

Fiche Thermodynamique Statistique I

- Ensemble canonique: on fixe (N, V, T)

↳ bonne fonction est $F(\mu, V, T)$

- Fonction de partition:

$$Z(N, V, T) = \sum_{\text{état}} e^{-\beta E} = \sum_E g(E) e^{-\beta E}$$

$$= 1/k_B T$$



↳ $F = -k_B T \ln(Z)$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

- Particules indiscernables / système dilué

$$Z = \frac{z^n}{n!}$$

z : monomoléculaire

↳ $Z = Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}} \cdot Z_{\text{elec}}$

$$Z_{\text{trans}} = \frac{V}{\lambda_D^3}$$

avec $\lambda_D = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

$$Z_{\text{vib}} = \sum_E e^{-\beta E_{\text{vib}}}$$

avec $E_{\text{vib}} = h\nu (n + 1/2)$

$$Z_{\text{rot}} = \sum_E g(E) e^{-\beta E_{\text{rot}}}$$

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$Z_{\text{elec}} = \sum_E g(E) e^{-\beta E_{\text{elec}}}$$

← Termes spectrosc.

$$S = k_B \ln(\Omega) = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i) = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}$$