boltzmann
 - L'équation de Boltzmann et le théorème H
 - Caractérisation des états d'équilibre
- Conséquences de l'équation de Boltzmann
 - Évolution des valeurs moyennes
 - Équations de conservation
- Conclusion

Viscosité : loi de Newton

Viscosité : dissipation engendrée par un gradient de vitesse dans un fluide



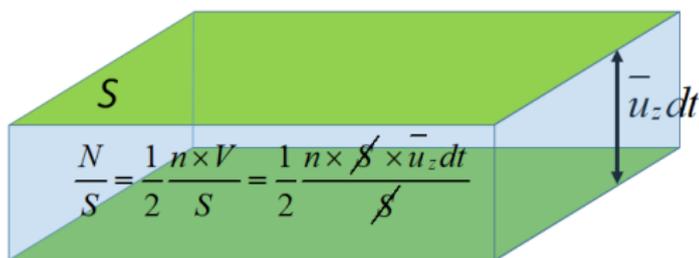
- La loi de Newton de viscosité des gaz exprime que la force nécessaire pour déplacer un corps dans un fluide est proportionnelle au gradient de la vitesse imposée au corps (et donc au fluide en contact)

$$F = \eta S \frac{dv}{dz}$$

- Viscosité : transfert d'impulsion dans le fluide dû au fait que la vitesse n'est pas uniforme

Estimation du transfert d'impulsion

- Transfert d'impulsion à travers le plan $z = z_0$?
- Nombre de molécules par unité de surface qui traversent le plan pendant le temps dt : $n\bar{u}_z dt$
(\bar{u}_z désigne le module de la vitesse moyenne suivant z)
- La moitié des molécules va vers le bas, l'autre moitié vers le haut



N : Nombre de molécules qui traversent le plan du bas vers le haut pendant le temps dt

n : densité de molécules

- Molécules qui vont de haut en bas :
« Altitude » moyenne z de la dernière collision et transfert d'impulsion par unité de surface et de temps associé (dernière collision en moyenne vers $z_0 + \lambda/\sqrt{3}$) :

$$\frac{dP_{zx\downarrow}}{dt dS} \approx -\frac{1}{2} n \bar{u}_z \times m u_x \left(z_0 + \lambda/\sqrt{3} \right)$$

- De même, pour les molécules qui vont vers le haut :

$$\frac{dP_{zx\uparrow}}{dt dS} \approx +\frac{1}{2} n \bar{u}_z \times m u_x \left(z_0 - \lambda/\sqrt{3} \right)$$

Bilan

(\mathcal{F}_x est la force de frottement suivant x qui s'oppose au mouvement)

$$\begin{aligned}dP_{zx} &= dP_{zx\downarrow} + dP_{zx\uparrow} \\ &\approx \frac{1}{2} n \bar{u}_z \times \left[-m u_x \left(z_0 + \lambda/\sqrt{3} \right) + m u_x \left(z_0 - \lambda/\sqrt{3} \right) \right] dt dS \\ \frac{dP_{zx}}{dt dS} &\equiv \frac{d\mathcal{F}_x}{dS_z} \equiv T_{zx} \approx -nm \bar{u}_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \frac{\lambda}{\sqrt{3}}\end{aligned}$$

Avec $\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}m\bar{u}_z^2$ et $\lambda \approx 1/(\sigma n)$, on obtient :

Loi de Newton

$$T_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

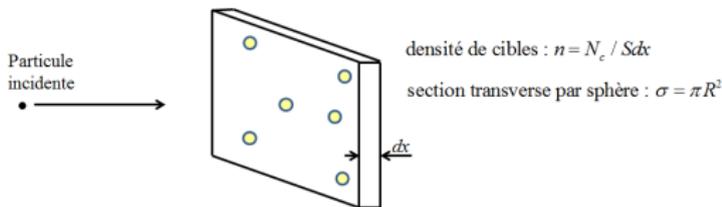
$$\eta \approx \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{3}}$$

σ : section efficace de collision entre molécules. Pour une épaisseur dx et une surface S de gaz cible, le nombre de diffuseurs est $nSdx$, et la probabilité de collision associée est σndx

Notion de section efficace d'interaction

- Soit N particules incidentes sur un matériau contenant une densité de cibles n et de surface S .
- La section efficace d'interaction σ est définie par la relation : $dN_{int} = Nn\sigma dx$, avec dN_{int} = nombre de particules interagissant avec une des cibles dans l'épaisseur dx .
- Exemple : collisions de particules ponctuelles sur des molécules sans interaction à distance
 n densité de molécules, σ section d'une molécule
- Probabilité de collision :
 $P = \text{surface totale des diffuseurs} / S = \sigma ndx$

Nombre de collisions sur
une épaisseur dx :
 $dN_{col} = NP = Nn\sigma dx$



- La variation du nombre de particules n'ayant pas interagi est donnée par :

$$dN = -Nn\sigma dx \Rightarrow N(x) = N_0 \exp(-x/\lambda) \text{ avec } \lambda = 1/\sigma n$$

- Probabilité d'interaction entre x et $x + dx$:

$$P(x)dx = \underbrace{\exp(-x/\lambda)}_{\text{pas d'interaction jusque } x} \times \underbrace{dx/\lambda}_{\text{interaction sur } dx}$$

Libre parcours moyen

$$x_{\text{moyen}} = \int_0^{\infty} xP(x)dx = \lambda$$

L'expression du coefficient de viscosité conduit à une prédiction surprenante : en effet la viscosité apparaît comme indépendante de la pression, du fait qu'elle s'exprime uniquement en fonction de la section efficace de collision entre molécules et de la température

Lorsque Robert Boyle a réalisé les premières mesures de la viscosité (par mesure de la variation de la période d'un pendule en fonction de la pression), c'est bien ce qu'il a trouvé expérimentalement, mais il trouvait cela tellement invraisemblable qu'il s'est dit que la mesure était fausse. . .

Loi de Newton : premier exemple de phénomène de transport

(flux) = (coefficient) \times (gradient de la grandeur inhomogène)
(ici c'est la vitesse qui est inhomogène)

Autodiffusion : loi de Fick

- Exemple d'autodiffusion :
diffusion d'impuretés dans un gaz
- La relation entre la densité de flux de particules et le gradient de concentration est encore la différence de deux termes :

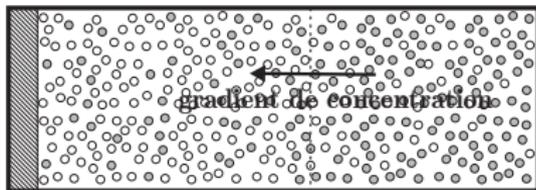
$$\frac{dN}{dt dS} \equiv J_z = \frac{1}{2} \bar{v}_z \left[n \left(z_0 - \lambda/\sqrt{3} \right) - n \left(z_0 + \lambda/\sqrt{3} \right) \right] = - \frac{\partial n}{\partial z} \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \bar{v}$$

- Notant D le coefficient de diffusion, on obtient :

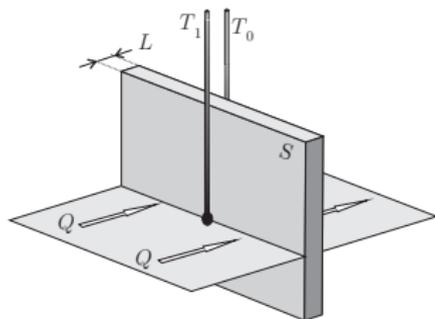
Loi de Fick

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$$

$$D \approx \frac{\bar{v} \lambda}{\sqrt{3}}$$



Un troisième exemple est donné par le transport de chaleur à travers un gaz où un gradient de température est imposée



- La grandeur transportée est un flux d'énergie (chaleur)
- Une analyse similaire donne pour ce flux d'énergie à travers un plan de référence (C_V : chaleur volumique à volume constant) :

$$\frac{dQ}{dt dS} \equiv J_U = \frac{1}{2} \bar{v}_z \left[\rho_U \left(z_0 - \lambda/\sqrt{3} \right) - \rho_U \left(z_0 + \lambda/\sqrt{3} \right) \right]$$

Soit :

$$J_U = - \frac{\partial \rho_U}{\partial z} \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \bar{v} = - \frac{\partial \rho_U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\lambda}{\sqrt{3}} \bar{v} = - \frac{\partial T}{\partial z} \frac{\lambda \bar{v} C_V}{\sqrt{3}}$$

$$\vec{J}_U = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}} T \quad \kappa \approx \lambda \bar{v} C_v / \sqrt{3}$$

- Comme dans le cas de la viscosité, on voit que la conductivité thermique ne dépend pas de la pression (à T fixée), le libre parcours moyen λ et la capacité calorifique C_v variant de façon inverse en fonction du nombre de molécules par unité de volume.
- Seule façon de faire chuter la conductivité thermique dans le cas d'une enceinte gazeuse : pomper jusqu'à ce que le libre parcours moyen soit supérieur à la distance entre les parois qui portent le gradient de température.

Conclusions à mi-parcours

- Notre analyse cinétique ne peut donner que des résultats approchés
- Pour chaque problème étudié, le même type de loi phénoménologique a été observé :
(flux) = (coefficient) \times (gradient de la grandeur inhomogène)
- Ces lois se comprennent bien par une analyse microscopique et conduisent à des prédictions qui seraient surprenantes sans cette compréhension microscopique
- Le taux très rapide de chocs et le fait que chaque choc redistribue très efficacement l'impulsion et l'énergie permettent d'introduire la notion d'équilibre local...

Afin d'aller plus loin, il est nécessaire de prendre en compte de façon plus précise la redistribution de vitesse sous les chocs : c'est le rôle de l'équation de Boltzmann

Équation de Boltzmann

- Introduction et rappel de quelques ordres de grandeur
- Théorie cinétique élémentaire des phénomènes de transport
 - Viscosité : loi de Newton
 - Autodiffusion : loi de Fick
 - Conductivité thermique : loi de Fourier
- **L'équation de Boltzmann**
 - Dérivation de l'équation de Boltzmann
 - L'équation de Boltzmann et le théorème H
 - Caractérisation des états d'équilibre
- Conséquences de l'équation de Boltzmann
 - Évolution des valeurs moyennes
 - Équations de conservation
- Conclusion

L'équation de Boltzmann repose sur plusieurs hypothèses :

- les particules sont monoatomiques et leurs degrés de liberté internes ne sont pas excités (collisions élastiques)
- l'état du système est bien représenté par la mécanique classique
- les collisions sont bien séparées entre elles, et essentiellement binaires (la proportion de chocs ternaires ou de multiplicité plus élevée est supposée négligeable)

Nous supposerons aussi vérifiées les deux conditions suivantes, qui ne sont pas essentielles mais rendent le traitement plus simple :

- toutes les particules ont la même masse
- les forces qui s'exercent sur le système ne dépendent pas de la vitesse (en particulier, pas de forces magnétiques)

Fonction de distribution à une particule

- Soit la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ (dite « à une particule » car elle ne prend pas en compte les corrélations éventuelles entre particules)
- L'intégrale de cette fonction sur un petit volume d'espace des phases $d^3r \times d^3p$ donne le nombre de molécules ayant la position \vec{r} à d^3r près et l'impulsion \vec{p} à d^3p près.
- Par exemple, en intégrant la fonction f sur les impulsions, on obtient la densité n de particules, *a priori* fonction de la position et du temps :

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p$$

- Plus généralement, si $\chi(\vec{r}, \vec{p}, t)$ est une fonction décrivant une propriété d'une particule – telle que E , \vec{v} , etc. – on peut exprimer sa valeur moyenne :

$$\langle \chi(\vec{r}, t) \rangle = \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) \chi(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3p$$

En principe, il faudrait considérer l'intégrale sur l'espace des phases à $6N$ dimensions décrivant l'ensemble des corrélations entre particules, mais la séparation des collisions permet de supposer que la moyenne sur l'espace à 6 dimensions d'une seule particule est suffisante.

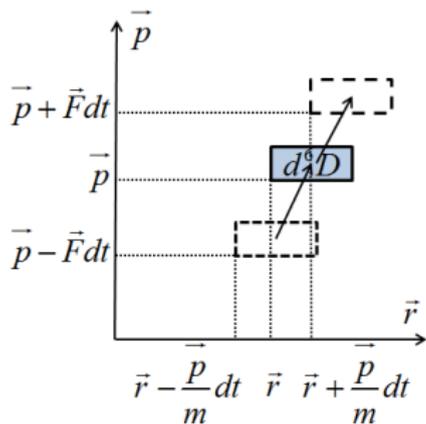
Espace des phases à une particule

- Si on néglige les collisions seules les forces extérieures au système s'exercent sur chaque particule, et on a :

$$\vec{r}' = \vec{r}(t + dt) = \vec{r}(t) + \frac{\vec{p}}{m} dt$$

$$\vec{p}' = \vec{p}(t + dt) = \vec{p}(t) + \vec{p} dt = \vec{p}(t) + \vec{F} dt$$

On montre (exercice) que le Jacobien de la transformation de déformation du volume $d^6D = d^3\vec{r} d^3\vec{p}$ est égal à 1 à des termes d'ordre 2 au moins en dt



- Noter que pour une collision $d\vec{p}$ n'est pas proportionnel à dt , $\Delta\vec{p}$ reste fini quand $dt \rightarrow 0$.

- Sans collisions, l'ensemble des particules présentes dans le petit volume $d^3r d^3p$ se retrouve dans le volume $d^3r' d^3p'$ à l'instant $(t + dt)$:

$$\begin{aligned} f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3r d^3p &= f(\vec{r}', \vec{p}', t + dt) d^3r' d^3p' \\ &= f(\vec{r}', \vec{p}', t + dt) d^3r d^3p \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Df \equiv \frac{df}{dt} = \frac{f(\vec{r}', \vec{p}', t + dt) - f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{dt} = 0$$

- On obtient **dans le cas sans collisions** :

Équation de Vlasov

$$Df = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = 0$$

Intéressons-nous maintenant aux modifications apportées à cette équation par les collisions intermoléculaires.

L'équation précédente va maintenant comporter un second membre dû aux collisions :

$$Df = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = D_c f$$

Le terme $D_c f$ a deux contributions :

- Une contribution négative, $D_{c-} f$, de perte de particules, car (pratiquement) toutes les particules qui subissent une collision entre t et $t + dt$ vont quitter le petit domaine d'espace des phases $d^3r d^3p$ sur lequel on effectue le bilan
- Une contribution positive, $D_{c+} f$, qui prend en compte la fraction des particules qui, en subissant une collision, arrivent dans le petit domaine d'espace des phases considéré

Section efficace de collision

- Les collisions redistribuent les vitesses quasi localement, à la position \vec{r}
- On définit la section efficace différentielle $\sigma_d(\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}'_1)$. Le nombre de molécules diffusées par unité de temps pour $N_{\text{incidentes}}$ molécules incidentes à la vitesse \vec{p}/m sur une densité N_{cibles}/V de molécules de vitesse \vec{p}_1/m avec des vitesses finales respectives \vec{p}'/m et \vec{p}'_1/m à d^3p' et $d^3p'_1$ près est donné par :

$$\frac{dN_{\text{diffusées}}}{dt} = N_{\text{incidentes}} \frac{|\vec{p} - \vec{p}_1|}{m} \frac{N_{\text{cibles}}}{V} \sigma_d d^3p' d^3p'_1$$

- Cas particulier : pour un gaz de sphères dures, la section efficace différentielle dans le référentiel du centre de masse est isotrope et indépendante de la vitesse

- La densité de particules de vitesse \vec{p}/m à la position \vec{r} qui subissent un choc avec une particule de vitesse \vec{p}_1/m par unité de temps s'exprime comme le produit :
(densité de flux de particules incidentes) \times
(nombre de particules cibles par unité de volume) \times
(section efficace totale de diffusion)
- La densité de flux entre ces deux faisceaux de vitesse \vec{p}/m et \vec{p}_1/m s'exprime sous la forme (noter le fait que c'est la vitesse *relative* entre particules des faisceaux qui intervient) :

$$\frac{|\vec{p} - \vec{p}_1|}{m} f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3 p$$

- Ce flux va interagir avec un nombre de particules par unité de volume au même endroit \vec{r} : $f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) d^3 p_1$

- Toute particule qui subit un choc notable va quitter le volume d'espace des phases $d^6D : f d^3p \rightarrow (f - D_{c-}f) d^3p$
- On a, en intégrant sur tous les angles de diffusion et sur \vec{p}_1 :

$$D_{c-}f =$$

$$\iiint \frac{|\vec{p} - \vec{p}_1|}{m} f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) \sigma_d(\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}'_1) d^3p' d^3p'_1 d^3p_1$$

- Hypothèse fondamentale : pas de corrélation entre les particules rentrant en collision

- Mais on a également une population de particules qui, en subissant une collision, arrivent dans le petit domaine d'espace des phases considéré $d^6 D$ à partir de particules de vitesse initiales \vec{p}'/m et \vec{p}'_1/m et qui s'écrit :

$$D_{c_+} f = \iiint \frac{|\vec{p}' - \vec{p}'_1|}{m} f(\vec{r}, \vec{p}', t) f(\vec{r}, \vec{p}'_1, t) \sigma_d (\vec{p}', \vec{p}'_1 \rightarrow \vec{p}, \vec{p}_1) d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1$$

Utilisons maintenant nos hypothèses sur les chocs ainsi que les propriétés de symétrie du système pour réécrire l'expression de

$$D_c f = -D_{c_-} f + D_{c_+} f$$

L'équation de Boltzmann

Sous les hypothèses :

- de chocs élastiques (molécules monoatomiques) :

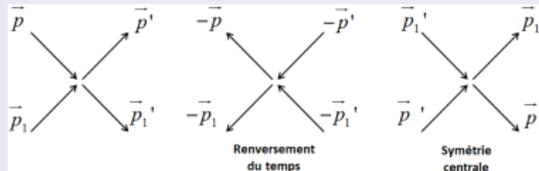
$$|\vec{p} - \vec{p}_1| = |\vec{p}' - \vec{p}'_1|$$

- d'invariance sous $t \rightarrow -t$ et

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} :$$

$$\sigma_d(\vec{p}', \vec{p}'_1 \rightarrow \vec{p}, \vec{p}_1) =$$

$$\sigma_d(\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}'_1)$$



on obtient l'équation de Boltzmann :

$$Df = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}}$$

$$= \iiint \frac{|\vec{p} - \vec{p}_1|}{m} (f' f'_1 - f f_1) \sigma_d(\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}'_1) d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1$$

où l'on a noté pour simplifier : $f \equiv f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, $f' \equiv f(\vec{r}, \vec{p}', t)$, etc.

Détail des démonstrations (1)

Conservation de l'énergie impulsion :

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{p_1^2}{2m} = \frac{p'^2}{2m} + \frac{p_1'^2}{2m} \text{ multiplié par } 2m \text{ et}$$

$$\vec{p} + \vec{p}_1 = \vec{p}' + \vec{p}_1' \text{ élevé au carré}$$

On soustrait :

$$\Rightarrow 2\vec{p} \cdot \vec{p}_1 = 2\vec{p}' \cdot \vec{p}_1'$$

On en déduit :

$$\Rightarrow (\vec{p} - \vec{p}_1)^2 = (\vec{p}' - \vec{p}_1')^2$$

$$\Rightarrow |\vec{p} - \vec{p}_1| = |\vec{p}' - \vec{p}_1'|$$

Détail des démonstrations (2)

$$D_{c_+} f - D_{c_-} f =$$

$$\iiint \frac{|\vec{p}' - \vec{p}'_1|}{m} f(\vec{r}, \vec{p}', t) f(\vec{r}, \vec{p}'_1, t) \sigma_d(\vec{p}', \vec{p}'_1 \rightarrow \vec{p}, \vec{p}_1) d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1$$
$$- \iiint \frac{|\vec{p} - \vec{p}_1|}{m} f(\vec{r}, \vec{p}, t) f(\vec{r}, \vec{p}_1, t) \sigma_d(\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}'_1) d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1$$

=

$$\iiint \frac{|\vec{p}' - \vec{p}'_1|}{m} f' f'_1 \sigma_d(\vec{p}', \vec{p}'_1 \rightarrow \vec{p}, \vec{p}_1) d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1$$
$$- \iiint \frac{|\vec{p} - \vec{p}_1|}{m} f f_1 \sigma_d(\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}'_1) d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1$$

=

$$\iiint \frac{|\vec{p} - \vec{p}_1|}{m} (f' f'_1 - f f_1) \sigma_d(\vec{p}', \vec{p}'_1 \rightarrow \vec{p}, \vec{p}_1) d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1$$

Avec cette forme très symétrique de l'équation de Boltzmann, nous allons retrouver le théorème H qui concerne la fonction entropie statistique, que nous avons déjà dérivé dans le cadre de l'équation maîtresse.

- Étant donnée la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ la fonction entropie statistique s'écrit à une constante additive près :

$$S(t) = -k \iint f \ln f d^3r d^3p$$

- qui nous permet de définir également une densité locale d'entropie $s(r, t)$:

$$s(\vec{r}, t) = -k \int f \ln f d^3p$$

- Exprimons la dérivée par rapport au temps de $s(\vec{r}, t)$:

$$\frac{\partial s(\vec{r}, t)}{\partial t} = -k \int \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f) d^3p$$

- La dérivée de la fonction de distribution f peut s'exprimer au moyen de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + D_c f$$

- On remplace $\frac{\partial f}{\partial t}$ par son expression dans l'équation précédente et on intègre chacun des termes

- Le premier terme de l'intégrale s'écrit :

$$-(k/m) \int (1 + \ln f) \vec{p} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} d^3 p = -(k/m) \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \int \vec{p} f \ln f d^3 p$$

On peut interpréter ce terme comme la divergence d'une densité de courant d'entropie : $\vec{j}_s = -(k/m) \int \vec{p} f \ln f d^3 p$.

- Le deuxième terme de l'intégrale est nul (rappel : \vec{F} indépendant de \vec{p} par hypothèse) car $f = 0$ pour p très grand (l'énergie des molécules est bornée) :

$$k \int (1 + \ln f) \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} d^3 p = k \vec{F} \cdot \int \frac{\partial (f \ln f)}{\partial \vec{p}} d^3 p$$

$$\partial s_c(\vec{r}, t)/\partial t = -k \int (1 + \ln f) D_c f d^3 p$$

- On note : $\sigma_d \equiv \sigma_d(\vec{p}, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}', \vec{p}'_1) = \sigma'_d \equiv \sigma_d(\vec{p}', \vec{p}'_1 \rightarrow \vec{p}, \vec{p}_1)$
- le terme de collision s'écrit :

$$-(k/m) \int d^3 p d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1 |\vec{p} - \vec{p}_1| (1 + \ln f) (f' f'_1 - f f_1) \sigma_d$$

- Cette intégrale est inchangée quand on échange \vec{p} et \vec{p}_1 :

$$-(k/m) \int d^3 p d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1 |\vec{p} - \vec{p}_1| (1 + \ln f_1) (f' f'_1 - f f_1) \sigma_d$$

ainsi que impulsions initiales \vec{p}, \vec{p}_1 et impulsions finales \vec{p}', \vec{p}'_1 (noter le changement de signe de $(f' f'_1 - f f_1)$:

$$-(k/m) \int d^3 p d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1 |\vec{p}' - \vec{p}'_1| (1 + \ln f') (f f_1 - f' f'_1) \sigma'_d$$

et, par conséquent, quand on échange \vec{p}' et \vec{p}'_1

$$-(k/m) \int d^3 p d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1 |\vec{p}' - \vec{p}'_1| (1 + \ln f'_1) (f f_1 - f' f'_1) \sigma'_d$$

Théorème H de Boltzmann

- On prend la moyenne de ces 4 termes égaux, on utilise $|\vec{p} - \vec{p}_1| = |\vec{p}' - \vec{p}'_1|$ et $\sigma_d = \sigma'_d$ on obtient :

$$\frac{\partial s_c(\vec{r}, t)}{\partial t} =$$

$$+ \frac{k}{4m} \int d^3 p d^3 p' d^3 p'_1 d^3 p_1 |\vec{p} - \vec{p}_1| (\ln f f_1 - \ln f' f'_1) (f f_1 - f' f'_1) \sigma_d$$

- On voit, comme c'était le cas dans l'équation maîtresse, que ce terme est nécessairement positif.

Globalement :

$$\frac{\partial s(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_s(\vec{r}, t) = \frac{\partial s_c(\vec{r}, t)}{\partial t} \geq 0$$

- Le théorème H de Boltzmann sous sa forme locale que nous venons de démontrer a fait apparaître un terme local de production de l'entropie due aux collisions.
- Un état d'équilibre véritable (à ne pas confondre avec un état stationnaire) sera atteint lorsque l'entropie sera devenue maximale, c'est-à-dire lorsque la production d'entropie sera devenue nulle partout.
- Ceci impose en tout point \vec{r} la condition :

$$(ff_1 - f'f'_1) = 0 \Leftrightarrow \ln f + \ln f_1 = \ln f' + \ln f'_1$$

- Ceci apparaît comme une loi additive de conservation sur une grandeur dépendant *a priori* des propriétés d'une particule individuelle

Distribution de Maxwell-Boltzmann

- Pour des particules monoatomiques (pas de rotation), les seules quantités conservées additives sont l'impulsion (trois composantes) et l'énergie cinétique.
- Le logarithme de la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ doit donc s'exprimer comme une combinaison linéaire de la forme :

$$\ln f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \alpha + \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \beta E = \alpha' + \beta' (\vec{p} - \vec{p}_0)^2$$

Pour un système contraint à résider dans une boîte immobile, le terme dépendant de \vec{p}_0 doit être nul, et la distribution d'équilibre dans ce cas est donc nécessairement celle de Maxwell-Boltzmann :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \propto \exp \beta' p^2$$

Équation de Boltzmann

- Introduction et rappel de quelques ordres de grandeur
- Théorie cinétique élémentaire des phénomènes de transport
 - Viscosité : loi de Newton
 - Autodiffusion : loi de Fick
 - Conductivité thermique : loi de Fourier
- L'équation de Boltzmann
 - Dérivation de l'équation de Boltzmann
 - L'équation de Boltzmann et le théorème H
 - Caractérisation des états d'équilibre
- Conséquences de l'équation de Boltzmann
 - Évolution des valeurs moyennes
 - Équations de conservation
- Conclusion

- La valeur moyenne d'une grandeur χ s'exprime avec la fonction de distribution pour une particule :

$$\langle \chi(\vec{r}, t) \rangle \equiv \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int d^3\vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \chi(\vec{r}, \vec{p}, t)$$

- Utilisons l'équation de Boltzmann :

$$Df = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = D_C f$$

- Multiplions cette équation par la fonction $\chi(\vec{r}, \vec{p}, t)$ et intégrons sur les impulsions :

$$\int d^3\vec{p} \chi \frac{\partial f}{\partial t} + \int d^3\vec{p} \chi \left(\frac{\vec{p}}{m}\right) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \int d^3\vec{p} \chi \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = C(\chi)$$

- Le terme de collisions $C(\chi)$ s'écrit :

$$C(\chi) = \iiint d^3p d^3p' d^3p'_1 d^3p_1 (|\vec{p} - \vec{p}_1| / m) (f' f'_1 - f f_1) \sigma_d \chi$$

On démontre la propriété importante suivante :

Pour une quantité χ conservée au cours de la collision (masse, \vec{p} , E , etc.), le terme $C(\chi)$ est nul.

Démonstration

- On intervertit les rôles des deux particules participant à la collision, on peut écrire, en notant $\chi_1 = \chi(\vec{r}, \vec{p}_1, t)$:

$$C(\chi) = \frac{1}{2m} \iiint\limits_{\vec{p}, \vec{p}_1} \int\limits_{\vec{p}', \vec{p}'_1} d^3p d^3p' d^3p'_1 d^3p_1 |\vec{p} - \vec{p}_1| (f' f'_1 - f f_1) \sigma_d (\chi + \chi_1)$$

- On exploite la symétrie de l'intégrale en intervertissant impulsions initiales et finales :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2m} \iiint\limits_{\vec{p}', \vec{p}'_1} \int\limits_{\vec{p}, \vec{p}_1} d^3p d^3p' d^3p'_1 d^3p_1 |\vec{p} - \vec{p}_1| f' f'_1 \sigma_d (\chi + \chi_1) \\ &= \frac{1}{2m} \iiint\limits_{\vec{p}', \vec{p}'_1} \int\limits_{\vec{p}, \vec{p}_1} d^3p d^3p' d^3p'_1 d^3p_1 |\vec{p}' - \vec{p}'_1| f f_1 \sigma'_d (\chi' + \chi'_1) \end{aligned}$$

- Or $|\vec{p} - \vec{p}_1| = |\vec{p}' - \vec{p}'_1|$, et $\sigma_d = \sigma'_d$, donc :

$$\begin{aligned} C(\chi) &= \frac{1}{2m} \iiint\limits_{\vec{p}, \vec{p}_1} \int\limits_{\vec{p}', \vec{p}'_1} d^3p d^3p' d^3p'_1 d^3p_1 |\vec{p} - \vec{p}_1| (f' f'_1 - f f_1) \sigma_d (\chi + \chi_1) \\ &= \frac{1}{2m} \iiint\limits_{\vec{p}', \vec{p}'_1} \int\limits_{\vec{p}, \vec{p}_1} d^3p d^3p' d^3p'_1 d^3p_1 |\vec{p} - \vec{p}_1| f f_1 \sigma_d (\chi' + \chi'_1 - \chi - \chi_1) = 0 \end{aligned}$$

terme nul si la quantité χ est conservée au cours de la collision.

Réduction du premier membre

- Revenant au premier membre de l'équation, on transforme chaque terme comprenant une dérivée de f par intégration par parties. Le principe est le même pour les trois dérivées par rapport à t , \vec{r} et \vec{p} .
- Pour le terme dérivée par rapport à t :

$$\begin{aligned}\int d^3\vec{p} \chi \frac{\partial f}{\partial t} &= \int d^3\vec{p} \left[\frac{\partial}{\partial t} (f\chi) - f \frac{\partial \chi}{\partial t} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial t} (n \langle \chi \rangle) - n \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial t} \right\rangle\end{aligned}$$

- De même, le terme en $\vec{p} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}$ vaut :

$$\int d^3p \vec{p} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \chi = \vec{\nabla} \cdot (n \langle \vec{p}\chi \rangle) - n \left\langle \vec{p} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}} \right\rangle$$

- Enfin, si les forces ne dépendent pas de la vitesse, le terme $\vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}}$ vaut :

$$\int d^3p \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \chi = -n\vec{F} \cdot \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial \vec{p}} \right\rangle$$

Équation de conservation du nombre de particules

- On obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle \chi \rangle) - n \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial t} \right\rangle + \vec{\nabla} \cdot \left(n \left\langle \frac{\vec{p}}{m} \chi \right\rangle \right) - n \left\langle \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}} \right\rangle - n \vec{F} \cdot \left\langle \frac{\partial \chi}{\partial \vec{p}} \right\rangle = 0$$

- Prenons $\chi = m$. L'équation se simplifie considérablement, et en notant $\rho = n(\vec{r}, t)m$, on trouve :

Équation de continuité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

où \vec{u} est la vitesse moyenne de déplacement du fluide.

Équation de conservation de la quantité de mouvement

- Si on prend pour grandeur conservée dans la collision une composante de la quantité de mouvement, mettons $\chi = mu_x$, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_x) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \langle u_x \vec{u} \rangle) = n\vec{F} \cdot \left\langle \frac{\partial mu_x}{\partial \vec{p}} \right\rangle = \frac{\rho}{m} F_x$$

- On a deux autres relations similaires pour mu_y et mu_z .

Équation de Boltzmann

- Introduction et rappel de quelques ordres de grandeur
- Théorie cinétique élémentaire des phénomènes de transport
 - Viscosité : loi de Newton
 - Autodiffusion : loi de Fick
 - Conductivité thermique : loi de Fourier
- L'équation de Boltzmann
 - Dérivation de l'équation de Boltzmann
 - L'équation de Boltzmann et le théorème H
 - Caractérisation des états d'équilibre
- Conséquences de l'équation de Boltzmann
 - Évolution des valeurs moyennes
 - Équations de conservation
- Conclusion

- L'équation de Boltzmann est une illustration de la notion d'équilibre local dû aux collisions
- Cette équation utilise l'hypothèse d'indépendance des fonctions de distribution entre molécules (hypothèse du « chaos moléculaire »), elle conduit à une évolution irréversible et au théorème H de Boltzmann
- L'intégration de l'équation de Boltzmann sur les vitesses permet de mettre en évidence un terme de production locale (et irréversible) d'entropie due aux collisions
- Cette expression locale conduit à la distribution de Maxwell-Boltzmann pour décrire l'état d'équilibre (production d'entropie nulle) d'un système confiné dans un récipient fixe
- L'équation de Boltzmann conduit aux équations usuelles de continuité de l'hydrodynamique