

Tutorat de thermodynamique statistique: égalité de Jarzynski

Dans ce tutorat nous allons démontrer et étudier une égalité, dérivée il y a huit ans par C. Jarzynski [1], qui relie la quantité de travail fait sur un système au changement d'énergie libre au cours d'un processus hors-équilibre.

1 Egalité de Jarzynski

Considérons un système couplé à un bain thermique. L'hamiltonien global est égal à:

$$H = H_{syst}(\Gamma; \lambda) + H_{int}(\Gamma; \Omega) + H_{bain}(\Omega)$$

où Γ est la coordonnée dans l'espace de phase du système (rappeler la notion d'espace de phase), Ω est la coordonnée dans l'espace de phase du bain, λ est le paramètre dont le changement donne lieu à du travail (par exemple il pourrait être la hauteur d'un piston pour un gaz dans un cylindre). Les trois contributions correspondent respectivement au hamiltonien du système, au couplage bain-système et au hamiltonien du bain. Dans la suite on considérera pour simplifier H_{int} très petit de sorte que le système n'est pas perturbé par la présence du bain (qui sert juste à équilibrer le système et échanger de la chaleur).

On considère un processus irréversible pendant lequel le système à l'équilibre au temps $t = 0$ fait (ou reçoit) du travail à cause du changement de λ d'une valeur A à une valeur B .

Le changement d'énergie du système est donc:

$$H_{syst}(\Gamma_t; B) - H_{syst}(\Gamma_0; A) = \int_0^t dt' \frac{\partial H_{syst}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt'} + \int_0^t dt' \frac{\partial H_{syst}}{\partial \Gamma} \frac{d\Gamma}{dt'}.$$

Il est naturel d'interpréter le premier terme à droite comme le travail mécanique, W , fait sur le système. Selon la première loi de la thermodynamique, indiquez ce qu'est le deuxième terme?

Montrez à l'aide des équations de Newton que:

$$W = \int_0^t dt' \frac{\partial H_{syst}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt'} = H(\Gamma_t; B) - H(\Gamma_0; A).$$

Notez que H est l'hamiltonien global (système plus bain).

En utilisant l'identité précédente et le théorème de Liouville (ou un calcul explicite) montrez que:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \frac{\int d\Gamma_t e^{-\beta H(\Gamma_t; B)}}{\int d\Gamma_0 e^{-\beta H(\Gamma_0; A)}},$$

où la moyenne dans le terme de gauche est faite par rapport aux conditions initiales d'équilibre à $t = 0$ ($\beta = 1/k_B T$).

En négligeant par simplicité H_{int} obtenez donc l'égalité de Jarzynski:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = \exp(-\beta \Delta F),$$

où $\Delta F = F_B - F_A$ est la différence entre l'énergie libre du système quand $\lambda = B$ et $\lambda = A$.

En utilisant la convexité de la fonction exponentielle montrez donc l'identité thermodynamique:

$$\langle W \rangle \geq \Delta F$$

et dérivez la loi de Clausius-Duhem.

Il est intéressant de noter que cette démonstration microscopique des lois de la thermodynamique montre qu'elles ne sont vraies qu'en moyenne. On pourrait donc avoir des 'violations' de ces lois. Commentez la possibilité d'observer des 'violations'. Que faudrait-il faire expérimentalement pour voir des 'violations'? Pourquoi en réalité il ne s'agit pas de vraies violations des lois de la thermodynamique?

L'égalité de Jarzynski peut être démontrée dans un cadre beaucoup plus général que celui que nous avons utilisé: le couplage au bain peut être non négligeable [1] et/ou la dynamique peut être Brownienne (ou plus généralement stochastique)[2] à la place de Newtonienne.

Une vérification expérimentale de cette identité a été obtenue récemment grâce à des expériences où l'on applique une force sur une molécule unique de ARN [3].

2 Exemple: gaz parfait dans un cylindre et déplacement irréversible du piston

Nous allons redémontrer la loi de Jarzynski en faisant un calcul explicite dans un cas particulièrement simple: un gaz parfait dans un cylindre de hauteur L en haut duquel il y a un piston qui passe de la hauteur L à $t = 0$ à la hauteur $L + v_p \tau$ après un temps τ , qu'on va prendre par simplicité égal à un ($\tau = 1$). A $t = 0$ le gaz est à l'équilibre à la température T .

Puisque les atomes du gaz sont indépendants, l'identité de Jarzynski doit être vérifiée pour chaque atome:

$$\langle e^{-\beta W_1} \rangle = \exp(-\beta \Delta F_1),$$

Nous allons donc nous concentrer sur un seul atome. Quelle est l'expression de $\exp(-\beta\Delta F_1)$ en terme de L et v_p ?

Nous allons calculer la probabilité du travail W , $P(W)$, fait sur le système dans la limite $v_p \rightarrow \infty$, $L \rightarrow \infty$, à $v_p/L \ll 1$ fixé .

Calculez en fonction de x , la position initiale de la particule, quelles valeurs de la vitesse initiale sont telles que la particule n'arrive pas à toucher le piston avant de $t + \tau$. Calculez ensuite la probabilité, P_0 que la particule n'ait jamais touché le piston entre t et $t + \tau$ (pour simplifier la notation nous allons considérer la masse de l'atome égale à un). Nous avons donc une première contribution à $P(W)$ qui est $\delta(W)P_0$.

$$P_0 = \frac{1}{L\sqrt{2\pi k_B T}} \int_0^L dx \int_{-L-x-v_p}^{L-x+v_p} e^{-v^2/2k_B T} dv$$

Le calcul complet tient en compte les contributions qui viennent des événements où la particule a touché n fois le piston. Dans la limite $v_p \rightarrow \infty$, $L \rightarrow \infty$, à $v_p/L \ll 1$ fixé, on peut montrer que le terme dominant est donné par les événements où la particule part avec une vitesse positive (vers le piston) et le touche une seule fois.

Calculez en fonction de x quelles valeurs de la vitesse initiale positive sont telles que la particule arrive à toucher le piston une seule fois entre t et $t + \tau$.

Montrez la contribution de ces événements à $P(W)$ pour $W \ll L$ est :

$$\exp \left[- \left(\frac{W}{2v_p} + v_p \right)^2 \frac{1}{2k_B T} \right] \frac{W}{4Lv_p^2 \sqrt{2\pi k_B T}}$$

En utilisant les deux contributions à $P(W)$, calculez $\langle e^{-\beta W_1} \rangle$ et montrez que ceci est bien égal à $\exp(-\beta\Delta F_1)$ dans la limite $v_p \rightarrow \infty$, $L \rightarrow \infty$, à $v_p/L \ll 1$ fixé . Notez que pour établir ce résultat la queue de la distribution $P(W)$ joue un rôle essentiel. En fait, même si la probabilité d'avoir $W > 0$ est zéro dans la limite considérée, $\langle e^{-\beta W_1} \rangle$ est bien égale à $1 + v_p/L$. Cette limite a été prise pour simplifier le calcul. Comme on s'y attend l'identité de Jarzynski est vraie pour L, v_p quelconques comme démontré dans [4].

References

- [1] C. Jarzynski, Physical Review Letters **78**, 2690 (1997).
- [2] G.E. Crooks, J. Stat. Phys. **90** , 1481 (1998).
- [3] J. Liphardt et al. Science **296**, 1832 (2002).
- [4] R.C. Lua, A.Y. Grosberg, <http://fr.arxiv.org/abs/cond-mat/0502434>