

Thermodynamique statistique.

Notion statistique de l'entropie

Rappels: Thermo: description macroscopique d'un ensemble microscopique complexe car "grand nombre" de particules présentes.

- approche macroscopique : cours de sup $\leftrightarrow P, V, T$
- approche microscopique : \leftrightarrow statistique.
- \hookrightarrow les 2 sont compatibles. (ouf!)

• Théorie cinétique (Rappel).

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

v_q : vitesse quadratique moyenne = $v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$

$\hookrightarrow E_c$ moyenne: $\frac{1}{2} m v_q^2$

Pour un gaz parfait: Pression: $p = \frac{1}{3} m n v_q^2$ n : densité = $\frac{N}{V}$

Energie: $\frac{1}{2} k_B T$ par degrés de liberté $\rightarrow E_c = \frac{3}{2} k_B T$ pour G.P. (pondéral)

\hookrightarrow d'où l'équation des G.P.: $p = n k_B T \Leftrightarrow PV = n_m RT$

Remarques: oscillateur: $E = k_B T$
 gaz diatomique: $E = 5/2 k_B T$ etc... \rightarrow d'où γ etc...

• Approche statistique de S.

macro état: ce que l'on observe: macroscopique.
micro état: réalité à l'échelle des particules \leftarrow non observable accessible par statistique only!

exemple: 2 compartiments; N particules.

$N_+ = 0$ $N_- = N$: 1 seul micro état.

$N_+ = 1$ $N_- = N-1$: N micro états.

$N_+ = p$ $N_- = N-p$: (p parmi N) micro états ...

La complexité P avec le nombre de micro états = W
 \hookrightarrow perte d'information.
 $\dots \rightarrow$ désordre ...

probabilité p
 \leftrightarrow w: nombre

Etat d'équilibre: état le + probable (minimum de potentiel)
 \hookrightarrow macro état associé au plus grand nombre de micro états possibles pour le réaliser.

cf cours spé: $(-S)$ "negentropie" = potentiel thermodynamique \rightarrow S_{max} à l'équilibre

\hookrightarrow corrélation S et W (ou Ω) \rightarrow Boltzmann: $S = k_B \ln W$ $W =$ vraisemblance / Wahrscheinlichkeit.

en: passage de \bar{x} à \bar{y} (cf additivité de S et multipliativité de W).

Donc: compter le nbre de micro états associés au macro état $\Rightarrow S$.

exemple: détente de Joule - Gay-Lussac: $V \rightarrow 2V$ (ds le vide).

$E_{initial}$: N dans V \Rightarrow Etat final: N dans 2V \Rightarrow état le + probable: $N/2$ dans V

d'où: $W = \frac{N!}{[(N/2)!]^2}$ σ : Stirling: $\ln n! \approx n \ln n - n$ $\hookrightarrow S = N k_B \ln 2$

\bar{a} comparer à $\Delta S = n R \ln 2$

• Flèche du temps:
 sens des processus irréversibles: "plus rien ne se passe" = qd S_{max} .
 le temps (l'évolution) s'arrête quand \hookrightarrow on a atteint l'équilibre