

## EXAMEN DU 3 JANVIER 2017 — SOLUTIONS

## 1 Distribution de Maxwell

**A.1/** Tous les microétats accessibles d'un système isolé à l'équilibre (macroscopique) sont équiprobables.

**2/** L'entropie microcanonique est  $S^*(E) = k_B \ln \Omega(E)$  où  $\Omega(E)$  est le nombre de microétats accessibles, d'énergies  $\in [E, E + \delta E]$ . On peut écrire  $\Omega(E) = \rho(E) \delta E$  où  $\rho(E)$  est la densité d'états et  $\delta E$  l'incertitude sur l'énergie du système.

**B.1/** Pour le gaz parfait monoatomique, les microétats sont les points de l'espace des phases (de dimension  $6N$ ) :  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ . Le nombre de microétats d'énergies inférieures à  $E$  est

$$\Phi_N(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^3 \vec{p}_1 \cdots d^3 \vec{p}_N \theta_H \left( E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right)$$

où la factorielle tient compte de l'indiscernabilité des atomes.

**2/a)** Le nombre de microétats accessibles, d'énergies  $\in [E, E + \delta E]$ , est donné par  $\Omega(E) = \Phi'_N(E) \delta E = b \Sigma_N(E)$  où  $b = V^N \delta E / (N! h^{3N})$  et

$$\Sigma_N(E) \stackrel{\text{def}}{=} \int d^3 \vec{p}_1 \cdots d^3 \vec{p}_N \delta \left( E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right).$$

L'entropie microcanonique est donc donnée par  $S^*(E, V, N) = k_B \ln [b \Sigma_N(E)]$ .

*b)*  $\Phi_N(E)$  est relié au volume de la sphère de dimension  $3N$  de rayon  $\sqrt{2mE}$ , d'où  $\Phi_N(E) \propto E^{3N/2}$  et  $\Sigma_N(E) \propto E^{3N/2-1}$ .

Formulation géométrique :  $\Phi_N(E)$  est relié au volume de la sphère  $\mathcal{V}_d(R) = \int d^d \vec{x} \theta_H(R - \|\vec{x}\|) = R^d \pi^{d/2} / \Gamma(d/2 + 1)$ , avec  $d = 3N$  et  $R = \sqrt{2mE}$ . L'intégrale donnant  $\Sigma_N(E)$  est reliée à la surface de la sphère  $\mathcal{S}_d(R) = \mathcal{V}'_d(R) = R^{d-1} 2\pi^{d/2} / \Gamma(d/2)$ , explicitement, elle est de la forme  $\int d^d \vec{x} \delta(R^2 - \vec{x}^2) = 1/(2R) \int d^d \vec{x} \delta(R - \|\vec{x}\|) = \mathcal{S}_d(R)/(2R) \propto R^{d-2}$ . I.e.  $\Sigma_N(E) \propto \mathcal{S}_{3N}(\sqrt{2mE})/(2\sqrt{2mE}) \propto (\sqrt{E})^{3N-2}$ . QED.

*c)* La température microcanonique est donnée par  $T^* \stackrel{\text{def}}{=} (\partial S^* / \partial E)^{-1}$ . On utilise  $S^* = (3N/2 - 1) k_B \ln E + \dots$  d'où  $T^* = E / [(3N/2 - 1) k_B] \simeq 2E / (3N k_B)$ .

**3/a)** La distribution microcanonique est la distribution uniforme sur l'ensemble des microétats accessibles, i.e. les microétats d'énergies  $\in [E, E + \delta E]$ . À la limite  $\delta E \rightarrow 0$ , la distribution est concentrée sur la couche d'énergie  $E$  :

$$\rho^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = C \delta \left( E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) \quad (1)$$

La constante de normalisation est donnée par  $1/C = V^N \Sigma_N(E)$ .

*b)* La loi marginale de l'impulsion de l'atome n°1 est donnée en intégrant sur toutes les autres variables

$$\begin{aligned} f(\vec{p}_1) &= \int d^3 \vec{r}_1 \cdots d^3 \vec{r}_N \int d^3 \vec{p}_2 \cdots d^3 \vec{p}_N \rho^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \\ &= C V^N \int d^3 \vec{p}_2 \cdots d^3 \vec{p}_N \delta \left( \left[ E - \frac{\vec{p}_1^2}{2m} \right] - \sum_{i=2}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) = \frac{\Sigma_{N-1} \left( E - \frac{\vec{p}_1^2}{2m} \right)}{\Sigma_N(E)} \end{aligned}$$

c) On utilise simplement  $\Sigma_N(E) \sim E^{3N/2}$  (on peut négliger le  $-1$  dans l'exposant) :

$$f(\vec{p}_1) \propto \left(1 - \frac{\vec{p}_1^2}{2mE}\right)^{3N/2} = \left(1 - \frac{2}{3N} \frac{\vec{p}_1^2}{2mk_B T^*}\right)^{3N/2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \boxed{f(\vec{p}_1) = A \exp\left\{-\frac{\vec{p}_1^2}{2mk_B T^*}\right\}}$$

d) L'intégrale gaussienne donne immédiatement  $\langle \varepsilon_c \rangle = 3k_B T^*/2$ .

## 2 Théorème H de Boltzmann

On considère un gaz parfait de  $N$  atomes dans un volume  $V$ .

1/a) D'après la formule de Sackur-Tetrode :  $T^* = 2E/(3Nk_B)$ , qui ne dépend que du rapport de deux quantités extensives.

Le potentiel chimique est défini comme  $\mu^* \stackrel{\text{def}}{=} -T^* \partial S^* / \partial N = k_B T^* \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{3\pi\hbar^2 N}{mE} \right)^{3/2} \right]$ .

b) Il est commode d'introduire la densité moyenne  $n = N/V$  et la longueur

$$\Lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{3\pi\hbar^2 N}{mE}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T^*}}, \quad (2)$$

appelée la *longueur thermique de de Broglie*, fonction seulement de la température. On obtient

$$S^* = Nk_B \left[ \frac{5}{2} - \ln(n\Lambda_T^3) \right] \quad \text{et} \quad \mu^* = k_B T^* \ln(n\Lambda_T^3). \quad (3)$$

2/ Les deux volumes s'échangent des particules. La condition d'équilibre est  $T_1^* = T_2^* \equiv T^*$  (satisfait par hypothèse) et  $\mu_1^* = \mu_2^*$ . Cette seconde condition donne explicitement  $k_B T^* \ln(n_1 \Lambda_T^3) = k_B T^* \ln(n_2 \Lambda_T^3)$ , i.e. l'égalité des densités  $n_1 = n_2$ .

3/ **Entropie pour une densité non homogène.**— On divise par la pensée le tube en tranches d'épaisseurs  $\Delta x$  dans lesquelles le gaz est supposé à l'équilibre.

a) L'entropie de la couche est donnée par la formule de Sackur-Tetrode pour  $\Delta N = A \Delta x n(x)$  atomes. On utilise la forme (3) :  $\Delta S^*(x) = A \Delta x n(x) k_B \left\{ \frac{5}{2} - \ln[n(x)\Lambda_T^3] \right\}$ .

b) L'additivité de l'entropie est justifiée pour le gaz parfait par l'absence de corrélations. La somme des entropies des couches est

$$S^* = A k_B \int_{-L}^{+L} dx n(x) \left\{ \frac{5}{2} - \overbrace{\ln[n(x)\Lambda_T^3]}^{\ln[n_0\Lambda_T^3] + \ln[n(x)/n_0]} \right\} \quad (4)$$

$$= N k_B \left\{ \frac{5}{2} - \ln[n_0\Lambda_T^3] \right\} - A k_B \int_{-L}^{+L} dx n(x) \ln[n(x)/n_0]. \quad (5)$$

Si on choisit  $n_0 = N/V$ , le premier terme est la formule de Sackur-Tetrode, caractérisant l'entropie liée à l'agitation thermique et à la délocalisation dans la boîte. On la note  $R(T^*, n_0) = N k_B \left\{ \frac{5}{2} - \ln[n_0\Lambda_T^3] \right\}$ . Le second terme,

$$\widehat{S} = -A k_B \int_{-L}^{+L} dx n(x) \ln[n(x)/n_0], \quad (6)$$

caractérise l'entropie liée à l'inhomogénéité de densité.

c) On utilise  $\ln x \geq 1 - 1/x$  pour borner l'excès d'entropie :

$$\widehat{S} \leq -A k_B \int_{-L}^{+L} dx n(x) \left( 1 - \frac{n_0}{n(x)} \right) = 0$$

Si l'on relâche les contraintes responsables des inhomogénéités de densité, le système relaxe spontanément vers l'état qui maximise son entropie,  $\widehat{S} = 0$ , et qui correspond à la densité homogène,  $n(x) = n_0$  (comme dans la question 2). On retrouve que l'état d'entropie maximum est décrit par la distribution uniforme (information minimum sur les positions des atomes).

**4/ Dynamique vers l'équilibre : *théorème H de Boltzmann.***— On admet qu'on peut définir une entropie au temps  $t$  en faisant  $n(x) \rightarrow n(x, t)$  dans (6). On utilise l'équation de la diffusion pour calculer la dérivée de l'entropie

$$\frac{d\widehat{S}(t)}{dt} = -A D k_B \int_{-L}^{+L} dx \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} (1 + \ln[n(x, t)/n_0]) . \quad (7)$$

Le premier terme est un terme de bord  $\int_{-L}^{+L} dx \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \left[ \frac{\partial n}{\partial x} \right]_{x=-L}^{x=+L} = 0$ . Justification pour négliger les termes de bord :  $J(x, t) = -D \partial_x n(x, t)$  représente le courant de probabilité, qui doit s'annuler sur les bords (conservation du nombre d'atomes),  $J(+L, t) = J(-L, t) = 0$ .

Le second terme de l'intégrale de (7) peut être simplifié à l'aide de deux intégrations par parties (en laissant tomber les termes de bord) :

$$\int dx \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \ln(n/n_0) = \int dx n \left[ \frac{1}{n} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{1}{n^2} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 \right] = - \int dx \frac{1}{n} \left( \frac{\partial n}{\partial x} \right)^2$$

Finalement :

$$\frac{d\widehat{S}(t)}{dt} = +A D k_B \int_{-L}^{+L} dx \frac{1}{n(x, t)} \left( \frac{\partial n(x, t)}{\partial x} \right)^2 \geq 0 .$$

L'entropie augmente au cours du temps. L'égalité est réalisée à l'équilibre.