

Problème: Force entropique→ Description classiqueA. Gaz de particules ponctuelles

N atomes dans un volume V

1/ microétats: (classique) : $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$

positions et impulsions des N atomes

de microétats d'énergies $\leq E$: → règle semi-classique

$$\Phi_N(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_V d^3\vec{r}_1 \dots \int_V d^3\vec{r}_N \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p}_1 \dots \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p}_N \Theta_H \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right)$$

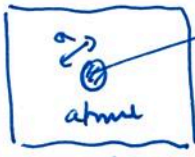
indiscernabilité

 h^{3N} = vol. occupé par un microétat quantique
dans l'esp. des phases classique
2/ Nombre de microétats accessibles → énergie $\in [E, E + \delta E]$

$$\Rightarrow \Omega_N(E, V) = \Phi'_N(E) \delta E$$

$$\Phi_N(E) \sim \frac{1}{N!} V^N \times (\text{vol. de la sphère de dim} = 3N \text{ et de rayon } \sqrt{2mE})$$

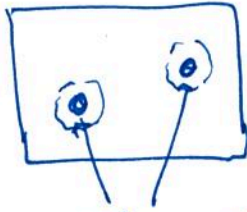
$$\Rightarrow \Phi_N(E) \propto \frac{V^N}{N!} E^{\frac{3N}{2}} \quad \text{et} \quad \Omega_N(E, V) \propto \frac{V^N}{N!} E^{\frac{3N}{2}-1} \delta E$$

B. Gaz de sphères dures1/  volume $\frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2}\right)^3$
un atome "voit" un volume Vpour le deuxième atome,
le volume $\frac{4\pi}{3} a^3$ est exclu.⇒ le volume disponible est $V - \frac{4\pi}{3} a^3$

les intégrales sur les positions deviennent:

$$\int_V d^3\vec{r}_1 \int_{V - \frac{4\pi}{3} a^3} d^3\vec{r}_2$$

2) un troisième atome "voit" un volume $V - 2 \times \frac{4\pi}{3} a^3$



volumes exclus

DONC:

$\int_V d^3r_1 \dots \int_V d^3r_N = V^N$ pour les atomes ponctuels est remplacé par

$$\int_V d^3r_1 \int_{V - \frac{4\pi}{3} a^3} d^3r_2 \int_{V - 2 \times \frac{4\pi}{3} a^3} d^3r_3 \dots \int_{V - (N-1) \frac{4\pi}{3} a^3} d^3r_N = \prod_{n=1}^N \left(V - (n-1) \frac{4\pi}{3} a^3 \right)$$

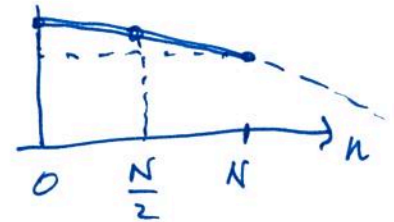
les intégrales sur les impulsions ne changent pas

$$\Omega_N(E, V) = C_N(E) \times \prod_{n=0}^{N-1} (V - 2nb)$$

\vec{n} fait que dans
 la A. $\Rightarrow C_N(E) \propto \frac{E^{\frac{3N}{2}-1}}{N!}$

où $b = \frac{2\pi}{3} a^3$

3/ $\ln \prod_{n=0}^{N-1} (V - 2nb) = \sum_{n=0}^{N-1} \ln(V - 2nb) \xrightarrow{\text{si } V \gg Nb}$



si $V \gg Nb$ ~~on peut utiliser~~
 la moyenne de $\ln(V - 2nb)$ sur $[0, N]$

est $\approx \ln(V - Nb)$

$\Rightarrow \sum_{n=0}^{N-1} \ln(V - 2nb) \approx N \times \ln(V - Nb)$

i.e. $\prod_{n=0}^{N-1} (V - 2nb) \approx V_{\text{eff}}^N$ où $V_{\text{eff}} = V - Nb$

4) Température microcanonique $\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E}$

$S^* = k_B \ln \Omega_N(E, V) = \frac{3N}{2} k_B \ln E + \dots \Rightarrow T^* = \frac{2E}{3Nk_B}$
indép. de E

5) Equation d'état $\Omega_N \propto V_{\text{eff}}^N$

comme pour les particules ponctuelles

$S^* = N k_B \ln V_{\text{eff}} + \dots \Rightarrow \frac{p^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial V} = \frac{N k_B}{V_{\text{eff}}} = \frac{N k_B}{V - Nb}$
indép. de V

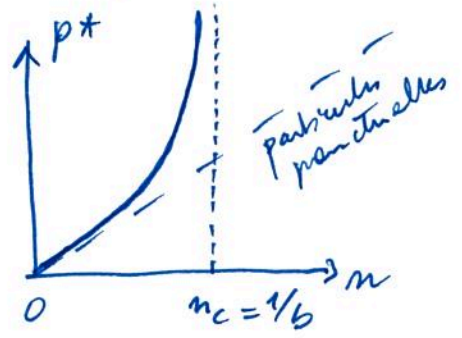
$n = \frac{N}{V}$: densité moyenne

$\Rightarrow p^* = \frac{n k_B T^*}{1 - nb}$

pour $nb < 1$ i.e. $n < n_c = 1/b$

Dans la limite diluée $n \rightarrow 0$ on retrouve $p^* \approx nk_B T^*$
 (gaz parfait class. de particules ponctuelles)

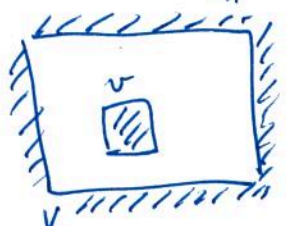
À cause des effets de volume exclu, la densité diverge pour $n \rightarrow n_c = \frac{1}{b}$
 (les atomes sont compactés)



C. Force entropique

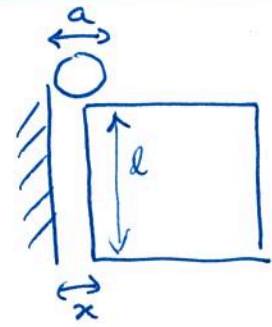
on ajoute une "grosse" molécule de volume $v \gg b$
 elle est supposée immobile

1) $V \rightarrow V - v$ est le volume accessible pour le premier atome
 de même $V_{eff} \rightarrow \tilde{V}_{eff} = V_{eff} - v = V - v - Nb$



si la molécule est dans le "bulb"

si la molécule est proche d'un bord:
 $x < a \Rightarrow$ le volume exclu est plus important

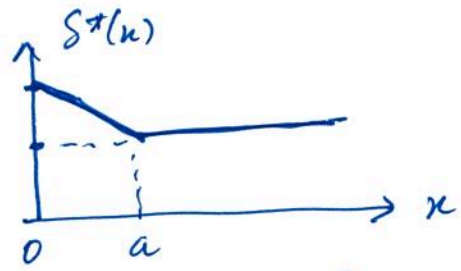


$$\tilde{V}_{eff} = V - Nb - (v + l^2 x)$$

2) Entropie des atomes (molécule immobile) indép. de V

$$S^* = k_B \ln \Omega_N = N k_B \ln \tilde{V}_{eff} + \dots$$

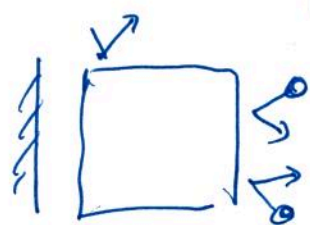
$$\Rightarrow S^*(x) = k_B \ln C_N + \begin{cases} N k_B \ln (V - v - Nb) & \text{si } x > a \\ N k_B \ln (V - v - Nb - l^2 x) & \text{si } 0 < x < a \end{cases}$$



th. de maximisation de l'entropie

la grosse molécule est poussée vers le bord

interprétation microscopique:



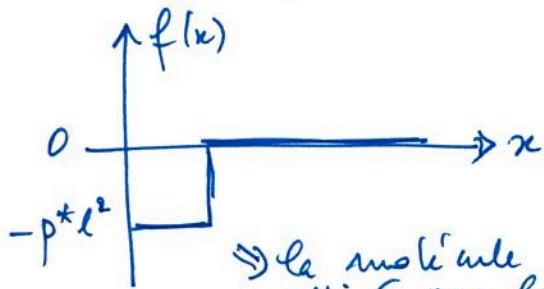
il n'y a des "dents" que d'un côté

3/ Force entropique par analogie avec la pression:

$$f(x) \stackrel{\text{def}}{=} T^* \frac{\partial S^*(x)}{\partial x} = 0 \text{ si } x > a$$

$$= - \frac{N k_B T^* l^2}{V - N b - \sigma - l^2 x} \text{ si } x < 0$$

$\underbrace{V - N b}_{\text{macro}}$ $\underbrace{- \sigma - l^2 x}_{\text{microscopique}}$



⇒ la molécule est attirée par le bord.

$$\Rightarrow f(x) \approx - \frac{N k_B T^*}{N - N b} l^2 = - p^* l^2$$

Exercice: Oscillateurs harmoniques quantiques

N oscillateurs quantiques indépendants et identiques
 ↓
 discernables

1/ microétats: $|n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_N\rangle$

2/ $E_M = \hbar \omega (M + N/2)$ où $M = \sum_{i=1}^N n_i$ ⇒ dégenérescence $\Omega = \frac{(N+M-1)!}{M! (N-1)!}$
 (cf. TD)

3/ Entropie microcanonique: $S^* = k_B \ln \Omega$

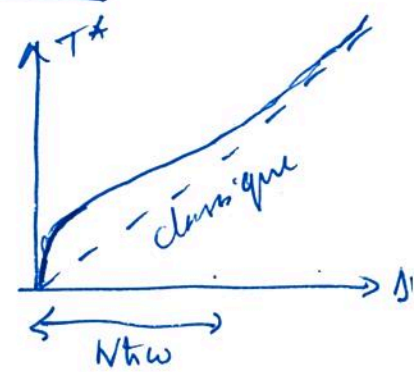
Stirling ⇒ $S^* \approx k_B [(N+M) \ln(N+M) - M \ln M - N \ln N]$

4/ Température $1/T^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{1}{\hbar \omega} \frac{\partial S^*}{\partial M} = \frac{k_B}{\hbar \omega} \frac{(\ln(N+M) - \ln M)}{\ln(\frac{N}{M} + 1)}$

$T^*(E) = \frac{\hbar \omega / k_B}{\ln(1 + \frac{N \hbar \omega}{\Delta E})}$ où $\Delta E = M \hbar \omega$ ⇒ $1 + \frac{N}{M} = \exp \frac{\hbar \omega}{k_B T^*}$
 énergie d'excitation

si $\Delta E \gg N \hbar \omega \Rightarrow T^*(E) \approx \frac{\Delta E}{N k_B}$ (classique)

si $\Delta E \ll N \hbar \omega \Rightarrow T^* \approx \frac{\hbar \omega}{k_B \ln \frac{N \hbar \omega}{\Delta E}} \rightarrow 0$



5/ $P(n)$ = proba pour qu'un des oscillateurs soit dans l'état $|n\rangle$

⇒ l'énergie des N-1 autres oscillateurs est $E - n \hbar \omega$

i.e. $P(n) = \underbrace{\Omega(M-n, N-1)}_{\text{nb de microétats t.q. l'oscillateur est dans l'état } |n\rangle} \times \frac{1}{\Omega(M, N)} \underbrace{\text{proba d'un microétat}}$

$$P(n) = \frac{(M+N-n-2)!}{(M+N-1)!} \frac{M!}{(M-n)!} \frac{(N-1)!}{(N-2)!} \Rightarrow P(n) \approx (M+N)^{-n-1} M^n N$$

$$\approx (M+N)^{-n-1} M^n$$

$$P(n) \approx \frac{N}{M} \left(\frac{M}{M+N} \right)^{n+1} \text{ pour } n \ll N, M$$

Vérif: $\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = \frac{N}{M} \frac{1}{\frac{M+N}{M} - 1} = 1$ OK

b) Distribution de Bose-Einstein

a) $\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} P(n) n \approx \frac{N}{M} \sum_{n=1}^{\infty} n \left(\frac{M}{M+N} \right)^{n+1}$
ou 1

b) $\sum_{n=1}^{\infty} n q^{n+1} = q^2 \frac{d}{dq} \sum_{n=0}^{\infty} q^n = q^2 \frac{d}{dq} \frac{1}{1-q} = \frac{1}{(1-q)^2}$
ou 0

$\Rightarrow \bar{n} \approx \frac{N}{M} \frac{1}{\left(\frac{M+N}{M} - 1 \right)^2} = \frac{M}{N}$ évidemment!!!
 $M = \sum_{i=1}^N n_i \Rightarrow \bar{n} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i = \frac{M}{N}$

Conclusion: $\bar{n} = \frac{M}{N} = \frac{\Delta E}{N \hbar \omega}$



\rightarrow on peut exprimer en fct de T^*

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T^*} - 1} \approx \begin{cases} e^{-\hbar \omega / k_B T^*} & \text{si } T^* \rightarrow 0 \text{ (quantique)} \\ \frac{k_B T^*}{\hbar \omega} & \text{si } T \rightarrow \infty \text{ (classique)} \end{cases}$$

excitation moyenne des oscillateurs.

$$\bar{E} = \hbar \omega \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right)$$