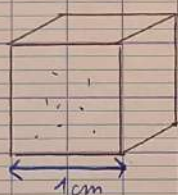


Thermodynamique Statistique

Chapitre I - Introduction

I - Deux exemples illustratifs

1/ 1 cm³ d'air



$$T, P, \rho, \mu, \dots \{ \vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0) \}$$

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i(t)}{m} \rightarrow \{ \vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t) \}$$

$$T(t) \propto \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2(t),$$

• Approche microscopique:

- La densité de l'air est suffisamment faible pour utiliser la mécanique classique.

- On mesure à un instant donné $\{ \vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0) \}$ pour toutes les particules }

- On intègre les équations de Newton $\forall_i, \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i(t)}{m}$

- On peut calculer

$$\text{ex: } T(t) \propto \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2(t), \quad P(t) = \frac{1}{3V} \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + \frac{NkT}{V}$$

- Quel est le problème ?

Le nombre ASTRONOMIQUE de particules et d'équations différentielles couplées.

- Nombre de molécules dans 1 cm³

$$\text{Volume molaire: } 22,4 \text{ l/mol} \rightarrow N = 6 \cdot 10^{23} \frac{10^{-3}}{22,4} \approx 2,5 \cdot 10^{19} \text{ molécules.}$$

- Nombre de disques des pour stocker la configuration initiale :

6 bits par molécule stockée sur 64 bits = 8 octets

$$\text{Moets} = 6 \times 2,5 \cdot 10^{19} \times 8 = 1,2 \cdot 10^{21} \text{ octets} \rightarrow 1,2 \cdot 10^9 \text{ disques durs.}$$

On a la tête
dans le cas.

- L'énormité du Nombre d'Avogadro implique qu'il est impossible de connaître l'état microscopique d'un système macroscopique.

En plus, les équations du mouvement sont très sensibles aux conditions initiales, ce qui entraîne le Chaos Moléculaire.

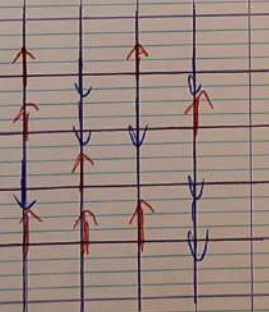
- Inversement, l'énormité de N_A fait que seul le comportement moyen des particules compte. Cela permet une approche statistique.

On détermine $\rho(\vec{v})$, proba qu'une particule ait une vitesse $\vec{v}$ et

$$T \propto \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \int v^2 \rho(\vec{v}) d\vec{v}$$

et la statistique est excellente, c-à-d la déviation entre $\frac{1}{N} \sum_i v_i^2$ et $\langle v^2 \rangle$ est négligeable car la moyenne est prise sur un très grand nombre de particules.

2 / Cristal Paramagnétisme



- Des atomes sur un réseau cristallin
- Chaque atome porte un moment magnétique, un spin $1/2$ qui peut prendre 2 valeurs

$$S_i = \pm \mu_B \text{ (magnéton de Bohr)}$$

- Les spins sont indépendants les uns des autres
- On note $N_+ =$ Nbre de spins $\uparrow$
 $N_- =$ " " $\downarrow$ $\left. \begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \right\} N = N_+ + N_-$

• le moment magnétique: $M = \mu_B (N_+ - N_-) = \mu_B (2N_+ - N)$

• Question: Quelle valeur de M mesurons à l'échelle macro ($N \sim N_A$)

Approche statistique :

On détermine $P(M)$, proba que le système a une aimantation M et

$$\langle M \rangle = \sum_M M P(M)$$

III - Principes de la Thermodynamique Statistique

- 1) Approche statistique justifiée par l'énormité de N
- 2) Permet un changement d'échelle micro $\rightarrow$ Macro
- 3) L'objectif est de calculer des lois de probabilité
- 4) Permet une interprétation atomique des grandeurs thermodynamiques (S!!)

III - Mécanique classique ou quantique

La mécanique quantique est la bonne approche pour l'étude des systèmes microscopiques. Mais l'approximation classique, quand elle est justifiée, peut être utile (théorème d'équipartition).

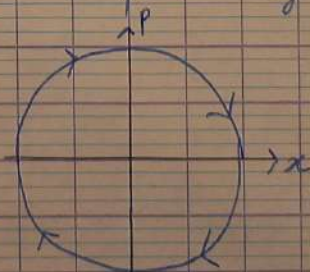
1/ Espace des phases

En mécanique classique, un système de N particules est caractérisé par :

$$\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \dots, \vec{p}_N\} \quad 6N \text{ valeurs}$$

Cet état est représenté par un point dans un espace à $6N$ dimensions, l'espace des phases. La trajectoire temporelle du système est alors une courbe à 1D.

ex. Ressort à 1D



$$x(t) = x_{\text{max}} \cos(\omega t)$$

$$p(t) = -m\omega x_{\text{max}} \sin(\omega t)$$

On considère la densité de probabilité $\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots) = \rho(\{\vec{r}^N, \vec{p}^N\})$

telle que $dP = \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots$
est la probabilité que le système soit dans d volume autour du point.

Propriétés :

- Normalisation $\int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \rho(\{\vec{r}^N, \vec{p}^N\}) = 1$

Grandeur Moyenne $A(\{\vec{r}^N, \vec{p}^N\})$

$$\langle A \rangle = \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N A(\{\vec{r}^N, \vec{p}^N\}) \rho(\{\vec{r}^N, \vec{p}^N\})$$

2/ Validité de l'approximation classique

$h \ll$ Grandeurs caractéristiques d'action : [longueur $\times$ impulsion] ou [temps $\times$ énergie]

ex pour un gaz parfait : on montrera que $m \langle v \rangle = \sqrt{3mkT}$
et $l = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$

et on veut que $h \ll l \times \sqrt{3mkT}$

c'est à dire $l \gg \frac{h}{\sqrt{3mkT}} = \lambda_D$, longueur d'onde de De Broglie

A.N. : L'air dans la pièce, ou C.N.T.P.

$$l = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \left(\frac{22,4 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}}\right)^{1/3} = 30 \text{ Å}$$

$$\text{et } \lambda_D(N_2) = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{3 \times \frac{28 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{23}} \times 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}} = 0,25 \text{ Å}$$

λ_D

Gaz d'électrons dans les métaux : $l \sim 2 \text{ Å}$, $\lambda_D(e^-) = \lambda(N_e) \times \sqrt{\frac{m(N_e)}{m(e^-)}} = 222 \text{ Å}$

Même $\&$ obligatoire.

Chapitre II- Description probabiliste d'un système physique :

I/ Micro et Macro- Etat

1) Micro- états

Etat du système ~~partielle~~ caractérisé à l'échelle microscopique par la donnée de tous les degrés de liberté du système.

- Pour un gaz $(\vec{r}, \vec{p})$ pour toutes les particules)
- Pour cristal ferromagnétique S sur chaque atome.

Nombre de μ -états $\Omega = 2^N$

Ω croît exponentiellement avec N .

si $N=10$, $\Omega = 2^{10} = 1024$

si $N=1000$, $\Omega = (2^{10})^{100} \sim 10^{300}$

et si $N=10^{23}$, $\Omega \sim 10^{10^{23}}$!

2) Particules Discernables et Indiscernables

Soit un ensemble de particules de même nature.
par ex pour le cristal ferromagnétique

et chaque cristal est dans un état individuel
soit $\uparrow$ soit $\downarrow$



Good Groups

a) Particules discernables : Cas des cristaux

$\uparrow_1 \quad \downarrow_2$ est différent de

$\downarrow_1 \quad \uparrow_2$

Car les particules sont fixes et ne s'échangent pas.

⇒ Un γ état est la donnée ordonnée de l'état individuel de chaque particule dans le système $(m) = (S_1, S_2, \dots, S_N)$.

Bad guys

b) Particules indiscernables: Cas des gaz

• Dans le gaz, les particules s'échangent constamment et perdent leur identité.

⇒ 1 γ état est défini à une permutation près.

C'est une liste désordonnée de l'état individuel de chaque atome. ou de façon équivalente, la donnée du nombre de particule dans chaque état individuel.

Ex: 1) Gaz de particules de spin $1/2$, on sait juste combien de particules ont un spin $\uparrow$ et combien un spin $\downarrow$.

2) Atome d'He: $2e$ sur une orbitale s
les $2e$ sont indiscernables et un seul γ état $\uparrow$

PAULI

Lien entre Ω_{dis} , nombre de γ états si les particules sont discernables et Ω_{Indis} , si elles sont indiscernables?

Si les particules sont dans des états individuels différents:

$$\Omega_{Indis} = \frac{\Omega_{dis}}{N!} \rightarrow \text{nombre de permutations entre particules}$$

Toujours vrai pour des fermions à cause du principe de Pauli

- Toujours vrai en Mécanique Classique, car comme $\vec{r}$ et $\vec{v}$ sont continues, la proba d'avoir 2 particules exactement au mêmes $\vec{r}$ et $\vec{v}$ est nulle.

- Généralement vrai à haute Température (Approximation de Maxwell-Boltzmann) quand le nombre d'états individuels accessibles par fluctuation thermique est grand devant N , car alors la probabilité d'avoir 2 particules dans le même état individuel est négligeable.

Dans le cas général si on a

N_1	particules dans l'état individuel 1
N_2	— 2
N_3	— 3
N_λ	— λ

$$\Omega_{\text{indis}} = \frac{N_1! N_2! \dots N_\lambda!}{N!} \Omega_{\text{dis}}$$

3) Macroétat ($\equiv$ Méta) :

Etat caractérisé par la donnée de variables Macroscopiques uniquement.

ex pour un gaz (U, V, N) ou (T, P, N)

pour un cristal paramagnétique (M, N)

$\Rightarrow$ à 1 Méta correspond beaucoup de méta
 $\Rightarrow$ Multiplicité du Méta

Cas du cristal paramagnétique :

La multiplicité vient du fait que l'ordre des spins ne compte pas

$$\text{si } M = \mu_0 (2N_+ - N), \quad \Omega(M) = \binom{N}{N_+}$$

et la probabilité que le cristal prenne un état M est

$$P(M) = \frac{\Omega(M)}{\Omega_{\text{tot}}} = \frac{1}{2^N} \binom{N}{N_+}$$

g TD1

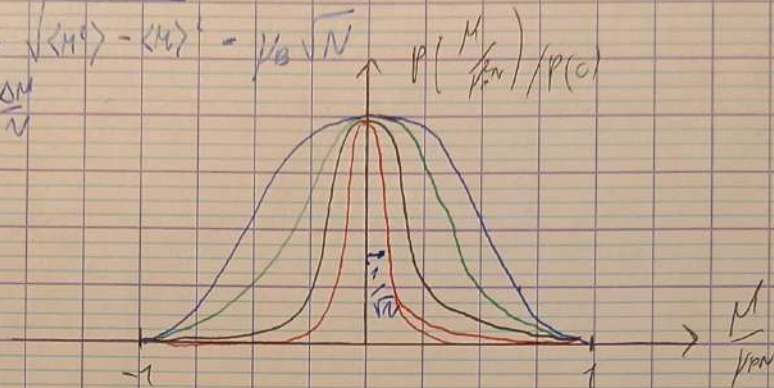
Loi Binomiale

$$\langle m \rangle = \sum_{M=-\frac{1}{2}N}^{M=\frac{1}{2}N} M P(M) = 0$$

Proche de 0, $P(M) = P(0) e^{\frac{-M^2}{\frac{1}{2}N}}$

$$\Delta M = \sqrt{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2} = \frac{1}{2} \sqrt{N}$$

$$\Delta m = \frac{\Delta M}{N}$$



Ordre de grandeur : comme on a $\Delta M \sim \frac{1}{2} \sqrt{N}$, si $\Delta m = 10 \text{ cm}$ pour $N = 10$

pour $N = 10^{23}$, $\Delta m \sim 10 \text{ cm} \sqrt{\frac{10}{10^{23}}} = 10^{-1} 10^{-11} = 10^{-12} \text{ m}$

$\Rightarrow$ Quand $N \sim N_A$, seul $\langle m \rangle = 0$ a une proba. non négligeable. On est alors certain de mesurer $\langle m \rangle = 0$, comportement déterministe même si le système est aléatoire à l'échelle microscopique.

II / Densité d'Etats

En Mécanique Quantique, les états et les niveaux d'énergie sont discrets. Mais pour des systèmes Macro, l'écart entre 2 niveaux devient négligeable.

Ex: particule libre dans une boîte $V=L^3$

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{et} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \quad n_i \in \mathbb{Z} \quad E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Pour un électron ($m \sim 10^{-30} \text{ kg}$) dans une boîte de côté 10^{-3} .

alors $n = \frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{2mE} \sim 5 \cdot 10^5$

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} = \frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2} = \frac{2n+1}{n^2} \sim \frac{2}{n} \sim 4 \cdot 10^{-6}$$

On peut définir son interval δE / $|E_{n+1} - E_n| \ll \delta E \ll E_n$
 énergie typique de système

et on définit la densité d'états $\rho(E)$ telle que

$$\delta N(E) = \left(\begin{array}{c} \text{Nbre de p'états} \\ \text{entre } E \text{ et } E+\delta E \end{array} \right) = \rho(E) \cdot \delta E$$

Intérêt: Quand on calcule une grandeur moyenne, on a

$$\langle A \rangle = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{p'états}}} A P$$

si A et P ne dépendent que de l'énergie E du p'état, alors

$$A P P = f(E) \Rightarrow \langle A \rangle = \sum_{\substack{\text{p'états}}} f(E) = \sum_{\substack{\text{niveaux} \\ \text{d'énergie}}} f(E) \overset{\text{dégénérescence de } E}{g(E)}$$

$$= \sum_{\text{tous les } \delta E} f(E) \rho(E) \delta E \xrightarrow{\delta E \rightarrow 0} \int f(E) \rho(E) dE$$

L'entropie est une mesure du manque d'information que l'on a sur son état.

Chapitre 3: Entropie statistique

- La thermodynamique statistique permet une interprétation microscopique de l'entropie thermodynamique.
- Lien avec la théorie de l'information développée par Claude Shannon.
"S mesure notre manque d'information sur le p-état du système".

I/ Exemple illustratif

Un billet de 50€ sous un fauteuil parmi Ω 

- On mesure notre manque d'information par le nombre de questions à poser pour localiser le billet

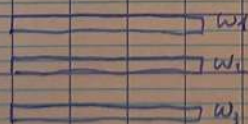
Par dichotomie, si $\Omega = 2^N$, $S = N = \frac{\ln \Omega}{\ln 2}$

- Information relative:

Quelle est l'information associée à savoir que le billet est parmi les w fauteuils du 1^{er} rang?

$$\Delta S = \left(\text{Diff. du manque d'info} \right) = \frac{\ln \Omega}{\ln 2} - \frac{\ln w}{\ln 2} = \frac{1}{\ln 2} \ln \left(\frac{\Omega}{w} \right)$$

- On répartit les fauteuils en rangées



Le billet a une proba $\frac{w_1}{\Omega}$ d'être dans la première rangée et le gain d'information est alors $\frac{1}{\ln 2} \ln \frac{\Omega}{w_1}$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \left(\text{Information maximale associée à savoir la rangée} \right) &= \frac{w_1}{\Omega} \ln \frac{\Omega}{w_1} + \frac{w_2}{\Omega} \ln \frac{\Omega}{w_2} + \frac{w_3}{\Omega} \ln \frac{\Omega}{w_3} \\ &= - \frac{1}{\ln 2} \sum_i p_i \ln p_i \end{aligned}$$

$$\langle \Delta S \rangle = - \frac{1}{\ln 2} \sum_i p_i \ln p_i$$

II / Definition (Shannon, 1948)

Soit une expérience avec Ω résultats possibles de probabilité

$$\{P_i\}_{i=1,\Omega} \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{\Omega} P_i = 1$$

Le manque d'information moyen, en entropie statistique, associé à cette expérience est

$$S = - \lambda \sum_i P_i \ln P_i \quad (\text{convention } 0 \ln 0 = 0)$$

La constante λ dépend du domaine d'application.

En théorie de l'information $\lambda = \frac{1}{\ln 2}$ et l'unité associée est le bit.

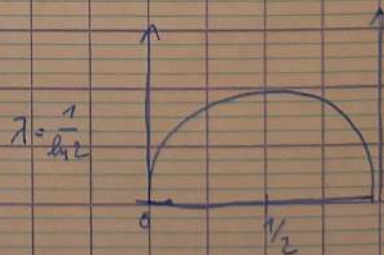
En thermo stat, $\lambda = k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Constante de Boltzmann, choisie pour que cette définition coïncide avec l'entropie thermodynamique.

ex d'un processus binaire (pleuvra-t-il demain ?) $\sim \begin{cases} \text{oui proba } p \\ \text{non proba } (1-p) \end{cases}$

$$S = - \lambda (p \ln p + (1-p) \ln (1-p))$$

Manque d'inform^o maximal à $p = \frac{1}{2}$.



III. Propriétés de S

(cf TD2) On montre que $S = -\lambda \sum p_i \ln p_i$ est LA SEULE fonction qui vérifie:

i) Signe et minimum: $S \geq 0$ et le minimum est atteint si un événement est certain

ii) Événement impossible: ne change pas S
 $S(p_1, p_2, \dots, p_n, 0) = S(p_1, \dots, p_n)$

iii) Maximum: S est maximale si tous les résultats sont équiprobables, c'est-à-dire $S(p_1, \dots, p_n) \leq S(\frac{1}{n}, \dots, \frac{1}{n}) = \lambda \ln n$

Démonstration par la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

On cherche à maximiser $S(p_1, \dots, p_n)$ avec la contrainte $\sum p_i = 1$

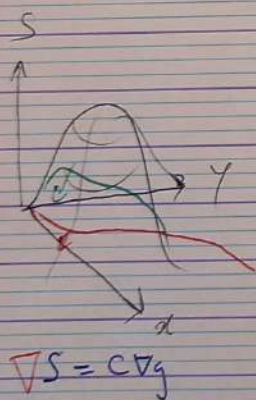
• Une condition nécessaire est que les $\{p_i\}$ soient un extremum de
 $F(p_1, \dots, p_n, C) = S(p_1, \dots, p_n) - C(\sum p_i - 1)$

On a $\frac{\partial F}{\partial C} = \sum p_i - 1$ impose la contrainte

et $\frac{\partial F}{\partial p_i} = -\lambda(\ln p_i + 1) - C = 0$ d'où $p_i = e^{\frac{-C}{\lambda} - 1} = \text{cte indépr}$

et on a bien un max car $\frac{\partial^2 S}{\partial p_i^2} = -\frac{\lambda}{p_i} < 0$

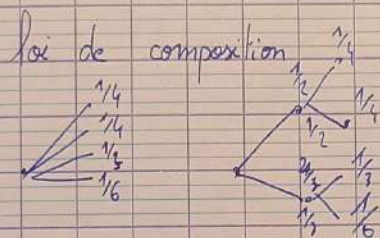
iv) Additivité



Soient deux expériences, A, B

$$S(A \text{ et } B) \leq S(A) + S(B)$$

Manque d'info sur le résultat global de A et B et on a égalité si A et B sont indépendantes.



$$S\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6}\right) = S\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} S\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} S\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)$$

Plus généralement

$$S\left(\underbrace{p_1, \dots, p_m}_{A_m}, \underbrace{p_{m+1}, \dots, p_n}_{B_{n-m}}\right) = S(q_A, q_B) + q_A S\left(\frac{p_1}{q_A}, \frac{p_2}{q_A}, \dots\right) + q_B S\left(\frac{p_{m+1}}{q_B}, \frac{p_{m+2}}{q_B}, \dots\right)$$

$q_A = \sum_{i=1}^m p_i$ $q_B = \sum_{j=m+1}^n p_{m+j}$

IV - Exemple - Principe du Maximum d'Entropie

ex: pour un dé normal, la moyenne des jets est 3,5.

J'ai un dé pipé de moyenne 4,5. Quelle est la loi de proba la plus probable ?

Principe du maximum d'Entropie (Jaynes, 1957).

C'est la probabilité qui maximise l'entropie tout en satisfaisant les contraintes (car tout autre choix suppose implicitement des infos supplémentaires).

Multiplicateur de Lagrange
On maximise

$$F(p_1, \dots, p_n, \alpha, \beta) = -\sum_i p_i \ln p_i - \alpha \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i X_i p_i - \langle X \rangle \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial p_i} = -(\ln p_i + 1) - \alpha - \beta X_i = 0$$

d'où $p_i = \frac{e^{-1-\alpha}}{C} e^{-\beta X_i}$

$$\text{et } \sum_i p_i = 1 = \sum_i C e^{-\beta X_i} = C \sum_i e^{-\beta X_i}$$

$$C = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta X_i}}, \quad p_i = \frac{e^{-\beta X_i}}{\sum_j e^{-\beta X_j}}$$

$$\text{et } \sum_i X_i p_i = \langle X \rangle = \frac{\sum_i X_i e^{-\beta X_i}}{\sum_j e^{-\beta X_j}} = f(\beta)$$

pour $\langle X \rangle = 4,5$, $\beta = -0,32$ mm

Chapitre IV - Système isolés, "Ensemble microcanonique"

I - Postulat fondamental

1/ Micro-états accessibles

Un système isolé ne peut échanger ni Énergie (ni travail, ni chaleur), ni particules

ex: calorimètre, thermo à	bouchon hermétique	$(dN=0)$
	Enceinte isolante	$(\delta Q=0)$
	Paroi rigide	$(dV=0)$

$\Rightarrow$ L'énergie U du système, le nombre de particules N et le volume V sont fixés.

Fixer U , V et N définit un Macroétat. Le système ne peut passer que par les microétats accessibles ayant un nombre de particules N , un volume V et une énergie U .

Question: Parmi ces μ -états, lesquels sont les plus probables?

2/ Postulat Fondamental

Réponse: AUCUN

Dans un système isolé, à l'équilibre, tous les μ -états accessibles sont équiprobables.

Si $\Omega(U, V, N)$ est le nombre de μ -états accessibles, alors pour un μ -état l ,

$$P_l = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } E_l = U, V_l = V, N_l = N \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Remarque. On a déjà utilisé intuitivement le postulat avec le solide paramagnétique car $N, V = \text{const}$ et $U=0 \forall$ le μ -état, car les spins sont indépendants et pas de champs magnétique appliqué:
 $\rightarrow$ le solide est isolé et tous ses μ -états sont accessibles
 $\rightarrow$ Tous les μ -états sont équiprobables et $P_l = \frac{1}{2^N}$.

Le Postulat n'est pas démontré, mais on peut le comprendre sous l'angle de la Théorie de l'Information:

Notre seule information est que le système ne peut passer que par les Ω états accessibles

Donc la seule contrainte est $\sum_{i=1}^{\Omega} p_i = 1$, et la distribution qui maximise S est $P_l = \frac{1}{\Omega} \forall l$.

Entropie microcanonique:

Pour un système isolé

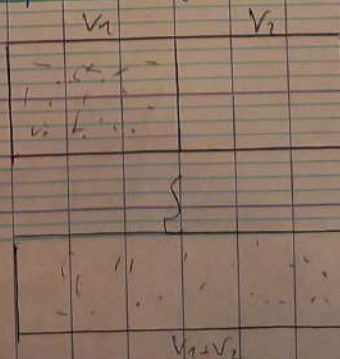
$$S^* = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \left(\frac{1}{\Omega} \right)$$

$$S^* = k_B \ln \Omega$$

"*" est une convention pour dire système isolé.

3/ Evolution spontanée après modification d'une contrainte.

ex: Détente de Joule



$A=0$, on retire la paroi.

Le nouvel état d'équilibre correspond à l'équiprobabilité des états accessibles dans $V_1 + V_2$ or

$$\Omega(V_1 + V_2) \gg \Omega(V_1)$$

(évident car les états dans V_1 sont toujours accessibles et on rajoute les autres états dans $V_1 + V_2$.)

$$\text{Donc } S_{\text{final}}^* = k_B \ln(\Omega(V_1 + V_2)) \gg S_{\text{initial}}^* = k_B \ln(\Omega(V_2))$$

$\Rightarrow$ L'entropie macroscopique augmente lors d'une évolution spontanée
 $\Rightarrow$ 2nd principe de la thermo!

En terme de statistique, le gaz emplit l'enceinte car il y a beaucoup plus de γ état dans $V_1 + V_2$ que dans V_1 .

La probabilité de retour à l'état initial est $\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^N \sim \frac{1}{2^{10^{23}}}$

$\Rightarrow$ Comportement irréversible

Le retour à l'état initial n'est pas impossible, il est juste infiniment peu probable

(lien avec le paradoxe de récurrence de Zermelo / Poincaré (1896))

4/ Entropie dans l'approximation continue

Dans l'espace, dans l'approximation continue, on ne peut fixer l'énergie à une valeur exacte. L'énergie est connue à une petite imprécision près δU .

Alors $\Omega = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Densité d'état}}}{\rho(U, V, N)} \delta U$

et $S^* = k_B \ln \Omega = k_B \ln \rho + k_B \ln \delta U$

Dans le cas général (cf TD3), $\rho = \left(\frac{U}{N}\right)^{\alpha N}$

à une constante ($= \frac{3}{2}$ pour le gaz parfait).

et au pire $\delta U \propto U$

donc $S^* \sim N \ln \frac{U}{N} + \ln U \sim N \ln U + \ln U - N \ln N$

et $S^* \sim (N+1) \ln U - N \ln N \sim N \ln U - N \ln N = \ln \rho$

Donc pour $N \sim N_A$, $S^* = k_B \ln \rho$

Remarque : cette expression n'est pas homogène, mais ρ est immense et γ a un log.

5/ Distribution d'une variable interne

(U, V, N)	
N_1	N_2

U, V, N sont des variables externes, imposées par l'extérieur et fixes.

À distinguer des variables internes, libres de fluctuer et auxquelles on peut associer une loi de proba.

ex: N_2 , nombre de particules dans la moitié droite de l'enceinte?

Quelle est la proba d'observer une valeur N_2 donnée dans un système isolé?

Comme tous les μ -états sont équiprobables

$$P(N) = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{N! \text{ de } \mu\text{-états}}{N! \text{ part. à dispo}} \right) = \frac{\Omega(N_i)}{\Omega}$$

On appelle l'ensemble des μ -états accessibles avec N_2 particules à droite un sous-macroétat auquel on peut associer une entropie

$$S^*(N_2) = k_B \ln \Omega(N_2) \quad \text{car tous les } \mu\text{-états sont équiprobables.}$$

Conséquence : la valeur la plus probable d'une variable interne est de multiplicité max.

De plus, la probabilité de la valeur la plus probable excède toutes les autres pour des systèmes macroscopiques car la loi de proba est une gaussienne centrée sur $N_{2,m}$ et d'écart-type relatif $\frac{\Delta N_2}{N_{2,m}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

La loi de proba d'une variable interne extensive, Y est une gaussienne centrée sur la valeur la plus probable Y_m , et d'écart-type relatif $\frac{\Delta Y}{Y_m} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

Dém : Soit Y une variable interne extensive

$$\left(\begin{array}{c} \Omega \\ \Omega_Y \end{array} \right) \quad P(Y) = \frac{\Omega(Y)}{\Omega}$$

L'entropie du système est $S^* = k_B \ln \Omega$ et on définit une entropie partielle $S^*(Y) = k_B \ln \Omega(Y)$ entropie des μ -états vérifiant Y .

$$\text{d'où } P(Y) = e^{\frac{1}{k_B} (S^*(Y) - S^*)}$$

Comme la fonction $\ln$ est strictement croissante, Y_m maximise $\Omega(Y)$ et aussi $S^*(Y)$.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial Y_m^2} = \frac{\partial^2 S}{\partial Y^2}(Y_m)$$

Donc proche de Y_m , $S^*(Y) \approx S^*(Y_m) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial Y_m^2} \cdot (Y - Y_m)^2$

$$P(Y) = e^{-\frac{1}{k_B} (S^*(Y_m) - S^*)} = e^{-\frac{1}{2k_B} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial Y_m^2} \right| (Y - Y_m)^2}$$

Proche de Y_m , $P(Y)$ est une gaussienne d'écart type $\Delta Y = \sqrt{\frac{k_B}{\left| \frac{\partial^2 S}{\partial Y_m^2} \right|}}$

S^* est extensive

$$\boxed{Y} = \frac{Y}{S^*(Y)} = \frac{Y/N}{S^*(Y/N)}$$

$$S^*(Y) = N S^*(Y/N)$$

et $\frac{\partial S^*(Y)}{\partial Y} = (S^*)'(Y) = (S^*)'(Y/N)$

$$\frac{\partial^2 S^*}{\partial Y^2} = (S^*)''(Y) = \frac{1}{N} (S^*)''(Y/N)$$

d'où $\frac{\partial^2 S^*}{\partial Y_m^2} = \frac{1}{N} (S^*)''(Y_m/N)$. Comme Y est extensif, $Y_m \propto N$
et $\frac{Y_m}{N} = \text{cte}$

d'où $\frac{\partial^2 S}{\partial Y_m^2} \propto \frac{1}{N}$ et $\frac{\Delta Y}{Y_m} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

6/ Extensivité de S^*

$$\frac{n}{V} \sim e^{-n/V}$$

Cas d'un gaz sur réseau : N atomes sur M sites



$$S^* = k_B \ln \Omega \text{ et } \Omega = \binom{M}{N} \text{ Nombre de façons de placer } N \text{ atomes sur } M \text{ sites.}$$

et $S^* = k_B \ln \frac{M!}{N!(M-N)!} = k_B [\ln M! - \ln N! - \ln (M-N)!]$

Stirling: $\ln M! \approx M \ln M - M$. $S^* = k_B [M \ln M - M - N \ln N + N - (M-N) \ln (M-N) + (M-N)]$

$$S^* = k_B \left[(M-N) \ln \frac{M}{M-N} + N \ln \frac{M}{N} \right]$$

$c = \frac{N}{M}$, la densité du gaz

$$S^* = -k_B M [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)] \quad \text{"Entropie de Mélange"}$$

Pour un "demi-système", $S^*(\frac{N}{2}, \frac{M}{2}) = \frac{1}{2} S^*(N, M)$ et S^* est extensif

Si les particules étaient discernables, $\Omega_{\text{dis}} = \frac{M!}{(M-N)!} = N!$ en nombre d'arrangements

$$S_{\text{dis}}^* = S_{\text{indis}}^* + k_B [N \ln N - N] = S_{\text{indis}}^* + k_B M [c \ln N - c]$$

S_{dis}^* pas intensif $\rightarrow$ Paradoxe de Gibbs.

II - Equilibre thermique entre systèmes

1/ Contact thermique

S_1	S_2
N_1	N_2
V_1	V_2
U_1	U_2

Soient S_1 et S_2 , 2 systèmes dont l'union S est isolée.

S_1 et S_2
sont en contact thermique

$\Leftrightarrow$ Ils échangent librement de l'énergie sous forme de chaleur.

$$\Rightarrow U = U_1 + U_2 = \text{cste}$$

mais U_1 et $U_2 = U - U_1$ sont des variables internes libres de fluctuer.

• Question = quelle est la valeur de U_1 à l'équilibre ?

• Application du postulat fondamental : la valeur de U_1 à l'équilibre maximise la multiplicité $\Omega(U_1)$ de S_1 , ou de façon équivalente, maximise l'entropie partielle

Le nouvel état d'équilibre correspond à l'équiprobabilité des états accessibles dans $V_1 + V_2$ or

$$\Omega(V_1 + V_2) \gg \Omega(V_1)$$

(évident car les états dans V_1 sont toujours accessibles et on rajoute les autres états dans $V_1 + V_2$.)

$$\text{Donc } S^*_{\text{final}} = k_B \ln(\Omega(V_1 + V_2)) \gg S^*_{\text{initial}} = k_B \ln(\Omega(V_2))$$

$\Rightarrow$ L'entropie macroscopique augmente lors d'une évolution spontanée
 $\Rightarrow$ 2nd principe de la thermo!

En terme de statistique, le gaz emplit l'enceinte car il y a beaucoup plus de γ état dans $V_1 + V_2$ que dans V_1 .

La probabilité de retour à l'état initial est $\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^N \sim \frac{1}{2^{10^{23}}}$

$\Rightarrow$ Comportement irréversible

Le retour à l'état initial n'est pas impossible, il est juste infiniment peu probable

(lien avec le paradoxe de récurrence de Zermelo / Poincaré (1896))

4/ Entropie dans l'approximation continue

Dans l'espace, dans l'approximation continue, on ne peut fixer l'énergie à une valeur exacte. L'énergie est connue à une petite imprécision près δU .

$$S^* = k_B \left[(M-N) \ln \frac{M}{M-N} + N \ln \frac{M}{N} \right]$$

$c = \frac{N}{M}$, la densité du gaz

$$S^* = -k_B M [c \ln c + (1-c) \ln (1-c)] \quad \text{"Entropie de Mélange"}$$

Pour un "demi-système", $S^*(\frac{N}{2}, \frac{M}{2}) = \frac{1}{2} S^*(N, M)$ et S^* est extensif

Si les particules étaient discernables, $\Omega_{\text{dis}} = \frac{M!}{(M-N)!} = N!$ en nombre d'arrangements

$$S_{\text{dis}}^* = S_{\text{indis}}^* + k_B [N \ln N - N] = S_{\text{indis}}^* + k_B M [c \ln N - c]$$

S_{dis}^* pas intensif $\rightarrow$ Paradoxe de Gibbs.

II - Equilibre thermique entre systèmes

1/ Contact thermique

S_1	S_2
N_1	N_2
V_1	V_2
U_1	U_2

Soient S_1 et S_2 , 2 systèmes dont l'union S est isolée.

S_1 et S_2
sont en contact thermique

$\Leftrightarrow$ Ils échangent librement de l'énergie sous forme de chaleur.

$$\Rightarrow U = U_1 + U_2 = \text{cste}$$

mais U_1 et $U_2 = U - U_1$ sont des variables internes libres de fluctuer.

• Question = quelle est la valeur de U_1 à l'équilibre ?

• Application du postulat fondamental : la valeur de U_1 à l'équilibre maximise la multiplicité $\Omega(U_1)$ de S_1 , ou de façon équivalente, maximise l'entropie partielle

$$S^*(U_1) = k_B \ln \Omega(U_1)$$

On suppose une énergie U_1 dans $\mathcal{E}_1$. Il y correspond $\Omega_1(U_1)$ états dans $\mathcal{E}_1$.

Et on a $U_2 = U - U_1$ dans $\mathcal{E}_2$ avec $\Omega_2(U_2)$ états.

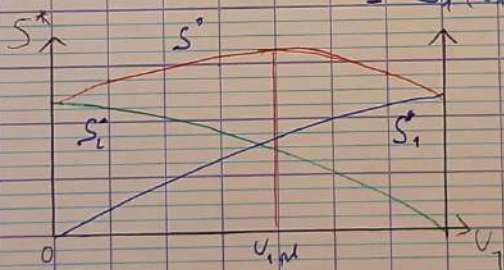
Multiplicité de $\mathcal{E}$

$$\Omega(U) = \Omega_1(U_1) \cdot \Omega_2(U_2)$$

hypothèse de couplage faible =

$\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ interagissent mais suffisamment faiblement pour choisir indépendamment leurs états.

$$\begin{aligned} S^*(U) &= k_B \ln \Omega(U) = k_B \ln \Omega_1(U_1) + k_B \ln \Omega_2(U_2) \\ &= S_1^*(U_1) + S_2^*(U_2) \end{aligned}$$



2/ Température

$$\text{À l'équilibre, } \frac{\partial S^*}{\partial U_1} = 0 = \frac{\partial S_1^*}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2^*}{\partial U_1}$$

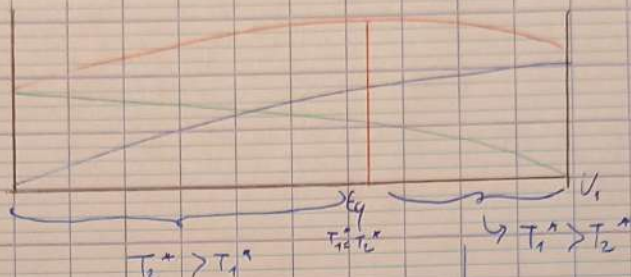
$$\text{donc } \boxed{\frac{\partial S_1^*}{\partial U_1} = -\frac{\partial S_2^*}{\partial U_2}}$$

$$\text{On définit la température telle que } \frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial U}$$

Donc à l'équilibre, $T_1^* = T_2^*$. On retrouve une définition thermodynamique.

car $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$ et $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_i}$

3/ Flux de Chaleur



On a $\frac{\partial S^*}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_2^*} > 0$, $\frac{1}{T_1^*} > \frac{1}{T_2^*}$

Supposons qu'au début, on est à gauche de l'équilibre, Alors $T_2^* > T_1^*$ et le système va évoluer vers la droite, c'est à dire U_1 va augmenter

$\Rightarrow$ On retrouve que l'énergie va du système chaud vers le système froid, jusqu'à que $T_1^* = T_2^*$

III: Autres types d'équilibre

1/ Equilibre mécanique.



Paroi mobile sans frottement entre S_1 et S_2

$\Rightarrow V = V_1 + V_2$ constantes mais V_1, V_2 variables int.

À l'équilibre, on définit la pression telle que $\frac{P^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial V}$

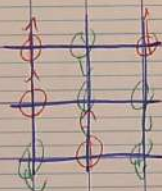
et à l'équilibre, $\frac{P_1^*}{T_1^*} = \frac{P_2^*}{T_2^*}$

2/ Equilibre Chimique

Echange de particules avec $N = N_1 + N_2 = \text{Cste}$ et on définit le potentiel chimique

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

IV - Exemple - Cristal Paramagnétique



Le cristal est soumis à un champ magnétique B et est isolé d'où

$$U = -M \cdot B = \text{Cste.}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{donc } M = \text{Cste} &= \mu_B (N_+ - N_-) \\ &= \mu_B (2N_+ - N) \Rightarrow \text{donc } N_+ = \text{Cste} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ Les μ -états accessibles ont un moment magnétique (M) et un nombre de spins $\uparrow$ (N_+) fixés et $\Omega = \binom{N}{N_+}$ et $S^* = k_B \ln \Omega$
 $= -N k_B \{ c \ln c + (1-c) \ln (1-c) \}$ avec $c = \frac{N_+}{N}$
cf guy sur réseau

$$\text{et } \frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial U} = \frac{\partial S^*}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial U}$$

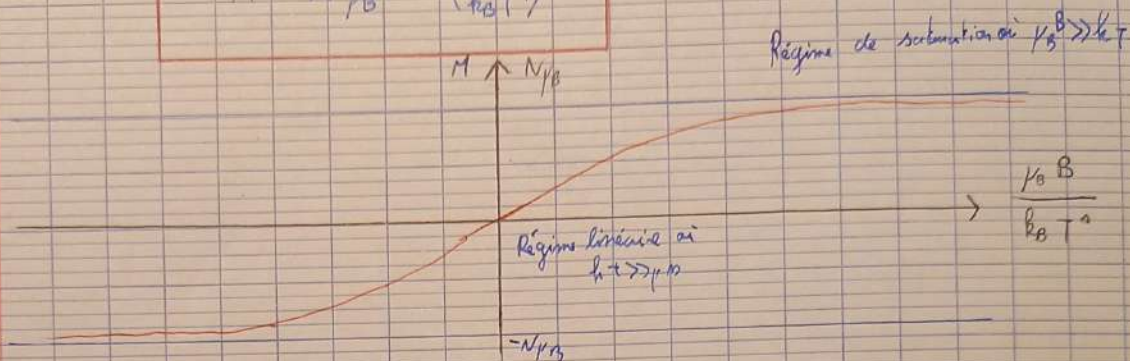
$$\begin{aligned} \text{avec } U &= -M \cdot B = -\mu_B N (2c - 1) \\ \text{et } \frac{\partial U}{\partial c} &= -2\mu_B B N \end{aligned}$$

$$\text{et } \frac{1}{T^*} = +N k_B \{ \ln c + 1 - \ln(1-c) - 1 \} \times \frac{1}{-2\mu_B B N}$$

$$\text{et } \frac{1}{T^*} = \frac{k_B}{2\mu_B B} \ln \frac{c}{1-c}$$

En inversant et en réarrangeant les termes :

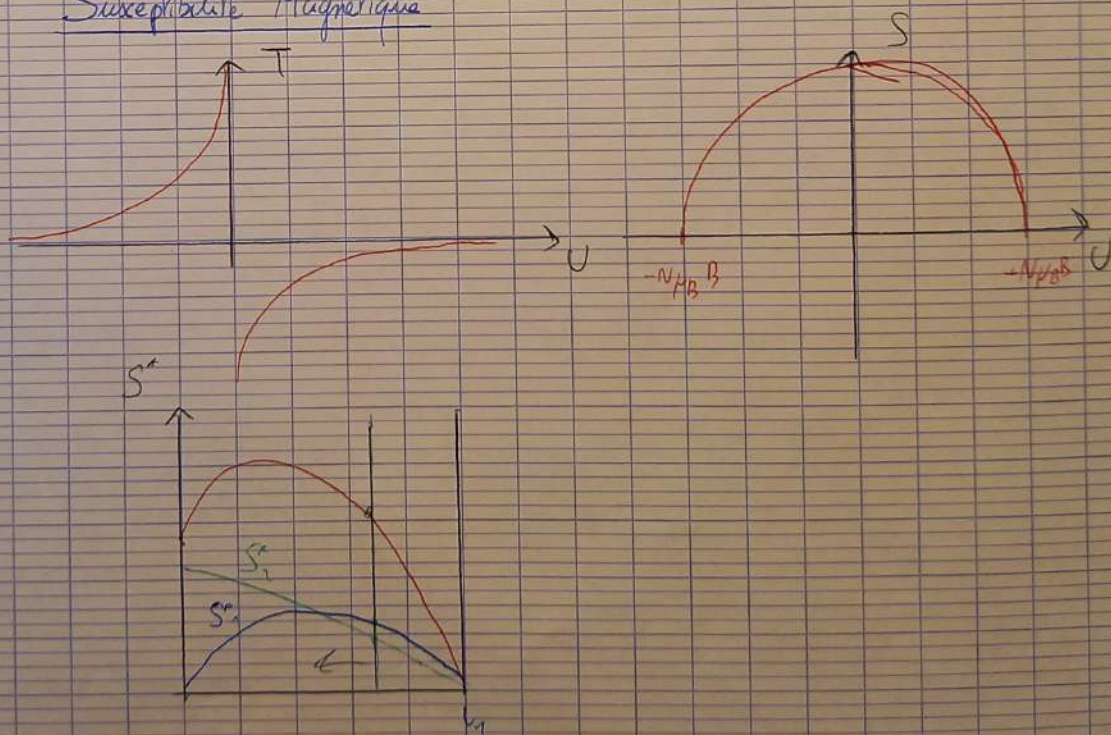
$$M = N \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$



Dans le régime linéaire, $\tanh x \sim x$, $M \sim N \mu_B \frac{\mu_B B}{k_B T}$

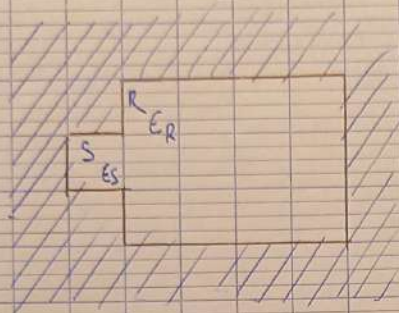
$$M = \underbrace{\left(\frac{N \mu_B^2}{k_B T} \right)}_{\chi} B \propto \frac{1}{T}$$

Susceptibilité Magnétique



Chapitre V - Systèmes à température constante, "Ensemble canonique".

I - Thermostat



S en contact thermique avec R
beaucoup plus grand que S .

$S + R$ est isolé et
 $E_S + E_R = E_0 = \text{Cste.}$

E_S et E_R sont des variables internes. À l'équilibre, leurs valeurs moyennes $\langle E_S \rangle$ et $\langle E_R \rangle$, égales à leurs valeurs les plus probables, sont telles que

$$T_S^*(\langle E_S \rangle) = \frac{1}{\frac{\partial S_S}{\partial E_S}} = T_R^*(\langle E_R \rangle) = T_R^*(E_0 - \langle E_S \rangle)$$

Comme $R \gg S$, $\langle E_R \rangle \gg \langle E_S \rangle$ et $\langle E_R \rangle \approx E_0$

$$\text{D'où } T_R^*(E_0 - \langle E_S \rangle) \approx T_R^*(E_0) - \frac{\partial T_R^*}{\partial E_0} \langle E_S \rangle$$

et $C_{V,R} = \frac{\partial E_0}{\partial T_R}$, capacité calorifique de R .

$$\text{d'où } T_R^*(E_0 - \langle E_S \rangle) = T_R^*(E_0) - \frac{\langle E_S \rangle}{C_{V,R}} = T \left(1 - \frac{\langle E_S \rangle}{C_{V,R} T} \right)$$

R est un thermostat pour S si sa température ne dépend pas de $\langle E_S \rangle$,
c'est à dire si $C_{V,R} T \gg \langle E_S \rangle$

$$\text{Alors } T_R^*(E_0 - \langle E_S \rangle) = T = T_S^*(\langle E_S \rangle)$$

et R impose sa température T à S

et comme T_S^* est fonction de $\langle E_S \rangle$, imposer T revient à imposer $\langle E_S \rangle$

$\Rightarrow E_S$ est une variable interne libre de fluctuer mais sa valeur moyenne $\langle E_S \rangle$ est imposée par l'extérieur.

II - Distribution de Boltzmann

• Question: quelle est la proba des états de S?

• Supposons S dans un état d'énergie E_l

$$\begin{array}{ll} \text{Multiplié dans S} & \Omega_S = 1 \\ - R & \Omega_R(E_0 - E_l) \\ S+R & \Omega_l = \Omega_S \cdot \Omega_R = \Omega_R(E_0 - E_l) \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{et } P_l &= \left(\frac{\text{Proba de trouver S dans le état l}}{\Omega_{\text{tot}}} \right) = \frac{\Omega_l}{\Omega_{\text{tot}}} \quad \text{Nbr de états accessibles à S+R à l'énergie } E_0 \\ &= \frac{\Omega_R(E_0 - E_l)}{\Omega_{\text{tot}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et } S_R^* &= k_B \ln \Omega_R(E_0 - E_l) \\ \text{et } P_l &= \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}} e^{\frac{1}{k_B} S_R^*(E_0 - E_l)} \end{aligned}$$

$$\text{et } S_R^*(E_0 - E_l) \cong S_R^*(E_0) - E_l \frac{\partial S_R^*}{\partial E_0} + \frac{1}{2} E_l^2 \frac{\partial^2 S_R^*}{\partial E_0^2}$$

$$\text{et } \frac{\partial^2 S_R^*}{\partial E_0^2} = \frac{\partial}{\partial E_0} \left(\frac{\partial S_R^*}{\partial E_0} \right) = \frac{\partial}{\partial E_0} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E_0} = -\frac{1}{C_V T^2}$$

$$\text{D'où: } S_R^*(E_0 - E_l) = S_R^*(E_0) - \frac{E_l}{T} \left(1 + \frac{E_l}{2C_V T} \right)$$

négligeable par diff. différentielle

$$\text{et } P_l = \frac{e^{\frac{1}{k_B} S_R^*(E_0)}}{\underbrace{\Omega_{\text{tot}}}_{C = \Omega_{\text{tot}}}} e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$$

$$\begin{aligned} \text{et } \sum_l P_l &= 1 = \sum_l C e^{-\frac{E_l}{k_B T}} \\ 1 &= C \sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}} \end{aligned}$$

$$C = \frac{1}{\sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}} = \frac{1}{Z(T)} \quad \text{fonction de Partition} \quad \text{et} \quad P_l = \frac{e^{-\frac{E_l}{k_B T}}}{Z(T)}$$

$$P_l = \frac{e^{-\frac{E_l}{k_B T}}}{Z(T)}$$

Distribution de Boltzmann

P_l décroît exponentiellement avec E_l

$\Rightarrow$ Seuls les états / $E_l \leq k_B T$ ont une proba non négligeable

$\Rightarrow k_B T$ fixe l'ordre de grandeur de l'énergie thermique fournie par le thermostat

Ordre de grandeur: $k_B T \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$ et on définit $\beta = \frac{1}{k_B T}$

III - Fonction de partition

$$Z(T) = \sum_{\text{tous les états du système}} e^{-\frac{E_l}{k_B T}} = \sum_{\text{tous les niveaux } E \text{ de } \Omega(E)} \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \rightarrow \int dE g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

approximation continue.

1 / Energie Moyenne

$$\langle E \rangle = \sum_l P_l E_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

2 / Energie libre

En thermos

$$F = U - TS$$

$\hookrightarrow = \langle E \rangle$

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l$$

(...) A' démontre

$$F = -k_B T \ln Z \text{ et } S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

Remarque: Loi de Boltzmann par la théorie de l'information

On maximise S avec les contraintes $\sum_i P_i = 1$ et $\sum_i P_i E_i = \langle E \rangle$

$$\text{On pose } F = - \sum_i P_i \ln P_i = \alpha \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i P_i E_i - \langle E \rangle \right)$$

$$\text{et } \frac{\partial F}{\partial P_i} = -(\ln P_i + 1) - \alpha - \beta E_i = 0$$

$$\text{d'où } P_i = \frac{e^{-1-\alpha-\beta E_i}}{e^{-1-\alpha-\beta E_i}} \quad , \quad \text{on a } P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)}$$

Montrons que $\beta = \frac{1}{kT}$: Pour ça on calcule S , on utilise $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$

IV- Fonction de partition à une particule ou Fonction de partition des états individuels

1/ Fonction de partition à 1 spin

⊕ Soit 1 spin pouvant être dans 2 états individuels $\uparrow$ et $\downarrow$ d'énergie $-\mu B$ ou $+\mu B$ sous un champ appliqué.

$$\text{et } Z_1 = \sum_{\text{tous les états individuels } \lambda} e^{-\beta E_\lambda} = e^{-\beta(-\mu B)} + e^{-\beta(+\mu B)} = 2 \cosh \beta \mu B$$

et on en déduit l'énergie moyenne du spin

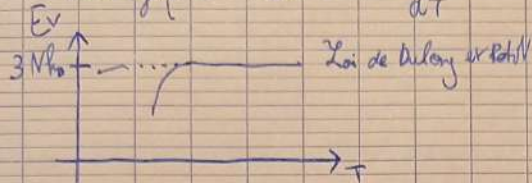
$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = - \mu B \tanh(\beta \mu B) \quad \text{et } \langle E \rangle = - \langle m \rangle B$$

$$\text{d'où } \langle m \rangle = \mu \tanh \beta \mu B.$$

2/ Oscillateur harmonique quantique

Dans un cristal, les atomes vibrent autour de leur position

d'équilibre. D'où une énergie de vibration E_{vib} et une capacité calorifique $C_v = \frac{dE_{vib}}{dT}$



Modèle d'Einstein (1907). On modélise les atomes par des oscillateurs harmoniques quantiques; indépendants et de même fréquence ω .

Les niveaux d'énergies sont $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$, $n \geq 0$ non dégen

$$\text{et } z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)}$$

$$= e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega n} = e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}$$

$$\text{et } \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1 = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (1 - e^{-\beta \hbar\omega})$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta \hbar\omega}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}$$

et on a aussi $\langle E \rangle = \hbar\omega \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2}\right)$, par identification, $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega} - 1} \quad \text{Distribution de Bose-Einstein.}$$

$$C_v = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \dots = k_B \frac{(\beta \hbar\omega)^2 e^{\beta \hbar\omega}}{(e^{\beta \hbar\omega} - 1)^2}$$

$T \rightarrow +\infty$, $\beta \rightarrow 0$, $C_v \rightarrow k_B$, donc $C_v \rightarrow 3Nk_B$ par Noselléans 3D
 $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow +\infty$, $C_v \rightarrow 0$

V - Fonction de Partition à N particules

On considère N particules identiques, indépendantes, pouvant être dans des états individuels (λ)



ou N oscillateurs, chacun dans un niveau d'énergie ϵ_i

1/ Particules discernables

Un μ état est la donnée de l'état individuel de chaque particule du système

$$\text{et } (l) = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N)$$

$$\text{et } E_l = E_{\lambda_1} + E_{\lambda_2} + E_{\lambda_3} + \dots + E_{\lambda_N}$$

$$\begin{aligned} \text{et } Z_N^{\text{dis}} &= \sum_{(l)} e^{-\beta E_l} = \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \dots \sum_{\lambda_N} e^{-\beta(E_{\lambda_1} + E_{\lambda_2} + \dots + E_{\lambda_N})} \\ &= \left(\sum_{\lambda_1} e^{-\beta E_{\lambda_1}} \right) \left(\sum_{\lambda_2} e^{-\beta E_{\lambda_2}} \right) \dots \left(\sum_{\lambda_N} e^{-\beta E_{\lambda_N}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{d'où } Z_N^{\text{dis}} = (z_1)^N$$

$$\text{et } F = -kT \ln Z_N^{\text{dis}} = -NkT \ln z_1 = N f_1 \quad \text{Energie libre par particule}$$

Soit $m_\lambda^{(l)}$ nombre de particules dans l'état individuel λ dans le μ état (l) . $E_l = \sum_{\lambda} m_\lambda^{(l)} E_\lambda$ et $\langle E \rangle = \sum_{\lambda} \langle m_\lambda \rangle E_\lambda$
 $\langle m_\lambda \rangle$: nbre moyen de particules dans l'état λ

$$\text{ou } \langle E \rangle = N \langle \epsilon \rangle = N \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \frac{e^{-\beta \epsilon_{\lambda}}}{z_1}, \text{ d'où } \langle m_\lambda \rangle = \frac{N}{z_1} e^{-\beta \epsilon_{\lambda}}$$

2/ Particules indiscernables

Un état est la donnée du nombre de particules dans chaque état individuel

Exemple. Soient 2 particules indiscernables pouvant être dans 2 états individuels, 0 et 1 d'énergie E_0 et E_1

Si Bosons, 3 états possibles (2 particules dans l'état 0, 2 E_0
1, 2 E_1
1 part en 0 et 1 et 1, $E_0 + E_1$)

$$\text{et } Z_2^{\text{Boson}} = e^{-2\beta E_0} + e^{-\beta(E_0+E_1)} + e^{-2\beta E_1} \\ \neq (Z_1)^2 = (e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1})^2$$

et si fermions : 1 seul état possible et $Z_2^{\text{fermion}} = e^{-\beta(E_0+E_1)}$

$\Rightarrow Z_0^{\text{Ind.}}$ dépend de la nature des particules et on ne factorise pas à partir de Z_1

↑
N part dans les états

$$\text{Or } Z_N^{\text{Ind.}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_N} f(n_1, n_2, \dots, n_N) e^{-\beta \sum_i E_{n_i}}$$

$$\text{Si Bosons, } f(n_1, n_2, \dots) = \frac{n_1! n_2! \dots}{N!} \quad \text{avec } N = \sum_i n_i \\ = \frac{1}{\left(\text{Nbre de permutations par les part dans les états} \right)}$$

$$\text{Si Fermion, } f(n_1, n_2, \dots) = 0 \quad \text{si au moins un des } n_i \text{ est différent de 0 ou 1} \\ = \frac{1}{N!} \quad \text{sinon}$$

À haute température, le nombre de états individuels accessibles par fluctuations thermiques est très grand devant N et Z_N est donné par des termes où $n_i = 0$ ou 1 , ou de façon équivalente, $\langle n_i \rangle \ll 1$

Alors $f(n_1, \dots) = \frac{1}{N!}$ pour les Bosons et les Fermions

$$\text{et } Z_N^{\text{indis}} \approx \frac{1}{N!} \sum_{n_1} \dots \sum_N e^{-\beta \sum_j E_{n_j}} \\ = Z_N^{\text{os}} = (z_1)^N$$

$$\text{d'où } Z_N^{\text{indis}} \approx \frac{1}{N!} (z_1)^N$$

Approximation de Maxwell-Boltzmann
(valable à haute température)

$$\text{et alors } F = -kT \ln Z_N^{\text{indis}} = -kT \{ N \ln z_1 - N \ln N + N \} \\ = -NkT \left(\ln \left(\frac{z_1}{N} \right) + 1 \right)$$

F est extensive, par ex pour le gaz parfait.

$$z_1 = \frac{V}{(\lambda_D)^3}$$

$\lambda_D =$ longueur de Broglie

$$\text{et } \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{N!} z_1^N \right) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1 = N \langle \epsilon \rangle$$

$$\text{et comme par discrét, } \langle n_i \rangle = \frac{N}{z_1} e^{-\beta E_i}$$

3/ Exemple du Gaz Parfait

- Soit un gaz de N particules identiques, indépendantes et contenues dans une enceinte cubique de volume $V = L^3$
- L est macroscopique et on peut faire une approximation continue des niveaux d'énergie

a) Z_1

$$Z_1 = \int_0^{\infty} dE \rho(E) e^{-\beta E} \quad \text{En TD, on a vu que } \rho(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \quad \text{on pose } \rho(E) = C E^{1/2}$$

$$Z_1 = C \int_0^{\infty} E^{1/2} e^{-\beta E} dE = \frac{C}{\beta^{3/2}} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{C}{\beta^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$= V \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{et on a } \lambda_D = \frac{h}{\sqrt{2m\pi kT}}$$

et $n_D = \frac{1}{\lambda_D^3}$, densité quantique d'où $Z_1 = V n_D$

b) Z_N

L'approximation de Maxwell-Boltzmann est applicable si

$$\langle n_\lambda \rangle \ll 1$$

↑
nbe moyen de particules dans l'état microscopique λ

or $\langle n_\lambda \rangle = \frac{N}{Z_1} \frac{e^{-\beta E_\lambda}}{C} \ll 1$ donc une condition suffisante est $\frac{N}{Z_1} \ll 1$

d'où $N \ll V n_D$ et $n = \frac{N}{V} \ll n_D$ obs.

L'approximation de Maxwell-Boltzmann est valide si $n \ll n_D$, c-à-d si l'approximation classique est valide aussi. Pour l'air au CNTP, on avait calculé

$$n = \frac{1}{(39.16)^3} \ll n_D = \frac{1}{(0.033)^3}$$

Dans ce cas $Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$

c/ Grandeurs thermodynamiques

$$F = -kT \ln Z_N = -kT \{ N \ln z_1 - N \ln N + N \} = -NkT \left\{ \ln \frac{31}{N} + 1 \right\}$$

$$F = -NkT \left\{ \ln \frac{m_0}{n} + 1 \right\}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(V n_q) \quad \text{et } n_q = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\text{d'où } \langle E \rangle = -N \times \left(\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \right) = -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \quad , \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT.$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \dots = Nk \left[\ln \frac{m_0}{n} + \frac{5}{2} \right] \quad \text{Formule de Sackur-Tetrode.}$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = NkT \frac{\partial}{\partial V} \ln \frac{V}{N} = \frac{NkT}{V}$$

$$p = \frac{\partial F}{\partial n} = \dots = kT \ln \frac{n}{m_0}$$

4/ Système à plusieurs degrés de liberté indépendants

exemple 1:



Un solide paramagnétique avec vibrations.

Un état individuel $\lambda = (\underbrace{s}_{\text{spin}}, \underbrace{n_x, n_y, n_z}_{\text{niveaux d'énergie}})$

Si les degrés de liberté sont indépendants, $E_\lambda = E_s + E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}$

$$\text{et } z_1 = \sum_s \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\beta(E_s + \dots)} = \left(\sum_s e^{-\beta E_s} \right) \left(\sum_n e^{-\beta E_n} \right)^3$$

$\Rightarrow$ les fonctions de partition de degrés de liberté indépendants se factorisent.

$\Rightarrow$ permet de considérer des fonctions de partitions partielles.

exemple 2: Gaz parfait avec 2 types d'atomes A et B

$$N = N_A + N_B$$

Un p'état est $(l) = \underbrace{\left(\begin{array}{l} \text{Répartition des} \\ \text{particules A} \\ \text{parmi leurs} \\ \text{états individuels} \end{array} \right)}_{\text{p'état du gaz de A}} \text{ et } \underbrace{\left(\begin{array}{l} \text{même chose} \\ \text{pour B} \end{array} \right)}_{\text{p'état du gaz de B}}$

$$\text{et } Z = \sum_{\substack{\text{états} \\ (l_A) \text{ de A}}} \sum_{\substack{\text{états} \\ (l_B) \text{ de B}}} e^{-\beta(E_{l_A} + E_{l_B})}$$

si Maxwell-Boltzmann s'applique, $Z = \frac{(Z_A)^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{(Z_B)^{N_B}}{N_B!}$

et $F = -kT \ln Z = F_A + F_B$ $P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_A + P_B$

VI - Approximation Classique

Un p.-état est la donnée de la position et impulsion (ou vitesse) de toutes les particules $(l) = \{ \vec{r}_i, \vec{p}_i \}_{i=1, \dots, N}$

et la statistique est caractérisée par la densité de probabilité $\rho(\{ \vec{r}_i, \vec{p}_i \})$ tq

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \dots) \underbrace{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots}_{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N} \underbrace{d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots}_{d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N}$$

est la proba de trouver le système dans le volume $d^N \vec{r} d^N \vec{p}$ de l'espace des phases autour de $\{ \vec{r}_1, \dots, \vec{p}_1, \dots \}$

1) Z classique

Le même raisonnement s'applique au classique et $\rho(\{ \vec{r}_i, \vec{p}_i \}) = \frac{e^{-\beta E(\{ \vec{r}_i, \vec{p}_i \})}}{A}$

$$\text{et } A = \int d^N \vec{r} d^N \vec{p} e^{-\beta E(\{ \vec{r}_i, \vec{p}_i \})}$$

A est l'équivalent de la fonction de partition mais a la dimension
 $[\text{longueur} \times \text{Impulsion}]^{3N}$ c'est $[\text{Action}]^{3N}$

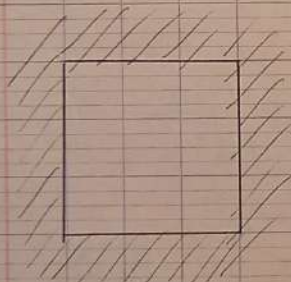
On verra dans l'exemple du gaz parfait que, pour avoir correspondance entre Classique et Quantique, c'est $\lim_{h \rightarrow 0} Z_q = Z_{\text{classique}}$, on pose $Z_{cl} = \frac{A}{h^{3N}}$

Les autres résultats sont valables, par ex, $\langle E \rangle = -\frac{1}{\beta} \ln A_1$

$$\text{et } F = -kT \ln Z_{\text{clay}}$$

et Maxwell-Boltzmann s'applique forcément en Classique car la proba d'avoir 2 particules exactement dans le m endroit est nul.

2/ Gaz parfait Classique



On modélise l'enceinte par une énergie potentielle

$$U(\vec{r}) \begin{cases} 0 & \text{dans l'enceinte} \\ \infty & \text{en dehors.} \end{cases}$$

et pour une particule, $\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}) = U(\vec{r}) + \frac{p^2}{2m}$

$$\text{et } A_1 = \int d\vec{r} d\vec{p} e^{-\beta(U(\vec{r}) + \frac{p^2}{2m})} = \int d\vec{r} e^{-\beta U(\vec{r})} \int d\vec{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

$$\text{d'où } A_1 = V \int dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} = V \left[\int_0^\infty dp e^{-\frac{p^2}{2m}} \right]^3$$

$$A_1 = V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \text{ et on a trouvé par une approche quantique } Z_1^q = V \cdot \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\text{d'où on peut poser } Z_1^{\text{clay}} = \frac{A_1}{h^3} = Z_1^q$$

3/ Théorème d'Equirépartition.

Supposons qu'une coordonnée, par ex p_i^* , est indépendante des autres et quadratique.

$$H(\vec{r}_1, \dots, \vec{p}_1) = \alpha (p_i^*)^2 + f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{p}_1, \vec{p}_2)$$

On calcule l'énergie moyenne associée à p_i^* ,

$$\langle \alpha (p_i^*)^2 \rangle = \frac{\int d\vec{r} d\vec{p} \alpha (p_i^*)^2 e^{-\beta(\alpha (p_i^*)^2 + f(\dots))}}{\int d\vec{r} d\vec{p} e^{-\beta(\alpha (p_i^*)^2 + f(\dots))}} = \frac{\int dp_i^* \alpha (p_i^*)^2 e^{-\beta \alpha (p_i^*)^2}}{\int dp_i^* e^{-\beta \alpha (p_i^*)^2}} \dots$$

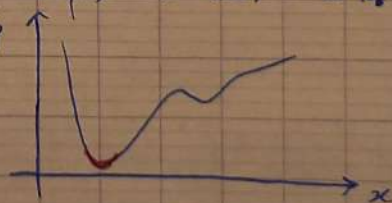
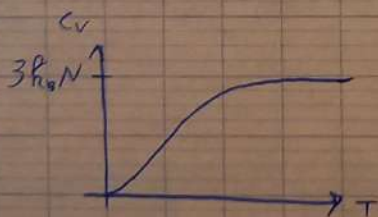
$$\text{et } \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{-ap^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{et } \int_{-\infty}^{+\infty} dp p^2 e^{-ap^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

$$\text{et } \langle \alpha (p_i^*)^2 \rangle = \alpha \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3 \alpha^3}} \times \sqrt{\frac{\beta \alpha}{\pi}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2} !$$

|| Dans une approximation classique, la valeur moyenne de toute énergie quadratique est indépendante est $\frac{k_B T}{2}$

• Application: Particule libre $E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$
3 degrés de liberté quadratiques $\rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

Oscillateur harmonique: $E = \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2) + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$
 $\rightarrow$ 6 ddl quadratiques $\rightarrow \langle E \rangle = 3 k_B T$



Proche d'un état d'équilibre, l'énergie potentielle quadratique est le théorème simple.

$\Rightarrow$ le théorème d'équirépartition s'applique aux fluctuations autour de l'état d'éq.

exemple: miroir suspendu (Kappeler 1931)

4/ Retour sur le gaz parfait classique



L'énergie d'un atome s'écrit
 $E(\vec{r}, \vec{v}) = \underbrace{U(\vec{r})}_{\text{Odet} \propto \text{adh.}} + \frac{1}{2} m v^2$

$$\text{et } A_1 = \iint d\vec{r} d\vec{v} e^{-\beta[U(\vec{r}) + \frac{1}{2} m v^2]} = V \cdot \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dv e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} \right]^3 = V \cdot \left[\frac{2\pi}{m\beta} \right]^{3/2}$$

Proba de trouver une particule en $\vec{r}$ à $d\vec{r}$ près avec une vitesse $\vec{v}$ à $d\vec{v}$ près :

$$dP = \frac{e^{-\frac{\beta}{2} m v^2}}{V \cdot \left[\frac{2\pi}{m\beta} \right]^{3/2}} d\vec{r} d\vec{v} = \frac{1}{V} d\vec{r} \cdot \underbrace{\frac{e^{-\frac{\beta}{2} m v^2}}{\left[\frac{2\pi}{m\beta} \right]^{3/2}}}_{\text{Densité de proba de vitesse}} dv$$

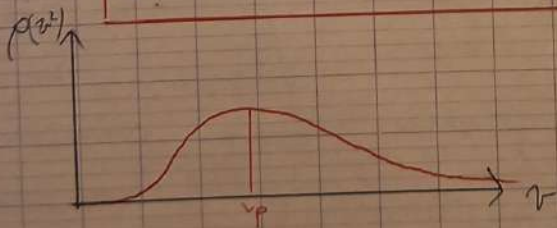
Quelle est la probabilité qu'une particule ait une vitesse de norme v à dv près



Les états v à dv près sont dans une coquille $\vec{v}$ et d'épaisseur dv
 et $dP = \int_{\text{coquille}} p(\vec{v}) d\vec{v} = 4\pi v^2 dv \cdot \frac{e^{-\frac{\beta}{2} m v^2}}{\left[\frac{2\pi}{m\beta} \right]^{3/2}} \text{ car } p(\vec{v}) = p(v)$

$$\text{et } p(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2kT}}$$

Loi de Maxwell (1860)



• Propriétés : Vitesse la plus probable v_p ($p'(v_p) = 0$)

$$2v_p - v^2 \frac{m v}{kT}, \quad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Vitesse moyenne: $\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v p(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

Vitesse quadratique moyenne: $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$

Application au gaz de la piele, $\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2.738 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{28 \cdot 10^{-3} \cdot 1.6 \cdot 10^{-27}}} = 450 \text{ m.s}^{-1}$

$p(\vec{v}) = p(v_x, v_y, v_z) = p(v_x) p(v_y) p(v_z) = p(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) p(0) p(0)$

Si on définit $f(v) = p(\sqrt{v})$

$f(v) f(v_x^2 + v_y^2) = f(v_x^2) f(v_y^2)$, f est exponentiel $\rightarrow$ équilibre OK.

VII - Limite thermodynamique

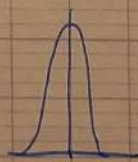
1/ Equivalence entre ensembles

Soit S un système à $T = \text{cte}$ avec une approximation continue sur les niveaux d'énergies.

Prober que le système ait une énergie entre E et $E + dE$

$dP(E) = \underbrace{p(E)}_{\text{densité d'états}} dE \frac{e^{-\beta E}}{Z}$

$p(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z}$ est une gaussienne.



centrée sur la plus probable $\bar{E}$, égale à sa valeur moyenne $\langle E \rangle$

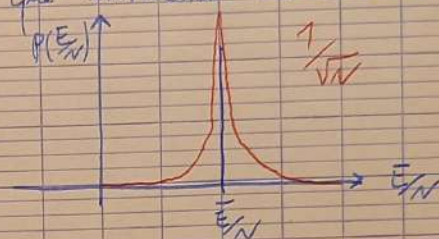
$\bar{E}$ telle que $\frac{d}{dE} p(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z} = 0$

On a de façon équivalente $\frac{d}{dE} \ln \left(p(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z} \right) = 0$
 ou $\ln \left(p(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z} \right) = \ln p(E) - \beta E - \ln Z = \frac{1}{k_B} S^*(E)$

$$\text{et } \frac{d}{dE} \ln \left(p(E) e^{\frac{-\beta E}{2}} \right) = \frac{1}{k_B} \frac{dS^*}{dE} - \frac{1}{k_B T} = 0 \Rightarrow T^*(\tilde{E}) = T$$

$\tilde{E}$ est telle que, si S était microscopique, alors sa température microcanonique serait égale à T .

Conséquence : Supposons que initialement S est isolé à $\tilde{E}$



On met S en contact avec un réservoir de température $T \equiv T^*(\tilde{E})$.
Que se passe-t-il ?

Réponse: Pas grand chose ! $\tilde{E}$ se met à fluctuer mais autour de la même valeur $\tilde{E}$ et quand $N \rightarrow +\infty$, les fluctuations deviennent négligeables.
 $\Rightarrow$ C'est la limite Thermodynamique.

On montre que $S^*(\tilde{E}) = S$

$p(E) e^{-\beta E}$ est une gaussienne si $N \rightarrow \infty$

$$\text{donc } p(E) e^{-\beta E} \approx p(\tilde{E}) e^{-\beta \tilde{E}} e^{-\frac{(E-\tilde{E})^2}{2\Delta E^2}} \quad \text{et } \Delta E \sim \sqrt{N}$$

$$\text{et } Z = \int dE p(E) e^{-\beta E} = p(\tilde{E}) e^{-\beta \tilde{E}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(E-\tilde{E})^2}{2\Delta E^2}} dE$$

$$\text{d'où } Z = p(\tilde{E}) e^{-\beta \tilde{E}} \sqrt{2\pi\Delta E^2} \quad \text{et } F = -k_B T \ln Z = -TS^*(\tilde{E}) + \tilde{E} - k_B T \ln \sqrt{2\pi\Delta E^2}$$

$$\text{donc } F = -TS^*(\tilde{E}) + \tilde{E} \quad \text{on a aussi } F = \langle E \rangle - TS \quad \text{donc } S^*(\tilde{E}) = S$$

2/ F comme potentiel thermodynamique

En thermo, l'équilibre d'un système à $N, V, T = \text{cte}$ correspond à un minimum de F .

Peut-on le remonter?

À l'équilibre, $S_{S+R}^* = k_B \ln \Omega_{S+R}$

Un μ -état pour $S+R$ est un couple, l'état de S et L , l'état de R d'énergie $E_0 - E_L \neq$ de l'états de R à l'énergie $E_0 - E_L$.

On peut écrire $\Omega_{S+R} = \sum_L \Omega_R(E_0 - E_L) = \sum_L e^{\frac{1}{k_B} S_R^*(E_0 - E_L)}$

$$\begin{aligned} &= \sum_L e^{\frac{1}{k_B} [S_R^*(E_0) - E_L \frac{\partial S_R}{\partial E_0}]} \\ &= e^{\frac{1}{k_B} S_R^*(E_0)} Z \end{aligned}$$

$$\Omega_{S+R} = \Omega_R(E_0) \cdot Z$$

et $S_{S+R}^* = k_B \ln \Omega_{S+R} = S_R^*(E_0) + k_B \ln Z$

donc $S_{S+R}^* = S_R^*(E_0) - \frac{F}{T}$

$S_{\text{max}} \rightarrow F_{\text{min}}$

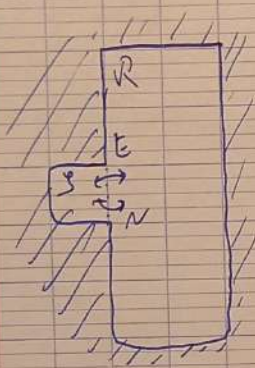
$S_R^*(E_0)$ et T constants.

Chapitre VI - Autres ensembles statistiques

I/ Ensemble Grand Canonique :

Systèmes à T et μ constants

1/ Facteur de Gibbs



S en contact thermique et diffusif avec R
beaucoup plus grand que S .

$$S + R \text{ est isolé} \Rightarrow \begin{cases} E_0 = E_S + E_R = \text{cte et } E_S \ll E_R \approx E_0 \\ N_0 = N_S + N_R = \text{cte et } N_S \ll N_R \approx N_0 \end{cases}$$

On suppose que S est dans un état l , d'énergie E_l avec N_l particules

$$P_l = \frac{\Omega_R(E_0 - E_l, N_0 - N_l)}{\Omega_{S+R}} \quad \begin{matrix} \leftarrow \text{Nombre de j'états dans R correspondant à S dans (l)} \\ \leftarrow \text{Nombre total de j'états S+R} \end{matrix}$$

$$\text{d'où } P_l = \frac{e^{\frac{1}{T_0} S_R^*(E_0 - E_l, N_0 - N_l)}}{\Omega_{S+R}}$$

$$\text{et } S_R^*(E_0 - E_l, N_0 - N_l) \approx S_R^*(E_0, N_0) - E_l \frac{\partial S_R^*}{\partial E_0} - N_l \frac{\partial S_R^*}{\partial N_0} = \frac{E_l}{T_0} - \frac{\mu N_l}{T_0} = \frac{E_l - \mu N_l}{T_0}$$

$$\text{d'où } P_l = \frac{e^{\frac{1}{T_0} S_R^*(E_0, N_0)}}{\Omega_{S+R}} e^{\frac{1}{T_0} [E_l - \mu N_l]}$$

$$\text{et } \sum_l P_l = 1 \quad \text{d'où} \quad P_l = \frac{e^{-\beta [E_l - \mu N_l]}}{\Xi}$$

$$\text{avec } \Xi = \sum_{\text{tous les états}} e^{-\beta [E_l - \mu N_l]}$$

Grande fonction de partition

Exemples

1) Adsorption sur une surface



Des atomes de gaz peuvent se fixer sur une surface

2) Volume virtuel dans un gaz



Volume isolé par la pensée dans un gaz

2 / Grande fonction de Partition

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0 \rightarrow \infty} \sum_{\substack{\text{tous les états} \\ \text{des } N \text{ particules}}} e^{-\beta(E_N - \mu N)}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \underbrace{\sum_{(E_N)} e^{-\beta E_N}}_{Z_N(T)}$$

d'où $\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N(T)$

Exemple : Atome d'Hydrogène avec une orbitale (1s) d'énergie ϵ_s à T et μ fixés.

2 États : $1e^-$ ($\uparrow, \downarrow$) et $Z_1 = 2e^{-\beta \epsilon_s}$
 1 état : $2e^-$ ($\uparrow\downarrow$) et $Z_2 = e^{-2\beta \epsilon_s}$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \Xi &= 1 + e^{\beta \mu} \cdot 2e^{-\beta \epsilon_s} + e^{2\beta \mu} \cdot e^{-2\beta \epsilon_s} \\ &= 1 + 2e^{\beta(\mu - \epsilon_s)} + e^{2\beta(\mu - \epsilon_s)} \end{aligned}$$

$$\Xi = (1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_s)})^2$$

Grand Potentiel $\mathcal{J} = -k T \ln \Xi$

Fermi: $\Xi_f = 1 + \exp(-\beta(\epsilon_f - \mu))$ Boson: $\Xi_b = \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\epsilon_b - \mu))}$

• Nombre moyen de particules $\langle N \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = - \frac{\partial J}{\partial \mu} \Big|_{T, V}$

$$\Xi = \sum_{\text{tous états}} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$$

• Energie moyenne : $\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \mu \langle N \rangle$

• Entropie Grand Canonique

$$S^{gc} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = \dots = \frac{-J + \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T}$$

et $J = \langle E \rangle - TS^{gc} - \mu \langle N \rangle$
 et on vérifie aussi que $S^{gc} = \frac{\partial J}{\partial T} \Big|_{\mu, V}$

• Pression $p^{gc} = - \frac{\partial J}{\partial V} \Big|_{T, \mu}$

Pour un système monophasé, on a $J = -p^{gc} V$
 car $J(T, \mu, V)$ est extensif

donc si on fait 2 copies d'un système de volume V_0 , on a
 $J(T, \mu, 2V_0) = 2J(T, \mu, V_0)$

En dérivant par rapport à α , on a $V_0 \frac{\partial J}{\partial V} = J$

d'où $J = -p^{gc} V$

3/ Systèmes de particules indistinguables

• Un état correspond à la donnée du nombre de particules dans chacun des états individuels du système

i.e.

N_0	particules dans le fondamental (d'énergie ϵ_0)
N_1	le 1 ^{er} état excité (..... ϵ_1)
N_2	 2 nd ϵ_2

L'énergie est $\sum N_i E_i$ et le nombre de particule $\sum N_i$

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N_0=0} \sum_{N_1=0} \sum_{N_2=0} \dots e^{-\beta [N_0 E_0 + N_1 E_1 + \dots - \mu (N_0 + N_1 + \dots)]} \\ &= \sum_{N_0=0} e^{-\beta N_0 (E_0 - \mu)} \sum_{N_1=0} e^{-\beta N_1 (E_1 - \mu)} \dots \end{aligned}$$

La grande fonction de partition d'un système de particules indistinguables se factorise en le produit des Grandes fonctions de partition des états individuels.

4/ Limite thermodynamique

Quelle est la probabilité que $\mathcal{S}$ ait un nombre N donné de particules ?

$$P(N) = \sum_{\substack{\text{tous} \\ \text{états à } N \\ \text{particules}}} P_{\text{état}} = \sum_{(N)} \frac{e^{-\beta (E_N - \mu N)}}{\Xi} = \frac{e^{\beta \mu N} Z_N}{\Xi}$$

$$\begin{aligned} \ln P(N) &= -\ln \Xi + \beta \mu N + \ln Z_N \\ &= \beta J(T, V, \mu) + \beta \mu N - \beta F(T, \mu, N) \end{aligned}$$

Si $N \rightarrow \infty$, $P(N)$ est une gaussienne centrée sur $\bar{N}$ telle que $\bar{N} = \langle N \rangle$ et $\frac{\partial}{\partial N} \ln P(N) = 0$

ou $\frac{\partial F}{\partial N} = \mu(T, V, \bar{N})$ potentiel classique canonique à $\bar{N}$ particules
 Donc $\bar{N}$ est tel que $\mu(T, V, \bar{N}) = \mu$

$\bar{N} = \langle N \rangle$ s'adapte pour que le potentiel chimique canonique soit égal à μ .
 Les fluctuations de N tendent vers zéro, donc

Dans la limite thermo, $\left(\begin{array}{c} \text{Système Grand} \\ \text{à } T, V, \bar{N} / \\ \mu = \mu \end{array} \right)$ est équivalent à $\left(\begin{array}{c} \text{Système Grand} \\ \text{Canonique à} \\ T, V, \mu \end{array} \right)$

Chapitre VII - Gaz Parfaits Quantiques

- On considère un gaz de particules identiques.
Sans interactions, sans structure interne, à des températures trop basses pour appliquer l'approximation de la mécanique classique.
 $\Rightarrow$ On doit distinguer Fermions + Bosons.

I / Gaz Parfaits de Fermions

1) Qu'est-ce qu'un fermion ?

- Particule de spin demi entier en unité $\hbar$
- Exemples : des particules "composées" formées d'un nombre impair de fermions = les protons, les neutrons (3 quarks), ^3He ($2p + 1n + 2e^-$), ^{13}C ($6p + 7n + 6e^-$)...
des particules élémentaires (e^- , quarks, neutrinos).

Principe d'exclusion de Pauli

Deux Fermions de même nature ne peuvent occuper le même état quantique, défini par une fonction d'onde ET un spin.

2) Grande Fonction de Partition

- Expérimentalement, on a souvent des systèmes à T, V, N Csts.
Mais on ne sait pas factoriser Z_N^{indis}

Astuce: On considère le système en Grand Canonique à T, V, μ Csts où Z_N^{indis} se factorise et on invoque ensuite la limite thermo. pour dire que lorsque $N \rightarrow \infty$, les 2 ensembles sont équivalents non fixe μ /
 $\langle N \rangle(T, \mu) = N$.

$$2S = 2\ell + 1$$

On considère un gaz de Fermions à T, μ fixés

On modélise l'enceinte par des conditions périodiques

$$\text{et } \varphi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{avec } \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \quad \text{avec } \vec{n} \in \mathbb{Z}^3$$

$\Rightarrow$ Un état individuel correspond à la donnée d'un vecteur d'onde $\vec{k}$ et d'un spin σ

$$\lambda = \{\vec{k}, \sigma\}$$

et $\Xi = \prod_{\lambda} \xi_{\lambda}$ la grande fonction de partition de l'état individuel λ

et $\langle N \rangle = \sum_{\lambda} \langle n_{\lambda} \rangle$ le nombre moyen de particules dans l'état λ

$$\text{et } \langle n_{\lambda} \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_{\lambda}$$

3) Statistique de Fermi-Dirac

On considère un état individuel λ , d'énergie $E_{\lambda} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

On a soit 0 soit 1 particule à cause du principe d'exclusion de Pauli

$$\xi_{\lambda} = 1 + e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu)}$$

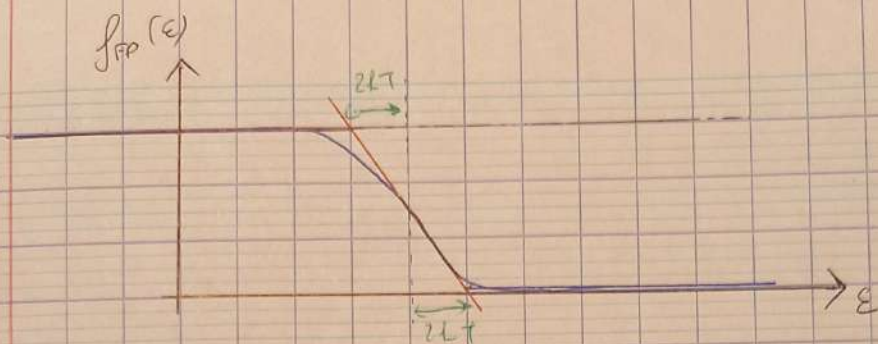
$$\text{et } \langle n_{\lambda} \rangle = kT \frac{\beta e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu)}}$$

$$\langle n_{\lambda} \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta(E_{\lambda} - \mu)}}$$

Statistique de Fermi-Dirac : $f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} + 1}$

(1926)

Nombre moyen de Fermions dans un état E .



→ A la basse Température, seuls les états $\epsilon < \mu$ sont occupés

→ Quand T augmente, par activation thermique, des fractions d'énergie $\approx \mu - kT$ vont peupler les états d'énergie $\approx \mu + kT$.

4/ Electrons dans les métaux

Modèle de Drude - Sommerfeld (1928)

Les électrons forment un gaz parfait dans le volume V du métal

On doit utiliser la mécanique quantique car la longueur d'onde de De Broglie

$$\lambda_0 \approx 4 \text{ nm} \quad (\text{cf Chap 1})$$

est grande devant la distance moyenne entre e^- $\lambda \approx 0,3 \text{ nm}$.

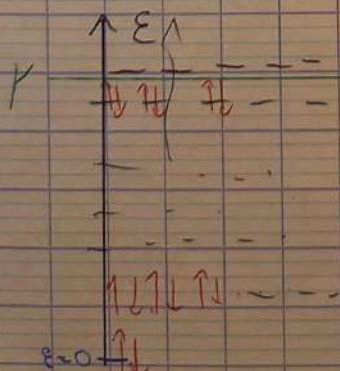
On montrera a posteriori que $kT \ll \mu$. On suppose $T=0$



tous les états / $\epsilon < \mu$ sont occupés

$\epsilon > \mu$ sont vides

Notion de Remplissage



Pour les électrons,
$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$
 avec $\vec{n} \in \mathbb{Z}^3$

On a N électrons

12 états avec $\vec{n} (\pm 1, \pm 1, 0)$

$$26 = 24 + 2$$

Si on a N_e à placer. On commence par le fondamental et on remonte les énergies

Alors $N = 2 \times \left(\text{Nombre d'états } \varepsilon \leq \varepsilon_F \right)$ (équivalent à résoudre $\lfloor N \rfloor = N$)

Traditionnellement, on note $\mu = \varepsilon_F$, niveau de Fermi

En approximation continue,

$$N = 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \quad \rho = \text{densité d'états du gaz parfait}$$

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\sqrt{12}}{2\pi^2 \hbar^3 A} m^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

d'où $N = \frac{4}{3} A m^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}$ et $\varepsilon_F = \left(\frac{3N}{4A} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}$

ε_F ne dépend que de la densité de gaz d'électrons $n = \frac{N}{V}$

On définit la température de Fermi, $k_B T_F = \varepsilon_F$

Typiquement $T_F \sim 10^4 \text{ K} \gg T$, ce qui justifie l'approximation $T=0$

• ε_F permet d'exprimer l'énergie moyenne des électrons

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \varepsilon \quad \text{ou} \quad 2 \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon \rho(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \\ &= 2 \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon A \varepsilon^{1/2} = 2A \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon^{3/2} = \frac{4}{5} A \varepsilon_F^{5/2} \end{aligned}$$

et $A = \frac{3}{4} \frac{N}{\varepsilon_F^{3/2}}$, d'où $\boxed{\langle E \rangle = \frac{3}{5} N \varepsilon_F}$

• Pression du gaz d'électrons

$$J = -P.V$$

$$\text{et } J = -kT \ln \Xi = -kT \sum_{\lambda} \ln \Xi_{\lambda} = -kT \sum_{\lambda} \ln (1 + e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}})$$

$$J = -kT \cdot 2 \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \ln (1 + e^{-\beta \varepsilon})$$

$$J = +2kTA \int d\varepsilon \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \frac{-\beta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

$$= -\frac{2}{3} \cdot 2 \int_0^{+\infty} d\varepsilon \varepsilon \cdot A \cdot \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} = -\frac{2}{3} \langle E \rangle$$

et $P = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{2}{5} n \cdot \varepsilon_F$

Développement de Sommerfeld.



On suppose que $0 \leq T \leq T_F$
qualitativement, les e^- dans une gamme kT sous ε_F voient leur énergie augmenter de kT .

Leur nombre $\sim \rho(\varepsilon_F) \cdot kT$ d'où $\Delta E = E(T) - E(0) \sim N_{\text{élects}} \frac{\Delta E}{\text{élect}}$

d'où $\Delta E \propto T^2$ et la capacité calorifique électronique $C_v \propto T$

D'où pour un métal cristallin, $C_v \sim \underbrace{aT}_{e^-} + \underbrace{bT^3}_{\text{Phonons}}$

À la base T , c'est le C_v des e^- qui donne son C_v des vibrations atomiques.

II - Gaz Parfaits de Bosons

• Particules avec spin entier (Photon, ^4He , ^{12}C , ...)

1) Statistique de Bose-Einstein

• Soit un état individuel λ , de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de spin σ , d'énergie ε_λ

$$\Xi_\lambda = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{-\beta(N\varepsilon_\lambda - \mu N)} = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{N! \beta^N (\gamma - \varepsilon_\lambda)^N}{e^N}$$

$$\text{et } \xi_\lambda = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_\lambda - \mu)}} \quad \text{si } \mu < E_\lambda$$

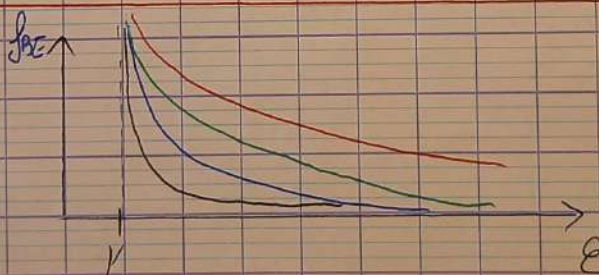
Le gaz de Bosons ne peut atteindre l'équilibre que si $\mu < E_\lambda \quad \forall \lambda$
 donc $\mu < E_0$, énergie du fondamental.

• Nombre moyen de Bosons dans l'état λ :

$$\begin{aligned} \langle n_\lambda \rangle &= kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \xi_\lambda = -kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln (1 - e^{-\beta(E_\lambda - \mu)}) \\ &= -kT \frac{-\beta e^{-\beta(E_\lambda - \mu)}}{1 - e^{-\beta(E_\lambda - \mu)}} \end{aligned}$$

$$\langle n_\lambda \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_\lambda - \mu)} - 1}$$

$$f_{BE}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad \text{Statistique de Bose-Einstein (1924)}$$



- Seuls les états $\epsilon > \mu$ sont occupés
- Sans la restriction de Pauli, les Bosons se concentrent dans les états de basse énergie.

II - Limite classique.

À haute température, dans le régime classique $\langle n_\lambda \rangle \ll 1$ et l'approximation de Maxwell-Boltzmann s'applique.

$$\text{Alors } \langle n_\lambda \rangle = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta E_\lambda}$$

$$Z_N = \frac{z_1^N}{N!} \quad \text{Avec Maxwell Boltzmann}$$

$$\text{et } F = -kT \ln Z_N = -kT \{ N \ln z_1 - N \ln N + N \} \\ = -NkT \left\{ \ln \frac{z_1}{N} + 1 \right\}$$

$$\text{d'où } \mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \left\{ \ln \left(\frac{z_1}{N} \right) + 1 \right\} + NkT \frac{-\frac{1}{N}}{\frac{z_1}{N}} + \\ = -kT \ln \left(\frac{z_1}{N} \right) \quad \frac{z_1}{N} = e^{-\beta \mu}$$

$$\text{d'où } \langle n_\lambda \rangle = e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)}$$

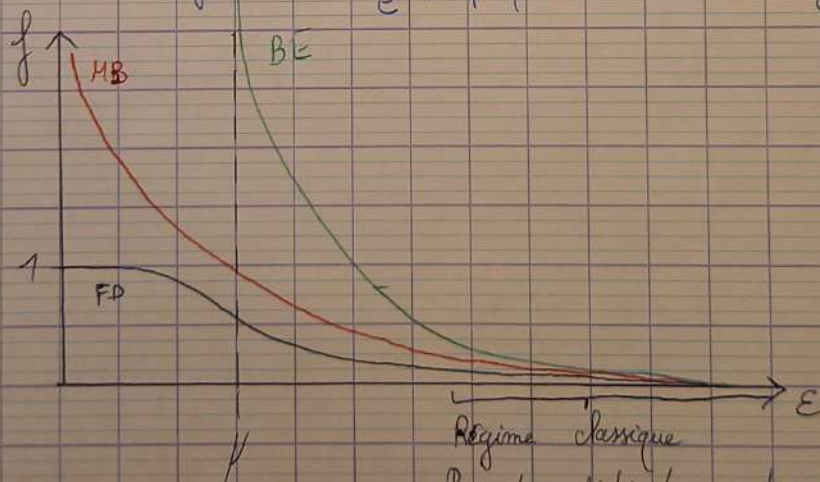
$$\text{et } f_{MB}(\epsilon) = e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$$

Statistique de Maxwell-Boltzmann

Valable dans le régime classique

Dans le régime classique, $f_{MB} \ll 1$, donc $\mu \ll \epsilon$

$$\text{et alors } f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \sim e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \sim f_{BE}(\epsilon) \sim f_{FD}(\epsilon)$$



Régime classique
Pas de distinction entre Fermions & Bosons

IV - Gaz de Photons

1) Introduction

Les photons sont les quanta du champ électromagnétique.
Le champ électromagnétique est un gaz parfait de photons dont le nombre s'adapte à la température.

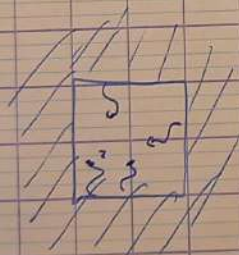
Un photon est caractérisé par

- un vecteur d'onde $\vec{k}$
- une polarisation : qui peut prendre 2 valeurs

Un photon est un boson de masse nulle, de spin $S = \pm 1$
dépendant de la polarisation $\rightarrow$ un état individuel (un mode)
 $\lambda = \{\vec{k}, i\}$

Relation de Planck - Einstein : $E = h\nu = \hbar\omega$
et la relation de dispersion $\omega = c|\vec{k}|$
d'où $E = \hbar c|\vec{k}|$

Comme le nombre de photons n'est pas fixé, et que à l'équilibre, F est minimale, $\frac{\partial F}{\partial N} = 0 = \mu$ et $\mu = 0$



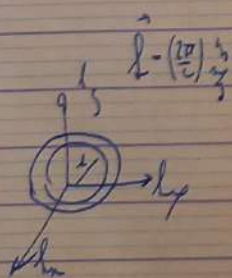
Un nombre de photons s'équilibre grâce à des réactions du type $e^- \leftrightarrow e^- + \gamma$ induites par l'agitation thermique de l'enceinte.

2) Densité spectrale d'énergie

$$U_{\omega} d\omega = \left(\begin{array}{c} \text{Energie des} \\ \text{Photons de} \\ \text{polarisation} \\ \text{entre } \omega \text{ et } \omega + d\omega \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Nombre de} \\ \text{modes entre} \\ \omega \text{ et } \omega + d\omega \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Energie} \\ \text{du mode} \\ \text{à } \omega \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{Nombre de} \\ \text{photons dans} \\ \text{le mode à } \omega \end{array} \right)$$

$$= 2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{c}\right)^3} = \frac{L^3}{c^3 \pi^2} \omega^2 d\omega$$

$$U_{\omega} d\omega = \frac{V}{c^3 \pi^2} \omega^2 d\omega \cdot \hbar \omega \cdot \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$



et la densité d'énergie

$$u_\omega = \frac{U_\omega}{V} = \frac{1}{c^3 \pi^2} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Loi de Planck.

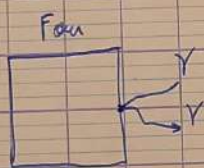
Catastrophe ultraviolette.

Dans le régime classique

$$\text{et } u_\omega \sim \frac{1}{c^3 \pi^2} \quad \frac{\beta \hbar \omega \rightarrow 0}{\frac{\omega^3}{\beta \omega} \sim \frac{\omega^2 \hbar T}{c^3 \pi^2}}$$

Formule de Rayleigh Jeans qui diverge quand $\omega \rightarrow +\infty$

3) Rayonnement du Corps Noir



Un corps noir absorbe tous les photons qu'il reçoit, quelque soit leur longueur d'onde

Pour être à l'équilibre, il doit réémettre d'autres photons qui forment le rayonnement du corps noir

On calcule le spectre d'émission, c-à-d l'énergie émise par unité d'aire, de temps et de pulsation.



$$\delta U = \frac{1}{4} c \delta t \cdot A \quad \begin{matrix} \text{moyenne sur les angles} \\ \text{Valeur du cylindre} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{Valeur due} \\ \text{Loi de Planck} \end{matrix}$$

$$\frac{\delta U}{\delta t \delta \omega} = \frac{c}{4} u_\omega$$

Chapitre VIII - Gaz réels et transition liquide-vapeur.

● Dans un gaz, même les particules neutres interagissent avec une portée $e \sim$ diamètre des particules.

$$\text{or } e \sim 10^{-10} \text{ m} \gg \lambda_D \sim 10^{-2} \text{ m}$$

$\Rightarrow$ Quand la densité du gaz augmente, l'hypothèse "sans interaction" devient fautive avant l'approximation de la mécanique classique.

$\rightarrow$ On va considérer un gaz classique avec interaction.

I / Equation de Van der Waals.

Soit un gaz de N atomes dans un volume V .

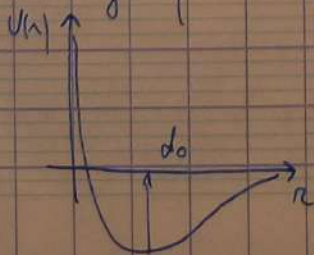
On considère des particules neutres, sphériques et en méca. classique.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\{\vec{r}_j\}_{j=1, \dots, N})$$

$$\begin{aligned} \text{et } F &= \langle \mathcal{H} \rangle - TS = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle + \langle U\{\vec{r}_j\} \rangle - TS \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \langle U\{\vec{r}_j\}_{j=1, \dots, N} \rangle - TS \end{aligned}$$

1) Energie Moyenne

- Approximation de Pair : on suppose que les particules interagissent 2 à 2 avec une énergie qui ne dépend que de leur distance.



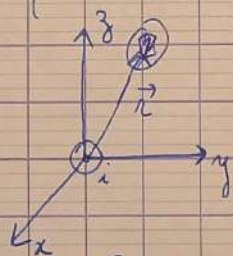
Ex: Potentiel de Lennard-Jones

alors $U(\{r_j\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$

et $\langle U(\{r_j\}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle u(r_{ij}) \rangle$

$$\langle u(r_{ij}) \rangle = \frac{\int d\vec{r}^N u(r_{ij}) e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij})}}{\int d\vec{r}^N e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(r_{ij})}}$$

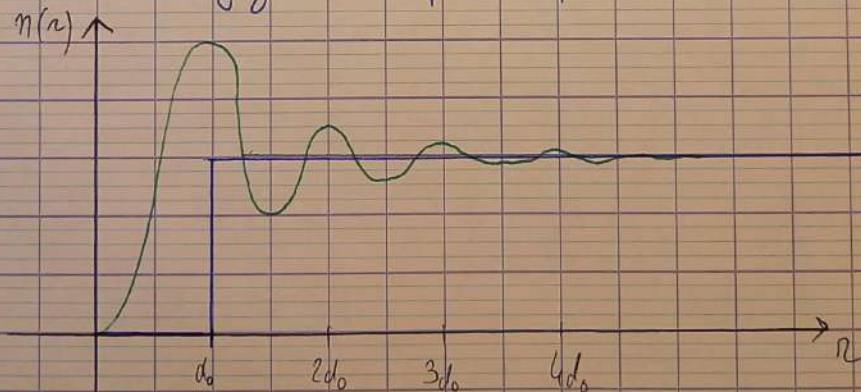
Pour calculer $\langle u(r_{ij}) \rangle$, on introduit la proba d'occupation $n(\vec{r})$ telle que



$n(\vec{r}) d\vec{r}$ est la proba de trouver une particule en $\vec{r}$ à $d\vec{r}$ près par rapport à une particule à l'origine.

$$\langle u(r_{ij}) \rangle = \int d\vec{r} n(\vec{r}) u(r)$$

Comme le gaz est isotrope, n dépend seulement de r



On introduit un volume exclu autour de chaque particule $V_{exc} = \frac{4}{3}\pi d_0^3$
 et $\int d\vec{r} n(\vec{r}) = 1 = C(V - V_{exc}) \approx CV$ car $V \gg V_{exc}$.
 $\rightarrow C = \frac{1}{V}$

$$\text{et } \langle u(r_{ij}) \rangle = \int d\vec{r} n(\vec{r}) u(r) = \int_0^{+\infty} dr 4\pi r^2 n(r) u(r) = \frac{1}{V} \int_{d_0}^{+\infty} dr 4\pi r^2 u(r)$$

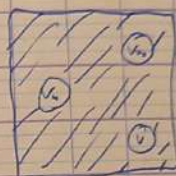
On écrit $\langle u(r_{ij}) \rangle = -\frac{2a}{V}$ avec $a > 0$

$$\text{et } \langle U(\{r_{ij}\}) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle u(r_{ij}) \rangle = \underbrace{\frac{N(N-1)}{2}}_{\text{Nb de paires}} \cdot \underbrace{\left(-\frac{2a}{V}\right)}_{\text{énergie par paire}}$$

d'où $\langle U \rangle \sim -\frac{N^2 a}{V}$

2) Entropie

Pour un gaz parfait, $S = Nk_B \left\{ \ln \frac{V_{\text{lib}}}{N} + \frac{5}{2} \right\}$



L'entropie est liée au nombre de façons de placer les N particules dans le volume V .

À cause du volume exclu, les particules ne peuvent occuper tout l'espace.

Si les particules sont espacées $V' = V - Nb$

mais il y a des effets de recouvrement et le volume exclu total $< Nb$

On pose $V_{\text{excl}}^{\text{Tot}} = Nb$

et $S = Nk_B \left\{ \ln \frac{(V - Nb) m_g}{N} + \frac{5}{2} \right\}$

3) Équation d'état

$$F = \frac{3}{2} Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} - Nk_B T \left\{ \ln \frac{(V - Nb) m_g}{N} + \frac{5}{2} \right\}$$

$$\text{et } P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -a \frac{N^2}{V^2} + \frac{Nk_B T}{V - Nb}$$

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T$$

Attraction entre les particules
à grandes distances.

Volume exclu
Répulsion à courte distance.

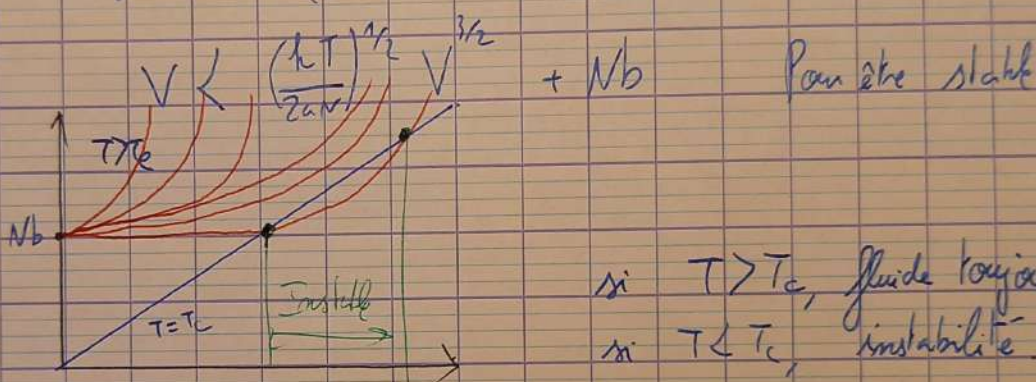
III / Transition Liquide - Vapeur

Un fluide est stable si F est convexe
donc $\frac{\partial^2 F}{\partial v^2} > 0$

or $P = - \frac{\partial F}{\partial v}$, donc on doit avoir $\frac{\partial P}{\partial v} < 0$

$$\text{et } \frac{\partial P}{\partial v} = +2 \frac{aN^2}{V^3} - \frac{NkT}{(V-Nb)^2} < 0$$

$$\text{d'où } \frac{2aN^2}{V^3} < \frac{NkT}{(V-Nb)^2}$$



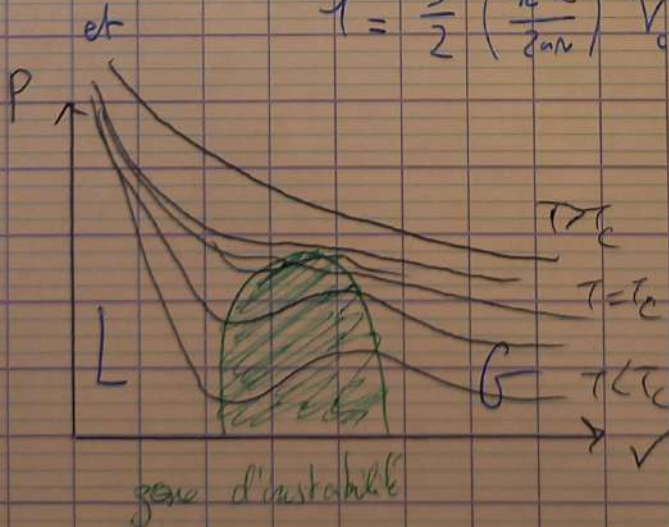
si $T > T_c$, fluide toujours stable
si $T < T_c$, instabilité

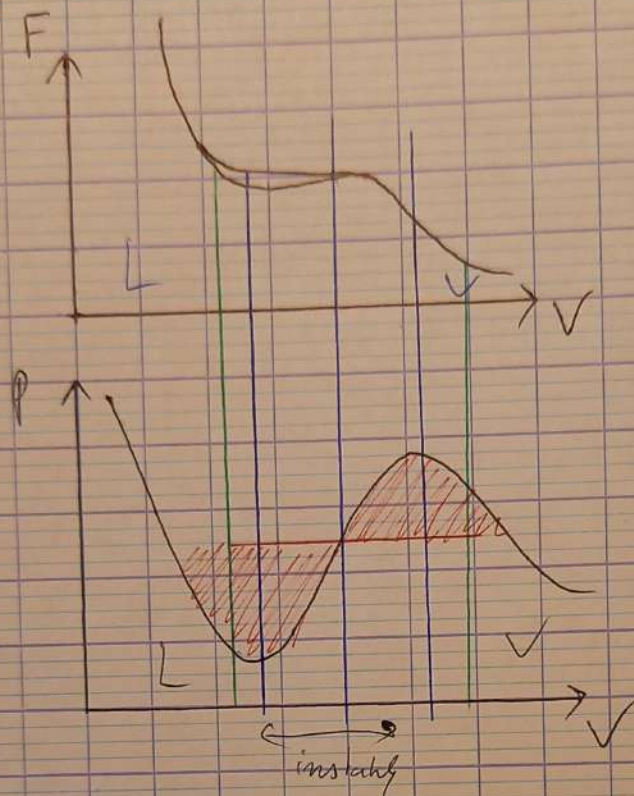
à T_c , on a

$$V_c = \left(\frac{kT_c}{2aN} \right)^{1/2} V_c^{3/2} + Nb$$

$$1 = \frac{3}{2} \left(\frac{kT_c}{2aN} \right)^{1/2} V_c^{1/2} \text{ car on multiplie}$$

$$\left. \begin{aligned} kT_c &= \frac{8a}{27b} \\ V_c &= 3Nb \\ P_c &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned} \right\}$$

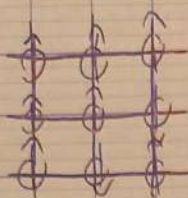




Dans la zone biphasée, F varie linéairement avec V donc
 $P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \text{cte.}$

Construct° de Maxwell, P est fixé dans le diagramme (P, V) avec égalité
 des aires à gauche et à droite.

Chapitre IX - Transition ferromagnétique



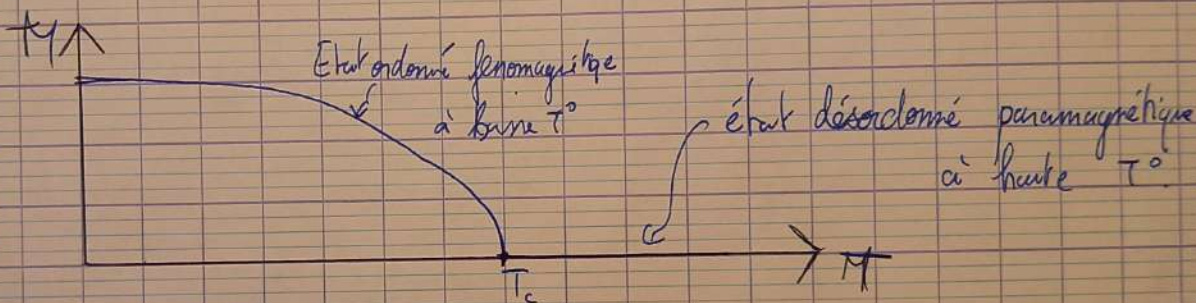
Dans le cristal paramagnétique sans interaction, on a vu que :

$$\langle M \rangle = N \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$

$\Rightarrow$ si $B=0$, $\langle M \rangle = 0 \quad \forall T > 0$

$\Rightarrow$ état désordonné à toute $T > 0$

or, certains métaux (Fe , Ni , Co , ...) ont une aimantation spontanée en champ nul en dessous d'une température critique, température de Curie.



Pour $T \lesssim T_c$, on a $M \propto (T_c - T)^\beta$ avec $\beta = 0,36$ expérimentalement, indice de métal.

I / Modèle d'Ising



On suppose des interactions des interactions de paires entre 1^{er} voisins.

Il y a 2 cas : $\uparrow\uparrow = \downarrow\downarrow$ d'énergie E_p
et $\uparrow\downarrow = \downarrow\uparrow$ d'énergie E_{pa}

Si on prend $\frac{E_a + E_p}{2}$ comme énergie de référence

Pour une paire, on a $E_{ij} = \begin{cases} +J & \text{si paire antiparallèle} \\ -J & \text{si } \parallel \text{ parallèle} \end{cases}$

qu'on peut ré-écrire $E_{ij} = -J S_i S_j$ avec $S_i = \pm 1$, spin en l'atome

$$\text{et } \mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \text{ voisin de } i} -J S_i S_j - \mu B \sum_{i=1}^N S_i$$

Hamiltonien de Ising

• Le signe et l'amplitude de J dépendent du Matériau.

- si $J > 0$ Etat fondamental Ferromagnétique, $M \neq 0$ $\uparrow\uparrow$

- si $J < 0$ Etat fondamental Antiferromagnétique, $M = 0$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$

remarque: réseau hexagonal plus "réaliste" $\rightarrow$ frustrations topologiques



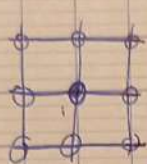
On veut de calculer :

$$Z = \underbrace{\sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1}}_{\text{sur les états}} e^{-\beta \left[\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \text{ voisin}} (-J S_i S_j) - \mu B \sum_{i=1}^N S_i \right]}$$

• Le modèle d'Ising n'a été résolu analytiquement que à 1D et à 2D réseau carré. Sinon, on utilise des approximations (Champs Moyens) ou le calcul numérique (méthode de Monte Carlo).

II - Approximation de Champ Moyen

Soit un atome i , son énergie est



$$E_i = -\frac{J}{2} \sum_{j \text{ voisin de } i} S_i S_j = -\frac{J}{2} S_i \sum_j S_j$$

On suppose que S_i n'est pas sensible à la valeur exacte des S_j , mais seulement à leur valeur moyenne.

⇒ On remplace $\sum_j S_j$ par $2d\langle S \rangle$ pour un réseau carré d dimensions

$$S_i S_j \leadsto S_i \langle S \rangle$$

On néglige les corrélations entre S_i et S_j .

$$\text{et } \mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_i -\frac{J}{2} 2d\langle S \rangle S_i = -\mu B \sum_i S_i$$

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = -\mu \left[\frac{Jd}{\mu} \langle S \rangle + B \right] \sum_{i=1}^N S_i$$

On a remplacé l'Hamiltonien des spins en interaction par un hamiltonien de spins sans interaction, soumis à un champ effectif.

$$B_{\text{eff}} = B + \frac{Jd}{\mu} \langle S \rangle$$

III - Approximation de Bragg-Williams

Si $B=0$ l'énergie libre s'écrit

$$F = \langle \mathcal{H} \rangle - TS \rightarrow \text{Entropie de mélange associée à } \langle S \rangle$$

$$\text{et } \langle \mathcal{H} \rangle = \left\langle -\frac{Jd}{2} \sum_i S_i^2 \right\rangle = -\frac{Jd}{2} \langle S^2 \rangle = -N \frac{Jd}{2} \langle S^2 \rangle$$

$$\left. \begin{array}{l} N_+ + N_- = N \\ N_+ - N_- = N \langle S \rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} N_+ = N \frac{1 + \langle S \rangle}{2} \\ N_- = N \frac{1 - \langle S \rangle}{2} \end{array}$$

$$\text{et } S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln \left(\frac{N}{N'} \right) = -N k_B \left\{ \frac{N_+}{N} \ln \frac{N_+}{N} + \frac{N_-}{N} \ln \frac{N_-}{N} \right\}$$

mais à la limite therm

pour que $S^* = S_{\text{canc}}$

$$F = -N J d \langle S \rangle^2 + N k_B T \left\{ \frac{1+\langle S \rangle}{2} \ln \frac{1+\langle S \rangle}{2} + \frac{1-\langle S \rangle}{2} \ln \frac{1-\langle S \rangle}{2} \right\}$$

À l'équilibre, F est minimale d'où

$$\frac{\partial F}{\partial \langle S \rangle} = 0 = -2N J d \langle S \rangle + N k_B T \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{1+\langle S \rangle}{2} - \frac{1}{2} \ln \frac{1-\langle S \rangle}{2} \right\}$$

$$\frac{1}{2} \left(\ln \left(\frac{1+\langle S \rangle}{2} \right) + \ln \left(\frac{2}{1-\langle S \rangle} \right) \right)$$

$$\text{d'où } 2 J d \langle S \rangle = \frac{k_B T}{2} \ln \frac{1+\langle S \rangle}{1-\langle S \rangle}$$

$$= \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\langle S \rangle}{1-\langle S \rangle} \right)$$

$$\text{En inversant, on a } \langle S \rangle = \tanh \left(2 \frac{J d}{k_B T} \langle S \rangle \right)$$

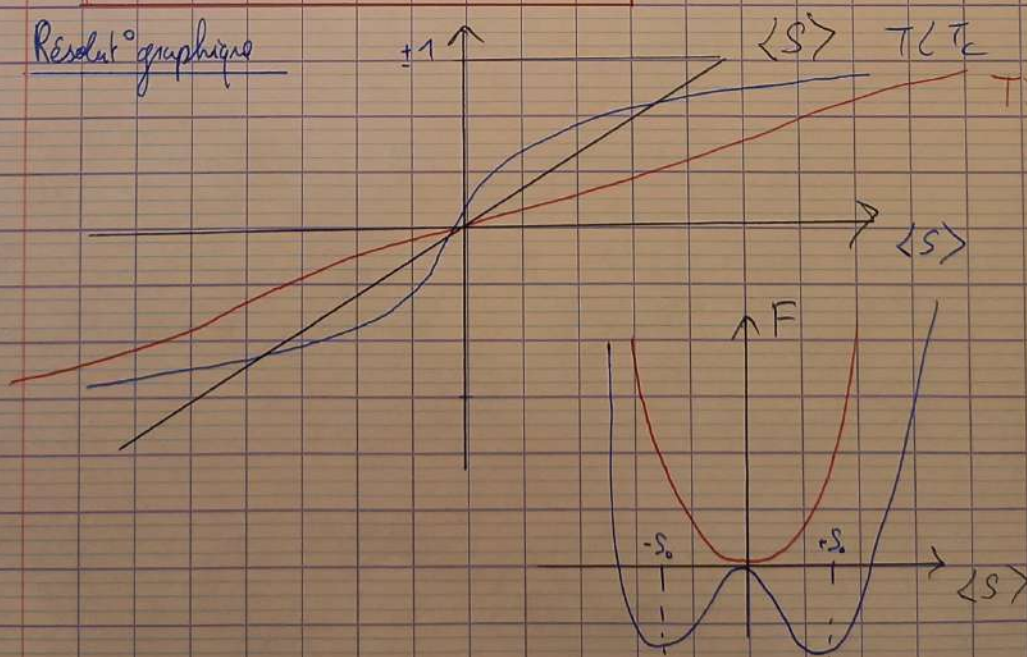
$$\text{et } \langle S \rangle = \frac{\langle M \rangle}{N \mu} \text{ d'où}$$

$$\boxed{\frac{\langle M \rangle}{N \mu} = \tanh \left(2 \frac{J d}{k_B T} \frac{\langle M \rangle}{N \mu} \right)}$$

équation auto-cohérente

$$\boxed{\frac{\langle M \rangle}{N \mu} = \tanh \left(2 \frac{J d}{k_B T} \frac{\langle M \rangle}{N \mu} \right)}$$

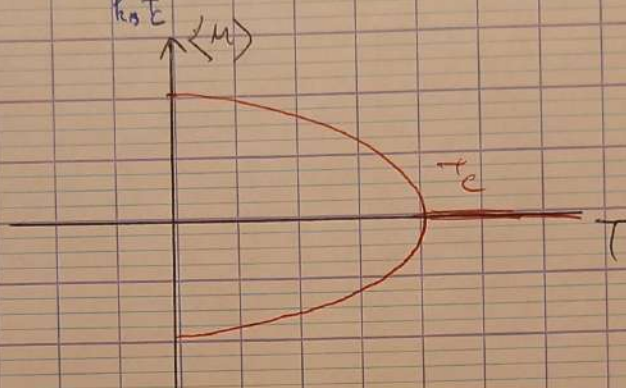
Résultat graphique



S: $T > T_c$, une solut° stable $\langle S \rangle = 0$
 $\Rightarrow$ état désordonné

S: $T < T_c$, 2 solut° stables $\langle S \rangle = \pm S \neq 0$
 et 1 instable $\langle S \rangle = 0$
 $\Rightarrow$ état ordonné

À T_c , $\frac{2Jd}{k_B T_c} = 1$, D'où $\boxed{k_B T_c = 2Jd}$



$\langle S \rangle = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} \langle S \rangle \right)$ et $T \leq T_c$ on peut faire un Dev. Lim.
 avec $\text{th} x \approx x - \frac{x^3}{3}$

d'où $\langle S \rangle \approx \frac{T_c}{T} \langle S \rangle - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \langle S \rangle^3$
 d'où $1 - \frac{T_c}{T} = -\frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \langle S \rangle^2$

$\langle S \rangle \sim \sqrt{3} \left(\frac{T}{T_c} \right) \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}}$