

TD n° 10: Bilan détaillé, Gallavotti-Cohen

Juin 2015

1 Bilan détaillé

- 1) On considère un système en contact avec un thermostat. On note $w(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'; \epsilon)$ le taux avec lequel le système fait une transition de l'état \mathcal{C} vers l'état \mathcal{C}' en donnant une énergie $\epsilon = E(\mathcal{C}) - E(\mathcal{C}')$ au thermostat. En supposant que cette dynamique respecte le bilan détaillé, que vaut $w(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'; \epsilon)/w(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}; -\epsilon)$?
- 2) On suppose maintenant que le système est en contact avec deux thermostat à deux températures différentes, et on note $w(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'; \epsilon_A, \epsilon_B)$ le taux avec lequel le système fait une transition de l'état \mathcal{C} vers l'état \mathcal{C}' en donnant une énergie ϵ_A au thermostat A et une énergie ϵ_B au thermostat B . (Bien sûr, $\epsilon_A + \epsilon_B = E(\mathcal{C}) - E(\mathcal{C}')$.) Combien doit valoir $w(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'; \epsilon_A, \epsilon_B)/w(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}; -\epsilon_A, -\epsilon_B)$?
- 3) On enlève maintenant le système : les deux thermostats sont directement en contact, et on note $w(\epsilon)$ le taux avec lequel une transition se passe pendant laquelle une énergie ϵ est transférée de A vers B . Que vaut $w(\epsilon)/w(-\epsilon)$?
- 4) On généralise : deux thermostats en contact peuvent s'échanger de l'énergie et des particules, et $w(\epsilon, n)$ est le taux avec lequel un événement se passe où n particule et une énergie ϵ passent de A vers B . Que vaut $w(\epsilon, n)/w(-\epsilon, -n)$?

2 Fonction génératrice et Gallavotti-Cohen

On considère à nouveau le système défini dans la dernière question et l'on pose $E(t)$ et $N(t)$ l'énergie totale et le nombre total de particules passées de A vers B pendant le temps t . On définit la fonction génératrice $\phi(a, b)$ par

$$\langle e^{aN(t)+bE(t)} \rangle \sim e^{t\phi(a,b)}. \quad (1)$$

- 1) Calculer ϕ en fonction des $w(\epsilon, n)$.
- 2) En déduire la relation de Gallavotti-Cohen sur la fonction ϕ en fonction de $\Delta\beta = \beta_B - \beta_A$ et $\Delta(\beta\mu) = \beta_B\mu_B - \beta_A\mu_A$.

3 Proche de l'équilibre

- 1) On suppose qu'on est proche de l'équilibre et que $\Delta\beta$ et $\Delta(\beta\mu)$ sont petits. Écrire au premier ordre les courants moyens $\langle j_N \rangle$ et $\langle j_E \rangle$. Identifier les coefficients de réponse en terme de ϕ et énoncer le théorème de réciprocity d'Onsager.

4 Application

On suppose que les réservoirs A et B de la question précédente sont formés d'un gaz parfait de particules de masse m en une dimension d'espace. On pose n_A et n_B les densités

respectives (en nombre de particules par unité de longueur) des deux réservoirs. On rappelle que le potentiel chimique d'un gaz parfait en une dimension est donné par

$$\mu = kT \ln(n\lambda) \quad \text{avec } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (2)$$

Les particules peuvent traverser le point de contact et passer d'un réservoir à l'autre.

- 1) On se place dans le réservoir A . En supposant l'équilibre thermodynamique, quelle est la probabilité de trouver dans un intervalle dx une particule dont la vitesse est comprise entre v et $v + dv$? En déduire la probabilité qu'une particule de vitesse comprise entre v et $v + dv$ passe de A vers B pendant l'intervalle de temps dt .
- 2) Quelle est la probabilité que pendant dt , une particule (de vitesse quelconque) passe de A vers B ? Qu'une particule passe de B vers A ? Qu'aucune particule ne croise le point de contact dans un sens ou dans l'autre?
- 3) On pose $N(t)$ le nombre total de particules passées de A vers B moins le nombre total de particules passées de B vers A jusqu'au temps t . En supposant $N(t)$ connu, écrire les différentes valeurs possibles de $N(t+dt)$ avec leurs probabilités. En déduire le courant moyen de particules $\langle j_N \rangle = \langle N(t) \rangle / t$, puis montrer que

$$\langle e^{aN(t)} \rangle = e^{t\phi(a,0)} \quad \text{avec } \phi(a,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m}} \left[\frac{n_A}{\sqrt{\beta_A}} (e^a - 1) + \frac{n_B}{\sqrt{\beta_B}} (e^{-a} - 1) \right].$$

- 4) En déduire la variance $D_N t = \langle N(t)^2 \rangle - \langle N(t) \rangle^2$ du nombre $N(t)$.
- 5) Une particule qui passe la frontière transporte son énergie cinétique. On pose $E(t)$ l'énergie totale passée de A vers B moins l'énergie passée de B vers A . En supposant $N(t)$ et $E(t)$ connus, écrire les valeurs possibles de $aN(t+dt) + bE(t+dt)$ avec leurs probabilités. En déduire que

$$\langle e^{aN(t)+bE(t)} \rangle = e^{t\phi(a,b)}$$

et donner l'expression de $\phi(a,b)$. Montrer en utilisant (2) que $\phi(a,b)$ vérifie la relation de Galavotti-Cohen

Exercice supplémentaire

Les exercices suivants ne seront pas traités en TD ; ils sont là pour que vous puissiez vous exercer à la maison. Si ces exercices vous posent problème, nous vous invitons à venir aux séances de soutien pour en discuter.

5 Échanges entre deux compartiments

On considère dans cet exercice une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique séparée en deux compartiments de volumes constants V_1 et V_2 , communiquant par un trou de surface A . Le trou est suffisamment petit pour que les échanges de particules et d'énergie soient très lents, les deux compartiments seront donc supposés chacun à l'équilibre thermodynamique. On note P_i et T_i ($i = 1, 2$) les pressions et températures des compartiments 1 et 2 ; ces paramètres sont a priori différents, le système n'est donc pas globalement à l'équilibre, un flux (stationnaire sur les échelles de temps considérées) de particules et d'énergie existe entre les deux compartiments. On notera aussi N_i et U_i le nombre de particules et l'énergie interne dans le compartiment i .

5.1 Approche microscopique

- 1) Rappeler la loi de distribution des vitesses des particules dans chacun des deux compartiments. Êtes-vous capable de calculer en moins d'une minute les intégrales suivantes :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-au^2}, \quad \int_0^{+\infty} du ue^{-au^2} \quad \text{et} \quad \int_0^{+\infty} du u^3 e^{-au^2} ? \quad (3)$$

- 2) Calculer le nombre de particules passant par unité de temps du compartiment 1 vers le compartiment 2. En déduire que le flux total de particules par unité de temps, compté positivement du compartiment 1 vers le compartiment 2, s'écrit

$$J_N = \alpha \left(\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right). \quad (4)$$

On donnera l'expression de α .

- 3) Montrer de même que le flux total d'énergie est donné par :

$$J_U = 2k_B \alpha' \left(P_1 \sqrt{T_1} - P_2 \sqrt{T_2} \right), \quad (5)$$

où l'on précisera la valeur de α' .

- 4) On impose $P_2 = 2P_1 = 2$ bars et $T_1 = 300$ K. Quelle doit être la température T_2 pour que le flux total de particules J_N s'annule ? Que vaut alors J_U ? Commenter.
- 5) On applique $P_2 = 2P_1 = 2$ bars et $T_2 = T_1 = 300$ K. Quelle température T_2 faudrait-il choisir pour avoir le même flux d'énergie avec $P_1 = P_2 = 1$ bar et $T_1 = 300$ K ? Comparer les flux de particules dans ces deux situations.
- 6) On suppose désormais que les différences de température $\Delta T = T_2 - T_1$ et de pression $\Delta P = P_2 - P_1$ sont faibles. En déduire des expressions simplifiées de J_N et J_U en fonction de ΔT et ΔP .

5.2 Approche macroscopique

On va reconsidérer le problème dans le cadre plus général de la thermodynamique linéaire des systèmes hors d'équilibre.

- 7) Exprimer les taux de variation $\frac{dU_1}{dt}$ et $\frac{dU_2}{dt}$ en fonction de J_U , puis $\frac{dN_1}{dt}$ et $\frac{dN_2}{dt}$ en fonction de J_N .
- 8) En déduire que le taux de création d'entropie peut s'écrire

$$\frac{dS}{dt} = \mathcal{A}_U J_U + \mathcal{A}_N J_N, \quad (6)$$

où l'on donnera l'expression des affinités thermodynamiques \mathcal{A}_U et \mathcal{A}_N . Cette définition a-t-elle un rapport avec l'affinité chimique associée à l'étude d'une réaction chimique ? Que devient la relation 6 si les grandeurs extensives N et U varient continûment et non plus de manière discrète ?

- 9) Les flux et affinités étant supposés faibles on suppose qu'il existe une relation linéaire entre eux, encodée dans la matrice L définie par :

$$\begin{pmatrix} J_U \\ J_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{UU} & L_{UN} \\ L_{NU} & L_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A}_U \\ \mathcal{A}_N \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Quelle propriété de L découle directement du second principe ? Quelle autre propriété vient du principe de régression d'Onsager ?

- 10) On se propose de vérifier ces deux propriétés à l'aide de l'expression explicite obtenue à partir de l'étude microscopique. Pour cela on exprimera les affinités thermodynamiques \mathcal{A}_U et \mathcal{A}_N en terme de ΔT et de ΔP , en se servant de l'expression du potentiel chimique pour un gaz parfait monoatomique :

$$\mu(T, P) = k_B T \left[\ln \left(\frac{P}{k_B T} \right) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) \right]. \quad (8)$$

Montrer alors que l'expression de la question précédente devient

$$J_U = \frac{-L_{UU} + L_{UN} \frac{5}{2} k_B T}{T^2} \Delta T - L_{UN} \frac{k_B}{P} \Delta P, \quad (9)$$

$$J_N = \frac{-L_{NU} + L_{NN} \frac{5}{2} k_B T}{T^2} \Delta T - L_{NN} \frac{k_B}{P} \Delta P. \quad (10)$$

- 11) Déterminer la matrice L par identification avec les résultats de la première partie, et discuter ses propriétés.