L3S6. φ Physiq - Statistiq Fondamentale. (I). ENS

Description probabiliste d'un système (C1)

p possibilités pour N sites : nb état $= p^N$ (ex spin et particules). (CPM).

pour Ω discernables et Ω indiscernables : $\boxed{\Omega_{id} = \frac{1}{N!}\Omega_d}$

cas général $N = N_1 + N_2 + \dots + N_\lambda$ où N_i = nb part. $\in$ i-ème état individuel

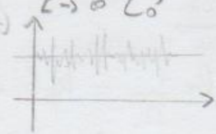
alors $\boxed{\Omega_{id} = \frac{N_1! \cdots N_\lambda!}{N!}\Omega_d}$

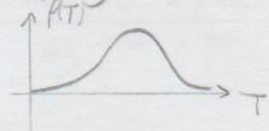
valeur moyenne $\langle A \rangle = \sum_{\ell\ \mu\text{état}} A_\ell P_\ell = \sum_{\ell\ \mu\text{état}} f(E_\ell) = \sum_{\text{niv d'énerg}} f(E)g(E)$ — nb μétat d'énerg E

$$\langle A \rangle = \sum f(E)\underbrace{\rho(E)\delta E}_{\text{nb d'états dans } [E, E+\delta E]}.$$

$$\text{cremC}^0 \quad \langle A \rangle \xrightarrow[\delta E \to 0]{} \int_{E_{fondam}}^{+\infty} f(E)\rho(E)dE.$$

Rmq : principe ergodique $\rightsquigarrow \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau}\int_0^\tau T(t)dt = T_{exp} = T = T_{\varphi stat} = \int T\rho(T)dT$





Entropie statistique (C2)

$\boxed{\text{S mesure le manque d'information sur les }\mu\text{-état d'un M-état}}$

Soit exp $\exists\ \Omega$ résultats de proba $\{p_i\}_{i\in[[1,\Omega]]}$. Le manq moyen d'info associé cet exp est

$\boxed{S = -\lambda\sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i}$ en informat$^{\circ}$, $\lambda = \frac{1}{\ln 2}$; en φstat $\lambda = k_B = 1{,}38.10^{-23}\ J.K^{-1}$

Propriétés . $S \geqslant 0$ et $S = 0$ pour un événement certain $(S(0,0,\dots,0,1,0,\dots,0))$

. $S(p_1,\dots,p_\Omega,0) = S(p_1,\dots,p_\Omega)$ événement impossible.

. S est maximum qd tous les évent sont équi $\mathbb{P}$, et alors $\forall i\ p_i = 1/\Omega$ et $S = \lambda\ln(\Omega)$.

Rmq : On peut vouloir maximiser selon contraintes $\begin{cases}\sum p_i = 1 \\ + \text{autre}\end{cases}$ $\rightsquigarrow$ multiplicat. de Lagrange.

. Additivité $S(A\text{ et }B) \leqslant S(A) + (B)$ ($\ominus$ si ind).

. composition $\begin{cases} A = \text{évent de } 1 \text{ à } k \text{ et } B \text{ de } k+1 \text{ à } \Omega \\ q_A = \sum_{i=1}^{k} p_i \; ; \; q_B = \sum_{i=k+1}^{\Omega} p_i \end{cases}$ alors

$$\boxed{S(p_1, \dots, p_\Omega) = S(q_A, q_B) + q_A\, S\left(\frac{p_1}{q_A}, \dots, \frac{p_k}{q_A}\right) + q_B\, S\left(\frac{p_{k+1}}{q_B}, \dots, \frac{p_\Omega}{q_B}\right)}$$

Distribut° de $\mathbb{P}$ la plus probable ? Celle qui $\begin{cases} \text{maximise } S \\ \text{satisfait les contraintes} \end{cases}$

⇝ méthode des multiplicateurs de Lagrange.

Systèmes isolés : ensemble μ-canoniques

$\emptyset \Rightarrow$ maj (W, Q) ni particules $\rightarrow U, V, N$ fixés $\rightarrow$ M état défini $\rightarrow$ μétats accessibles avec E_ℓ, V_ℓ, N_ℓ. Quel est le μ-état (accessibles) le ⊕ probable ?

> **Postulat Fondamental** : Dans un système **ISOLÉ** à l'**ÉQUILIBRE**, tous les μ-états accessibles sont équiprobables (PF)

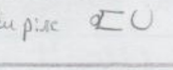
Si $\Omega(U, V, N) =$ nb de μ-états accessibles alors $\mathbb{P}_\ell = \begin{cases} 1/\Omega & \text{si } E_\ell = U, V_\ell = V, N_\ell = N \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$

> Entropie μ-canoniq(*), à maj = cte.
>
> $$S^* = -k_B \sum_{\ell=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega$$

Dans l'approximation continue, $\Omega = \rho(U,V,N) . \delta U$
avec $\rho \propto \left(\frac{U}{N}\right)^{aN}$ et δU au pire $\propto U$

> Entropie continue, ρ densité d'état
>
> $$S^* = k_B \ln \rho + k_B \ln \delta U \cong k_B \ln \rho .$$

Distribution d'une variable interne :
$\mathbb{P}(N_1) = \dfrac{\Omega(N_1)}{\Omega}$

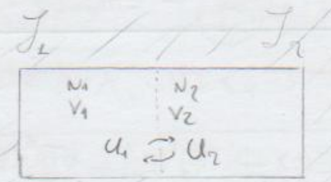


hypothèse U, V, N variables externes imposées et fixées.
$\neq$ variables internes, libres de fluctuer avec loi de $\mathbb{P}$.

valeur la ⊕ probable d'une Var Interne est de multiplicité maximale. La $\mathbb{P}$ de cette valeur écrase les autres

$\boxed{\dfrac{\Delta N_1}{\bar{N}_1} \propto \dfrac{1}{\sqrt{N}}}$ donne sa réputation.

Equilibres thermiques entre systèmes.



$U = U_1 + U_2 = cte$.

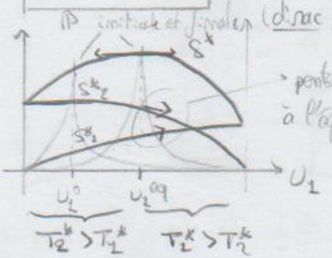
PF $\Longrightarrow$ valeur de U_1 à l'éq maximise $\Omega(U_1)$
(sur $\mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$) $\Longleftrightarrow$ maximise $S^*(U_1)$

Hyp : . U_1 dans $\mathcal{S}_1$, $U_2 = U - U_1$ dans $\mathcal{S}_2$; de multiplicité $\Omega_1(U_1)$ et $\Omega_2(U-U_1)$ } alors
. couplage faible $\Omega(U_1) = \Omega_1(U_1)\,\Omega_2(U-U_1)$.

$$\boxed{S^*(U_1) = S_1^*(U_1) + S_2^*(U-U_1)}$$

$\boxed{\dfrac{\partial S_1^*}{\partial U_1} = \dfrac{\partial S_2^*}{\partial U_2}}$ à l'équilibre ; et en posant $\boxed{\dfrac{1}{T^*} = \dfrac{\partial S^*}{\partial U}}$ on a :

$\boxed{T_1^* = T_2^*}$ (Rmq, en GC, $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$, $dV, dN = 0$ ⟶ ☒)



pentes opposées à l'équilibre

(Rmq éq stable si $\dfrac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} < 0$ et en posant $\boxed{C_V = \dfrac{\partial U}{\partial T}\Big|_{N,V}}$, on arrive à éq stable $\Leftrightarrow C_{V_1}, C_{V_2} \geq 0$)

Equilibre mécanique.

même raisonnement avec $V = V_1 + V_2$ (paroi mobile, $\varnothing$ frottement)

On définit la Pression

$\boxed{\dfrac{P^*}{T^*} = \dfrac{\partial S^*}{\partial V}}$ et donc à l'équilibre mécanique

$\boxed{\dfrac{P_1^*}{T_1^*} = \dfrac{P_2^*}{T_2^*}}$ en maximisant S^* p/r V_1 ; et s'il y a aussi éq th $\boxed{P_1^* = P_2^*}$

Equilibre chimiq

même raisonnement avec $N = N_1 + N_2$

On définit le pot. chimiq

$$\boxed{\frac{\mu^*}{T^*} = -\frac{\partial S^*}{\partial N}}$$

Système à T° imposée – Ensemble Canoniques. (C5)

Thermostat $\langle E_R\rangle \cong E_0$, $R+\mathcal{S}$ isolé à l'éq th.

$$\boxed{T_\mathcal{S}^*\langle E_\mathcal{S}\rangle = T_R^*(E_0) - \frac{\partial T_R^*}{\partial E_0}\langle E_\mathcal{S}\rangle = T\left(1-\frac{\langle E_\mathcal{S}\rangle}{C_{VR}T}\right)}$$

On dit que R est un thermostat pour $\mathcal{S}$ si $T_\mathcal{S}^*$ est dt de $\langle E_\mathcal{S}\rangle$ au 1er ordre
(ie) $\langle E_\mathcal{S}\rangle \ll C_{VR}T$
Alors $T_\mathcal{S}^* = T = T_R^*(E_0) \longrightarrow$ R impose sa température à $\mathcal{S}$.

Facteur de Boltzmann

$\mathcal{S}$ dans un état ℓ d'énergie E_ℓ

$$\mathbb{P}_\ell = \frac{e^{-\frac{E_\ell}{k_BT}}}{\sum_m e^{-\frac{E_m}{k_BT}}} = \frac{e^{-\frac{E_\ell}{k_BT}}}{Z(T)} \text{ en posant } Z(T) = \sum_m e^{-\frac{E_m}{k_BT}}$$

$= \Omega(E)e^{-\frac{E}{k_BT}}$

App^{c} $Z(T) = \int_{E_{fond}}^{\infty} dE\, \rho(E)\, e^{-\frac{E}{k_BT}}$ (ρ : densité d'état)

Décroissance exp avec E_ℓ/k_BT, seuls les μétats / $E_\ell \lesssim k_BT$ ont une $\mathbb{P}$ non négligeable.

$$\boxed{\text{OdG} \quad k_BT_{Amb} \cong \frac{1}{40}\,eV.}$$ et $$\boxed{\text{convention de notation } \beta = \frac{1}{k_BT}}$$

Fonction de partition : Toutes grandeurs macro s'expriment en fct° de $Z(T)$

Energie moyenne : $\langle E\rangle = -\dfrac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln(Z)\right)$.

Energie libre : $F = \langle E\rangle - TS = -k_BT\ln(Z(T))$.

Entropie de l'information imposer $T \Longleftrightarrow$ imposer $\langle E\rangle = \sum E_\ell \mathbb{P}_\ell$.
On maximise (Lagrange) $L = -\sum_\ell \mathbb{P}_\ell \ln \mathbb{P}_\ell - \alpha(\sum \mathbb{P}_\ell - 1) - \beta(\sum E_\ell \mathbb{P}_\ell - \langle E\rangle)$
Exemples : FdP à 1 spin, OHQ : voir cours.

Fonction de Partition à N particules ($\neq$ or $=$) :

Particules discernables (PM) un μétat = $(\ell) = (\lambda_1 \dots \lambda_N)$, $E_\ell = \varepsilon_{\lambda_1} + \dots + \varepsilon_{\lambda_N}$. (→ état indiv.)

$$Z_N^{Dis} = \sum_\ell e^{-\beta E_\ell} = \sum_{\lambda_1} \cdots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda_1} + \dots + \varepsilon_{\lambda_N})} = z_1^N \text{ avec } z_1 = \sum_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda}$$

$F = -Nk_B\ln(z_1) = Nf_1$, $\langle E\rangle \underset{= N\langle\varepsilon\rangle}{=} \sum \langle n_\lambda\rangle \varepsilon_\lambda$ avec $\langle n_\lambda\rangle = \frac{N}{z}\exp(-\beta\varepsilon_\lambda)$.

Syst. T° imposée (Canoniq).

Fonction de partition à N particules

nb de particules dans chaq état ind

Particules indiscernables (GAB) un μ-état $= (\ell) = \{n_\lambda^\ell\}$

$$Z_N^{\text{Indis}} = \sum_{\lambda_1} \cdots \sum_{\lambda_N} f(n_1, \cdots, n_N, N)\, e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda_1} + \cdots + \varepsilon_{\lambda_N})}.$$

où

$$f(n_1,\cdots,n_N,N) = \begin{cases} \dfrac{n_1!\cdots n_N!}{N!} = 1/(\text{nb permutat}^{\circ} \text{ entre particules} \in \text{états indp}) & \text{bosons} \\ 0 \text{ si } \exists i / n_i > 1 & \text{fermions} \\ \dfrac{1}{N!} \text{ si } n_i = 0 \text{ ou } 1. & \end{cases}$$

À HT, nb d'état ind ↗ et $\gg N$, et $\langle n_\lambda \rangle \ll 1$ donc Z_N dominé par $n_i = 0$ ou 1.
Alors $f(n_1 \ldots n_N, N) = 1/N!$ pour Bosons et Fermions

Approx de Maxwell-Boltzman valable à HT

$$Z_N^{\text{Indis}} \cong \frac{Z_1^N}{N!}$$

F & B.

puis dans la même approx.

$$F = -Nk_BT\left(\ln\left(\frac{Z_1}{N}\right) + 1\right), \quad \langle E \rangle = N\langle \varepsilon \rangle \text{ inchangé}$$

et $$\langle n_\lambda \rangle = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \varepsilon_\lambda}$$

volume

$A.V\sqrt{\varepsilon}$ $= (2s+1)\dfrac{V}{4\pi^2}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$

Exemple et Approx C° : GP

$$z_1 = \int_0^\infty d\varepsilon\, \rho(\varepsilon)\, e^{-\beta\varepsilon} \quad \text{donne} \quad z_1 = V\left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h}\right)^3$$

↳ densité d'état du GP

on introduit $\lambda_D = \dfrac{h}{\sqrt{2m\pi k_BT}}$ et $n_Q = \dfrac{1}{\lambda_D^3}$, alors $z_1 = V.n_Q$.

À partir de ces résultats, $F, \langle E \rangle$, $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$, $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$, $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$

Formule de Sackur-Tetrode $$S = Nk_B\left(\ln\left(\frac{n_Q}{n}\right) + \frac{5}{2}\right)$$

Systèmes avec plusieurs degrés de liberté indépendants

solide pouvant avec vibrations $(\lambda) = (s, n_x n_y n_z)$

$E_\lambda = E_s + E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}$ et $Z_1 = \sum_s \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\beta\left[E_s + E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}\right]}$

factorisé par les parties ≠

et la distinct° Indis - Dis s'applique, une et une seule fois

$$Z_N^{Indis} = \frac{1}{N!}\left(\sum e^{-\beta E_s}\right)^N \left(\sum e^{-\beta E_n}\right)^{3N}$$

Approximation Classiq

μ-état $(\ell) = \{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}_{i=1..N}$, statistiq caractérisée p/ $d\mathbb{P}$ $\rho(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$ /

$\rho(\vec{r}_i, \vec{p}_i)\prod d\vec{r}_i\, d\vec{p}_i$ est la $\mathbb{P}$ de trouver les particule i en $\vec{r}_i/\vec{p}_i$ à $d\vec{r}_i/\vec{p}_i$ près.

$$\rho(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = \frac{1}{A} e^{-\beta E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}$$

où $A = \int d^N\vec{r}\, d^N\vec{p}\, e^{-\beta E(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}$, équivalent de Z, dimensionné action^{3N} = h^{3N}

et on pose $Z_{classiq} = A / h^{3N}$. (F, E idem et AMB idem).

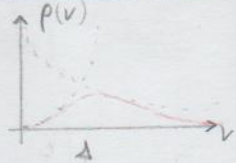
Théorème d'équipartition. supposons p_1^x ≠ autres coord et avec un mvt quadratiq.

$$E = a(p_1^x)^2 + \underbrace{f(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, p_1^y, p_1^z, \vec{p}_2)}_{\neq p_1^x}$$

alors $\langle a(p_1^x)^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$

Retour sur le gaz parfait.

Pour une particule du gaz, on a $A_1 = V\left(\frac{2\pi}{m\beta}\right)^{3/2}$



Distribution des vitesses de Maxwell — distribut° spatiale, homogène

$$\cdot\ d\mathbb{P}(\vec{r}, \vec{v}) = \boxed{\frac{1}{V} d\vec{r}}\ \frac{e^{-\frac{\beta m v^2}{2}}}{(2\pi/m\beta)^{3/2}} d\vec{v}$$

ou en norme

$$\cdot\ d\mathbb{P}(\vec{r}, v) = \boxed{\frac{1}{V} d\vec{r}}\ 4\pi v^2 \frac{e^{-\frac{\beta m v^2}{2}}}{(2\pi/m\beta)^{3/2}} dv$$

distribut° exponentielle des vitesses

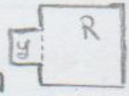
Equivalence entre ensembles

Système $\mathcal{S}$, Réservoir $\mathcal{R}$: $\mathbb{P}(E) = \dfrac{\Omega(E)e^{-\beta E}}{Z}$. À l'éq, $\mathbb{P}$ gaussienne centrée sur $\tilde{E}$ / $\left.\dfrac{d\mathbb{P}}{dE}\right|_{\tilde{E}} = 0$.
L'énergie dans $\mathcal{S}$ se fixe à $\tilde{E}$ telle que, si $\mathcal{S}$ était isolé à $\tilde{E}$, sa température microscopique serait égale à T $\quad T^*(E) = T$ et $\tilde{E} = \langle E \rangle$.

$\mathcal{S}$ mis en contact au $\mathcal{R}$ (T), E se met à fluctuer autour de $\tilde{E}$
et fluctuat° négligeable pour $N \to \infty$.
$\hookrightarrow$ limite $\Theta\Delta$.

$$\leadsto \begin{cases} \tilde{E} = \langle E \rangle \\ T = T^*(\tilde{E}) \end{cases} \leadsto S^*(\tilde{E}) = S.$$

Ensemble Grand canonique — syst à T et μ fixés.



$E_{tot} = cte$
$N_{tot} = cte$

$\mathcal{S}$ en contact diffusif avec $\mathcal{R}$ plus grand que lui :
μ-état ℓ / E_ℓ et N_ℓ

$$\mathbb{P}_\ell = \frac{e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}}{\Xi} \quad \text{où} \quad \Xi = \sum_{\mu\text{-états}} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}.$$

et on peut réécrire

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\mu \text{ états } \ell_N} e^{-\beta E_{\ell_N}} = 1 + \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta\mu N} Z_N(T)$$

alors, on définit J grd pot et on montre :

- Le grand potentiel $J = -k_B T \ln(\Xi)$
- $\langle N \rangle = \dfrac{\sum N_m e^{-\beta(E_m - \mu N_m)}}{\Xi} = k_B T \dfrac{\partial}{\partial \mu} \ln[\Xi] = -\left.\dfrac{\partial J}{\partial \mu}\right|_{T,V}$.
- $\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle - \dfrac{\partial}{\partial \beta} \ln[\Xi]$.
- $S^{GC} = -k_B \sum_m \mathbb{P}_m \ln \underbrace{\mathbb{P}_m}_{= \frac{e^{-\beta(E_m - \mu N_m)}}{[\Xi]}} = \dfrac{-J + \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T}$
- $P^{GC} = -\left.\dfrac{\partial J}{\partial V}\right|_{\mu T}$ et $J = -P^{GC} V$

Particules indiscernables. μ-état = données du nb de part. $\in$ chaque état ind.

$$[-] = \underbrace{\sum_{N_0} e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu N_0)}}_{\xi_0} \underbrace{\sum_{N_1} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu N_1)}}_{\xi_1} \dots$$ factorisée en le Π des GFdP

de syst GC indép. : pour aller $\oplus$ loin : différences entre fermions et bosons.

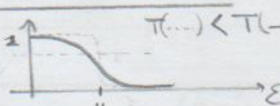
Gaz Parfait Quantiq. : particules = et $\neq$, à T trop basse /ØAMB.

F Fermions = particules de spin $1/2\ \mathbb{N}$ ex e^-, neutrinos, quarks, composites $\exists$ nb impair de fermions

F Principe de Pauli (VFaible) : Deux fermions ne peuvent $\emptyset \in$ même état Q(φ + spin)

F On a N const, mais sans AMB, Ø de calcul de Z_N^{ind}. $\boxed{\mu VT} \longleftrightarrow \mu VT\ \langle N\rangle(\mu)$.
Si $N \to \infty$, syst $\Leftrightarrow$, on fixera μ / $\langle N\rangle(\mu VT) = N$.
On a $[-] = \prod_{d\ \text{état ind}} \xi_d$ et $\langle n_d\rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu}(\xi_d)$; $\langle N\rangle = \sum \langle n_d\rangle$
On fixe μ en résolvant $\langle N\rangle = \sum \langle n_d\rangle = N$ Raisonnement

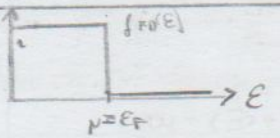
F ⇝ Distribution de Fermi-Dirac $\quad f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$



à BT, états $\varepsilon < \mu$ occupés.

Qd T ↗, partage état $\mu + k_B T$ pour état $\mu - k_B T$ p/ agitation th.

F Modèle de Drude-Sommerfeld : e^- de conduction (M) $\equiv$ GP enceinte V.
$T = 0 \to \mu \equiv \varepsilon_F$ ($\oplus$ nd° de remplissage)



$$N = 2\int_0^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{4A}{3} \varepsilon_F^{3/2}$$
donc
$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^3}{2m}\left(\frac{6\pi N}{V}\right)^{2/3}$$

F ε_F fixe T_F / $k_B T_F = \varepsilon_F$ et $\langle E\rangle = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$ puis $J = -\frac{2}{3}\langle E\rangle$
et donc $P = \frac{2}{3}\frac{\langle E\rangle}{V}$ à $T = 0K$

Gaz parfaits Quantiq

B: **Bosons : particules de spin entier (photon, ^4He ... ^{14}C ...).**

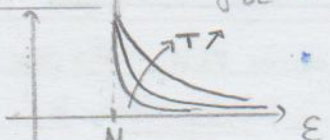
En utilisant $\langle n_\lambda \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\xi_\lambda)$

B et $\xi_{\lambda\,\text{Bosons}} = \sum_0^\infty e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)N}$

on trouve

→ Distribution de Bose-Einstein $f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$

B pour $\mu < \varepsilon$.



($\emptyset$ de restrict° de Pauli)

Limite classiq : $\langle n_\lambda \rangle \ll 1$, AMB valide.

$Z_N^{Ind} = \frac{Z_1^N}{N!}$; $F = -k_B T \ln(Z_N^{Ind})$

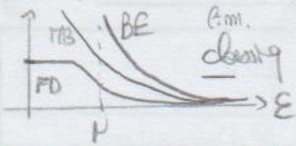
et $\langle n_\lambda \rangle = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_\lambda}}{Z_1}$ et $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$

Distribution de Maxwell-Boltzmann $f_{MB}(\varepsilon) = e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}$

valable en limite classiq, atteinte si $\langle n_\lambda \rangle = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \ll 1$

donc si $\varepsilon_\lambda \gg \mu \quad \forall \lambda$

Alors, dans la limite classiq $f_{FD}(\varepsilon) \simeq f_{BE}(\varepsilon) \simeq f_{MB}(\varepsilon) = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$



GP de photons. Intro. $\lambda = \{\vec{k}, i\}$ polarisation ou spin ± 1 ; $E = \hbar\omega$; $\omega = c|\vec{k}|$

et comme nb de photon s'adapte à la température, $\frac{\partial F}{\partial N} = 0 = \mu \quad \forall T$

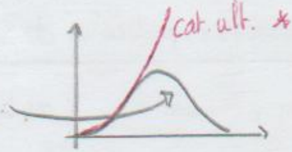
Densité spectrale d'énergie.

$$\underbrace{\begin{pmatrix}\text{nr. des}\\ \text{photons}\\ \text{entre } \omega \text{ et } \omega+d\omega\end{pmatrix}}_{dU} = \begin{pmatrix}\text{Nb de}\\ \text{modes}\\ \text{entre}\\ \omega \text{ et } \omega+d\omega\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\text{Nb de}\\ \text{photons}\\ \text{par}\\ \text{modes}\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}\text{Nrj du}\\ \text{mode à la}\\ \text{puls. } \omega\end{pmatrix} = \frac{2 \cdot 4\pi\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{c}\, d\omega}{(2\pi/L)^3} \cdot \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \cdot \hbar\omega$$

donc

$$u_\omega = \frac{dU}{V.\,d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\,\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

Loi de Planck



Limite classiq $\beta\hbar\omega \longrightarrow 0$

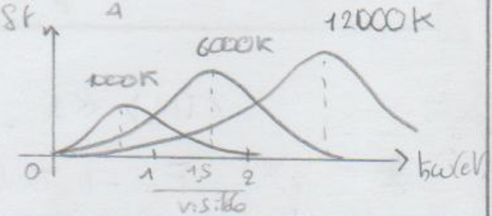
$$u_\omega \simeq \frac{k_B T \omega^3}{\pi^2 c^3}$$

Loi de Rayleigh Jeans.

Rayonnement du $\mathbb{K}$ noir . absorbe ∀λ et réémet pour ê à l'équilibre.

$$\delta U = \frac{1}{4}\, u_\omega\, \delta\omega\, \delta A\, c\, \delta t \longrightarrow \frac{\delta U}{\delta\omega\, \delta A\, \delta t} = \frac{c}{4}\, u_\omega$$

Loi de Wien $\hbar\omega = 2{,}82\, k_B T$



Gaz Réel et transf° liquide-vapeur. éq. d VdW.

Energie

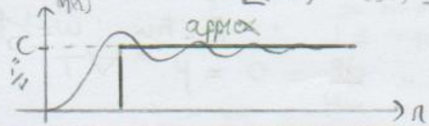
$$F = \langle H \rangle - TS \quad \text{où} \quad H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} - U(\{r_j\})_{j=1,..,N}$$

donc

$$F = \frac{3}{2} N k_B T - \langle U(\{r_{ij}\}) \rangle - TS.$$

Energie moyenne: Approx de paires $U(\{\vec{r}_j\}) = \frac{1}{2}\sum_{ij} u(r_{ij})$

avec $u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$ et $n(\vec{r}) = n(r)$ ℙ d'occupation.



donne alors $\langle u(r_{ij}) \rangle \cong -\frac{2a}{V}$, $a > 0$

puis $\langle U(\{r_j\}) \rangle \simeq -\frac{aN^2}{V}$.

Entropie : On part de Sackur Tetrode $S = Nk_B\left[\ln\left(\frac{V}{N\lambda_D^3}\right) + \frac{5}{2}\right]$

avec $V \to V' = V - V_{ex}^{tot}$ où $V_{ex}^{tot} = N.b.$

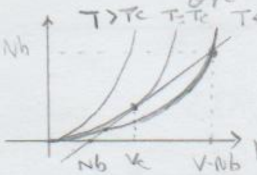
d'où $$S = Nk_B\left[\ln\left(\frac{V-Nb}{N\lambda_D^3}\right) + \frac{5}{2}\right]$$

Eq. d'état on utilise alors $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$ qui donne

$$\underbrace{\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)}_{\text{attract entre les particules}}\underbrace{\left(V - Nb\right)}_{\text{volume exclu.}} = Nk_BT.$$ éq de VdW (1873).

Transit° liq - vap.

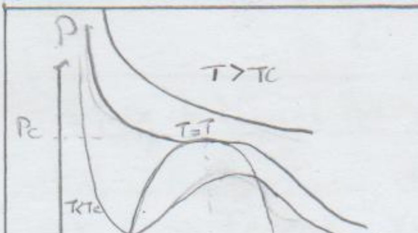
Fluide à l'éq : $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0$ donc $\frac{\partial P}{\partial V} < 0 \xrightarrow{vdW} V - Nb < \left(\frac{k_BT}{2aN}\right)^{\frac{1}{2}} V^{\frac{3}{2}}$

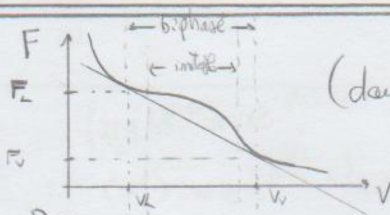


T > Tc , stable

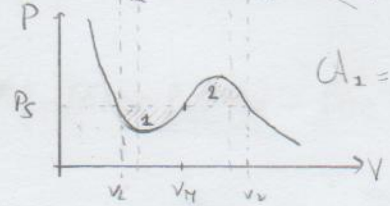
T < Tc , gamme de V / fluide instable.

$T = T_C \Longrightarrow k_BT_C = \frac{8a}{27b}$; $V_c = 3Nb$; $P_c = \frac{a}{27b^2}$





(double tangente).



$\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2$ (se démontre)

On peut mq : $F = F_L + \frac{F_V - F_L}{V_V - V_L}(V - V_L)$ avec $\rho_{V/L} = \frac{N}{V_{V/L}}$ et $F = \frac{N_VF_V}{N} + \frac{N_LF_L}{N}$

puis que $P_S = P = -\frac{F_V - F_L}{V_V - V_L}$ et ensuite mq $\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2$.