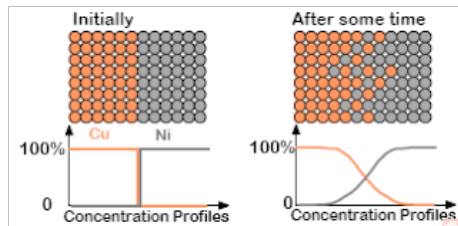
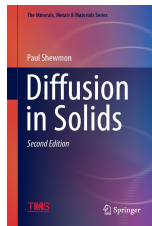


7. Loi de Fick

La loi de Fick régit la diffusion d'espèce en l'absence de convection.



Déplacements individuels d'atomes en l'absence de convection.



$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \dot{n}_A = \sigma_A - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A \quad \text{Equation de continuité}$$

loi de Fick phénoménologique $\vec{j}_A = -D_A \vec{\nabla} n_A$

D_A coefficient de diffusion de A dans la "matrice"

D en $m^2 s^{-1}$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A - \vec{\nabla} \cdot [-D_A \vec{\nabla} n_A] = \sigma_A + D_A \vec{\nabla}^2 n_A$$

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A + D_A \vec{\nabla}^2 n_A$$

Equation de continuité :

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A - \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_A$$

Loi de Fick

$$\vec{j}_A(x, t) = -D \vec{\nabla} n_A$$

D coefficient de diffusion

Equation de la diffusion

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = \sigma_A + D \vec{\nabla}^2 n_A$$

X - Introduction à la physique statistique

Prof. Cécile Hébert

21 mai 2024

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction
2. Définitions, Hypothèses fondamentales
3. Statistique de Boltzman

1. Introduction, motivation

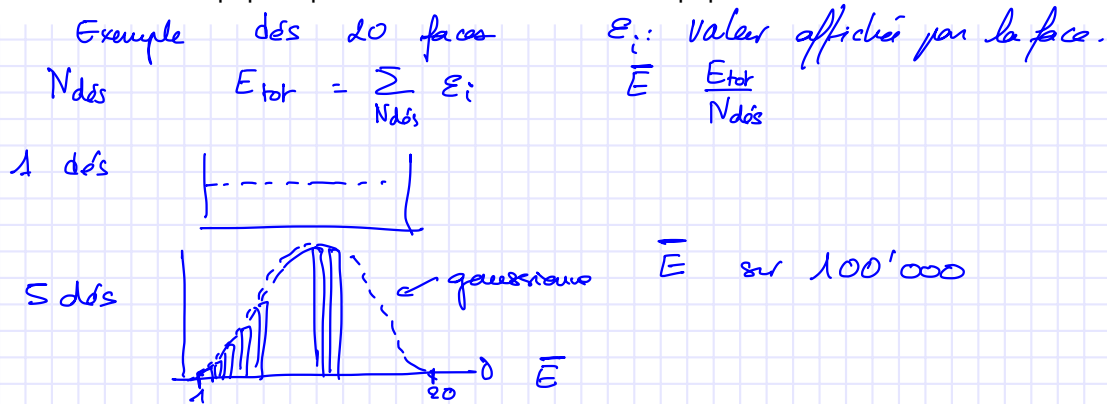
- ▶ On ne peut pas modéliser intégralement un système de 10^{23} particules
- ▶ la thermo classique permet une description macroscopique
- ▶ le but de ce chapitre est de compléter le lien entre microscopique et macroscopique
- ▶ vous aurez un cours entier de physique statistique en 3ème année
- ▶ nous allons voir les implications accessibles de la statistique de Boltzman

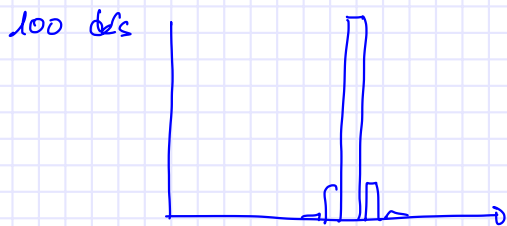
et proba stats au 2^{ème}

2. Définitions, Hypothèses fondamentales

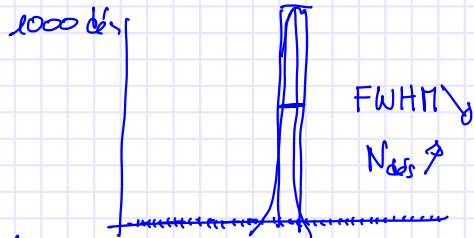
Définition :

On appelle nombre de configurations d'un système dans un état donné, le nombre d'états microscopiques qui ont le même état macroscopique





théorème de la limite centrale



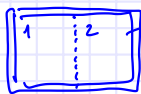
Hypothèse fondamentale :

La fluctuation microscopique est très rapide : le système explore les états microscopiques d'un état macroscopique sur une échelle de temps bien plus courts que le temps caractéristique d'évolution des grandeurs macroscopiques

On a une équiprobabilité des états microscopiques

↳ systèmes se comportent comme
nos dés
l'état observé macroscopiquement correspond à
l'état le plus probable

3. Statistique de Boltzman

Entropie de Boltzman système isolé $S \rightarrow \max$ Etat avec + gd nombre de configurations Ω $\Omega(U)$ système isolé Ω S entropie

$$\Omega(\text{système 1} + \text{système 2}) = \Omega(\text{système 1}) \times \Omega(\text{système 2})$$

$$S(\text{système total}) = S_1 + S_2$$

$$S \propto \ln \Omega \quad S = C k_B \ln \Omega$$

$$S_{\text{tot}} = C k_B \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = \underbrace{C k_B \ln \Omega_1}_{S_1} + \underbrace{C k_B \ln \Omega_2}_{S_2}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

entropie selon Boltzman.
entropie microscopique

Application

Densité de probabilité d'un état d'énergie donnée



$$U_0$$

$$U_2 = U_0 - U_1$$

$$p(U_1) = \frac{\Omega_1(U_1)\Omega_2(U_0 - U_1)}{\Omega(U_0)}$$

$$S_1(U_1) = k_B \ln \Omega_1 \quad \longrightarrow \quad \Omega_1(U_1) = \exp\left(\frac{S_1(U_1)}{k_B}\right)$$

$$p(U_1)\Omega(U_0) = \Omega_1(U_1)\Omega_2(U_0 - U_1) = \exp\left[\frac{S_1(U_1) + S_2(U_0 - U_1)}{k_B}\right]$$

Développement limité autour de la valeur d'équilibre \bar{U}_1

$$S_1(U_1) = S_1(\bar{U}_1) + (U_1 - \bar{U}_1) \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{1}{2} (U_1 - \bar{U}_1)^2 \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2}$$

à l'équilibre entropie max : $\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = 0$ en \bar{U}_1 . Pareil pour S_2 .

$$p(U_1) \Omega_0 = \exp \left[\frac{1}{k_B} \left(S_1(\bar{U}_1) + \frac{1}{2} (U_1 - \bar{U}_1)^2 \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + S_2(U_0 - \bar{U}_1) + \frac{1}{2} (U_1 - \bar{U}_1)^2 \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right) \right]$$

$$p(U_1) \Omega_0 = \exp \left[\frac{S_1(\bar{U}_1) + S_2(U_0 - \bar{U}_1)}{k_B} \right] \exp \left[\frac{(U_1 - \bar{U}_1)^2}{2k_B} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right) \right]$$

etc

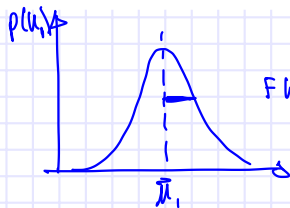
Avec

$$\frac{1}{\sigma^2} = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)$$

positif car S fonction concave de U ,

$$p(U_1) \propto \exp \left[-\frac{(U_1 - \bar{U}_1)^2}{2\sigma^2} \right]$$

Important ! On a une distribution Gaussienne !



FWHM Full width Half Max $\propto \sigma$

Normalisation (intégrale proba vaut 1) et avec :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$p(U_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(U_1 - \bar{U}_1)^2}{2\sigma^2} \right]$$

on s'est
débarassé de tous
const

U_1 et S_1 extensives donc proportionnelles à N_0 . nb de particules

Donc $\sigma^2 \propto N_0$ car $1/\sigma^2 \propto S_1/U_1^2 \propto N_0/N_0^2$

$$\frac{1}{\sigma^2} \propto \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \propto \frac{N_0}{N_0^2} = \frac{1}{N_0}$$

Normalisation par le nombre de particules N_0

$$p(U_1) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(U_1/N_0 - \bar{U}_1/N_0)^2}{2\sigma^2/N_0^2} \right]$$

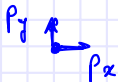
$$\sigma^2/N_0^2 \propto 1/N_0$$

$p(U_1)$ Gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est proportionnelle à $1/\sqrt{N_0}$!

Distribution de Boltzman

On cherche la répartition statistique des énergies des particules **dans le gaz**.

Espace des phases : Espace de dimension $6N$, représentant les positions et quantité de mouvement de **chacune des N particules**. Chaque point de cet espace est un état. chacune de ces configuration microscopique est équiprobable, mais certaines amènent à un même macroscopique donné, et l'état d'équilibre est de loin le plus probable. ρ_x et ρ_p densité des points dans cet espace pour les sous espaces position et quantité de mouvement.



Gaz parfait de particules monoatomiques : l'énergie totale est la somme de toutes les énergies cinétiques de toutes les particules. La position n'a pas d'importance, seule la quantité de mouvement est importante. Pas de rotation.

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \frac{p^2}{m^2} = \frac{p^2}{2m}$$

$$E(x, p) = \boxed{p^2/2m} = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$$

Les états de même énergie se trouvent dans une hypersphère de l'espace des quantités de mouvement de rayon $\sqrt{(2mE)}$.

On peut donc calculer $\Omega(U)$ le nombre d'états d'énergie U à δU près : coquille sphériques entre U et $U + \delta U$. Seule la partie sur p change quelque chose sur x on retrouve le volume de l'espace des phases * la densité volumique de points.

$$\Omega(U) = \rho_p \rho_x V^N \frac{3N}{2U} \pi^{3N/2} \frac{(2mU)^{3N/2}}{(3N/2)!} \quad (1)$$

Distribution des vitesses Boltzmann pour un système fermé Gaz parfait à $T = cte$

Densité de probabilité pour une particule d'avoir $p_{1,x}$ obtenue par l'intégration sur un "hyperanneau" de l'expression (1)

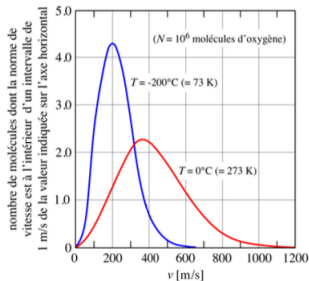
$$p(p_{1,x}) = \sqrt{\frac{1}{2\pi m k_B T}} \exp \left[-\frac{p_{1,x}^2 / 2m}{k_B T} \right]$$

Densité de probabilité pour une particule d'avoir $\vec{v}_1 = v_{1,x}\vec{e}_x + v_{1,y}\vec{e}_y + v_{1,z}\vec{e}_z$

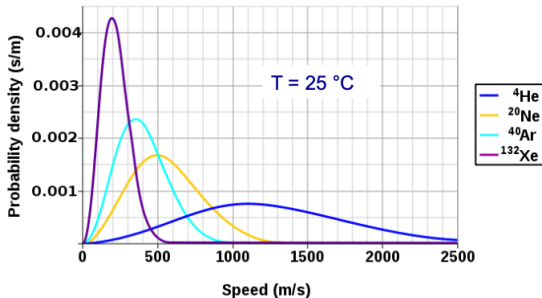
$$p(\vec{v}_1) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{(1/2)mv_1^2}{k_B T} \right]$$

densité de probabilité pour $|\vec{v}|$ On recommence : on les trouve dans une coquille sphérique de rayon v ... mais cette fois 3D $v = |\vec{v}|$

$$p(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{(1/2)mv^2}{k_B T}}$$



Maxwell-Boltzmann Molecular Speed Distribution for Noble Gases



Vitesse moyenne

$$v_m = \int_0^{\infty} p(v) v \, dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

vitesse quadratique moyenne

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} p(v) v^2 dv = \frac{3k_B T}{m}$$

vitesse la plus probable

$$v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Généralisation

Sans échange de matière, pour un système en contact avec un thermostat à T , pour un état s d'énergie E_s , densité de probabilité :

$$p(E_s) \propto e^{-\frac{E_s}{k_B T}}$$

Si plusieurs états ont la même énergie E , $g(E)$ densité d'états d'énergie E

$$p(E) \propto g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Normalisation : $\int_E p(E) dE = 1$

$$p(E) = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

↪ fonction de partition \Rightarrow