

Chapitre 2: Conditions d'équilibre macro dans un \$ isolé.

Equilibre stat et loi de proba pr \$ :

↳ 2 grandeurs

- grandeurs fixées par les contraintes extérieures
- variables interne du \$ ; c'est à ces valeurs que les lois de distribution statistique s'appliquent.

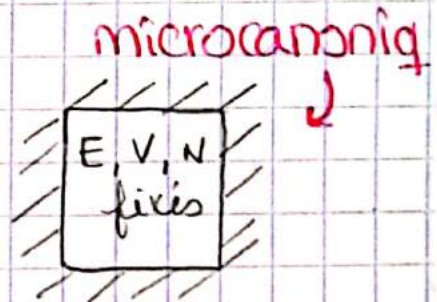
**I - Distribution microcanonique : \$ isolé**

isolé => pas d'échange d'E, N... avec l'ext.

Conservation de Grandeurs

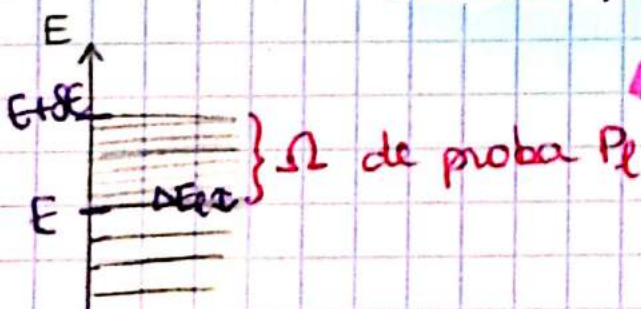
- E, l'énergie
- V, volume
- Nbre particules N
- champ (B, E)

↳ permet de contrôler le passage micro → macro



Energie joue un rôle central:  $\{E; \alpha\}$  <sup>autres param</sup>

On connaît E du \$ avec une précision  $\Delta E$



A) Postulat fondamental

1<sup>er</sup> postulat À l'équilibre;  $\bar{A} = \langle A \rangle$

moyenne temporelle

moyenne d'ensemble



2<sup>ème</sup> postulat : à l'équilibre macro, tous les états micro accessibles sont équiprobables.

Donc entre  $E \ll E_0 \ll E + \delta E$   $P_e = \frac{1}{\Omega}$  → nbre d'états (micro) accessible au total

Rmq : si on a une variable interne  $y$  alors la proba d'avoir  $y$  :  $P(y) = \sum P_e(y)$   
 $= \frac{\Omega(y)}{\Omega}$  → tous où il y a "y" total

### B) ENTROPIE

$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$  → énergie interne

$S = k \ln(\Omega)$

d'un \$ macro isolé à l'équilibre

$\Omega = \int \omega dE$  densité d'état

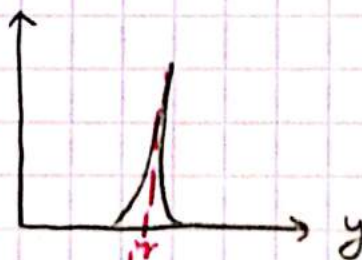
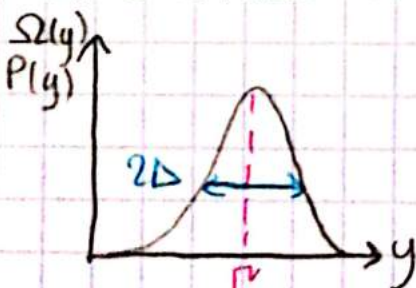
L'entropie est une grandeur extensive.

Si on multiplie le \$ par  $\lambda$  alors :

$S(\lambda E, \lambda N, \lambda V) = \lambda S(E, N, V)$

(→ voir les exo avec  $N_+/N_-$  ou  $N_{\text{as}}/N_{\text{trans}}$ )  
 Approche Stirling :  $\ln(N!) = N \ln(N) - N$

### C) DISTRIBUTION D'UNE VARIABLE INTERNE



→ distribut<sup>o</sup> gaussienne  
 $\langle y \rangle = \tilde{y}$

→ on rmq  $\frac{\Delta y}{y} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$  : fluctuation relative d'une variable macro → très faible

dans ce cas  $\tilde{y} \sim \langle y \rangle$  = valeur unique → moyenne



D) EVOLUTION SPONTANÉE

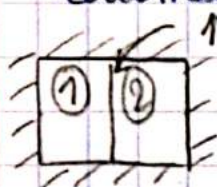
2<sup>e</sup> principe de la thermo:  $\Delta S > 0$ ; si un  $\$$  évolue de façon spontanée alors le nouvel état d'équilibre est celui qui maximise S.

II - EQUILIBRE statistique entre sous- $\$$ .

2 sous- $\$$  peuvent échanger  $\neq$  formes d'E pr un  $\$$  global isolé

A) INTERACTION THERMIQUE

Paramètres extérieurs cot  $\{E, V, N\}$



paroi diatherme

$E = E_1 + E_2 = \text{cste}$

(pas d'interaction entre ① et ②)

si  $E_1 \uparrow$  de  $dE_1$  alors  $E_2 \downarrow$  de  $dE_2$

$dE_1 = -dE_2$

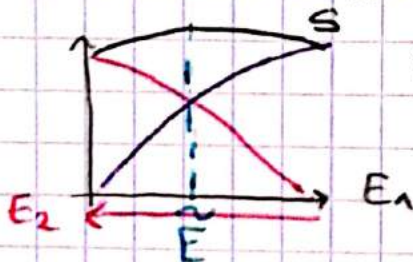
tous les états ayant énergie  $E_1$  qd E totale fixe

→ la proba d'avoir  $E_1$  en ①?  $P(E_1) = \frac{\Omega(E, E_1)}{\Omega(E)}$

chac micro-état d'un sous  $\$$  associé à tous les autres micro-états accessibles dans le  $\$$  pr énergie E

$\Omega(E, E_1) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)$   
 $= \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)$

$S(E, E_1) = k \ln(\Omega_1(E_1)) + k \ln(\Omega_2(E - E_1)) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$



$\tilde{E} \oplus$  probable pr que  $\Omega(E, E_1)$  soit max c'est-à-dire que S

$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \times \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$

À l'équilibre  $\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \rightarrow T_1 = T_2$

Rmq.  $\frac{\partial^2 S}{\partial E_1^2} < 0$  pr un max  $\rightarrow \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} < 0$

$\hookrightarrow \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} < 0 \rightarrow \frac{\partial T}{\partial E} > 0$  T fct<sup>o</sup> croissante de E



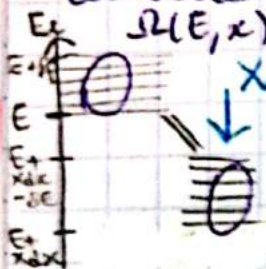
**Pb** des  $T < 0$  lorsque  $E$  est bornée ( $E > 0$ )

S fct° décroissante de  $E$ ,

### B) INTERACTION Mécanique

On définit  $X_i = - \left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right)$  → force conjuguée à  $(x_i)$  → longueur  
 il faut q.  $[X, x] = \text{Energie}$   
 ↳ force  
 ↳ si  $x_i$  une longueur  
 ↳ sinon force conjuguée

la variation  $dE = - \sum X_{ie} dx_i$   
 la valeur moyenne  $\langle X_{ie} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum X_{ie}$   
 ↳  $\Omega$  → nombre d'état accessible total



$\frac{X}{T} = \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_E$  calcul de la force conjuguée.

pr 2 subs:  $\frac{\partial S}{\partial x_i} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial x_1} + \frac{\partial S_2}{\partial x_1} = \frac{\partial S_1}{\partial x_1} - \frac{\partial S_2}{\partial x_2}$   
 $\frac{\partial S_1}{\partial x_1} = \frac{\partial S_2}{\partial x_2} \rightarrow \frac{X_1}{T_1} = \frac{X_2}{T_2}$

$T_2 = T_1$  donc  $X_1 = X_2$

exemple: si  $x$  le volume à l'équilibre  $P_1 = P_2$

### C) Échange de particules

on veut maximiser  $S$  qd  $N$  varie

$\frac{\delta S}{\delta N} = - \frac{\mu}{T}$  → potentiel chimique

À l'équilibre:  $\frac{\delta S}{\delta N_1} + \frac{\delta S_2}{\delta N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0$

$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$

→  $\mu_1 = \mu_2$

(et  $T_1 = T_2$   
 $P_1 = P_2 \dots$ )

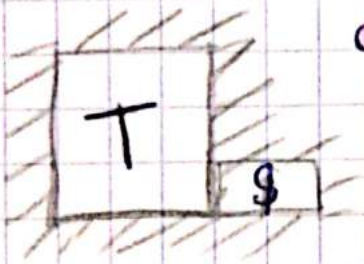
X	↔	x
S	↔	T
P	↔	V
μ	↔	N
M	↔	B

Si  $\mu_1 < \mu_2 \rightarrow dN_1 > 0$   
 $dN_2 < 0$

c'est le pot. chimique le (+) élevé qui cède des part.



### III - Distribution canonique



le \$ est en interaction thermique avec le thermostat.

↳ Ensemble isolé

Thermostat grand devant le \$.  
donc T constante.

On a  $E_{TOT} = E_{\$} + E_T = \text{cste}$

- Rmq :**
- Situation idéalisée →  $\Delta T$  non détectable
  - Situation canonique où T est le rôle centrale  $[T; \mathcal{E}]$  (E est maintenant une variable interne)
  - le \$ ne doit pas être macroscopique  
taille thermo  $\gg$  taille \$.

#### A) Distribution de probabilité des états microscopiques

$E_e \rightarrow$  pour le \$ et  $E_L \rightarrow$  pour le thermostat.  
 $E_{TOT} = E_L + E_e$  connu à SE près.

Si le \$ est dans un micro-état  $E_e$  alors le thermostat est dans n'importe quel micro-état  $E_L$ .  
C'est micro-états L sont au nombre de  $\Omega_T(E_L)$

La proba d'avoir le \$ dans un micro-état (e):

$$P_e = \frac{\Omega_T(E_{TOT} - E_e)}{\Omega_{TOT}(E_e)}$$

$$S_T = k \ln(\Omega_T) \rightarrow \Omega_T = e^{-S_T/k}$$

$$P_e = C \cdot e^{(S_T(E_{TOT} - E_e)/k)}$$

et  $S_T(E_{TOT} - E_e) = S_T(E_{TOT}) - E_e \cdot \left(\frac{\partial S_T}{\partial E}\right) \rightarrow 1/T$

$$P_e = C' e^{-E_e/Tk} = C' e^{-\beta E_e}$$

$$P_e = \frac{e^{-\beta E_e}}{Z} \quad \text{avec } Z = \sum e^{-E_e/kT}$$



• la fonction de partition

$$Z = \sum e^{-E_i/kT}$$

↳ fonction de partition du canonique

Note parfois:

$$Z = \sum_E \Omega e^{-\beta E}$$

avec  $\Omega$  le nbre de micro-état dont l'énergie vaut  $E$

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_j/kT}}$$

↳ distribution canonique des micro-états (P)

↳ si le niveau d'énergie  $E_i$  est dégénéré; on a la dégénérescence  $g(i)$  du niveau

$$P_i = \frac{1}{Z} g(i) e^{-\beta E_i}$$

Dans la description classique

$$Z = \frac{1}{N!} \iint \frac{dr dp}{h^f} e^{-\beta E}$$

$$f = Nd$$

si indiscernable

$$= \int \omega(E) e^{-\beta E} dE$$

↳ densité d'état

$$Z = \int \frac{dr dp}{h} e^{-\beta p^2/2m}$$

$$= \frac{L}{h} \int dp e^{-\beta p^2/2m}$$

$$= \frac{L}{h} \sqrt{\pi 2m}$$

$$= \frac{L}{h} \sqrt{\pi 2m kT} = \frac{L}{\lambda_{th}}$$

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

en 1D (L)

$$\int e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

1 particule;

Rmq: • Basse T°C → effet quantification

$$\frac{P_i}{P_{i'}} = e^{-(E_i - E_{i'})/kT} \quad \text{or } kT \ll E_i - E_{i'}$$

donc  $P_{i'} \neq P_i$



B) Relation entre les grandeurs thermodynamiques.

$$\langle A \rangle = \sum_e A_e \cdot P_e = \frac{\sum_e A_e e^{-E_e/kT}}{\sum_e e^{-E_e/kT}}$$

valeur moyenne

$$X_{ie} = - \frac{\partial E_e}{\partial x_i}$$

force conjuguée

$$\langle X_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial x_i}$$

utile:  $T \frac{\partial}{\partial T} = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta}$

• capacité calorifique  $C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$

• Energie libre  $F = -kT \ln(Z)$   
 $F = \langle E \rangle - TS$   
 ↳ joue le rôle de l'entropie en canonique

• Energie :  $\langle E \rangle = TS - F = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$

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

$$\langle \Delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

↳ il faut aussi prendre en compte l'écart moyen quadratique pour tracer la distribution statistique

• Entropie  $S = -k \sum P_e \cdot \ln(P_e)$   
 $S = k \ln(Z) + \frac{\langle E \rangle}{T}$   
 $S = - \frac{\partial F}{\partial T}$



• la pression  $\langle P \rangle = \frac{\partial Z / \partial V}{\beta Z}$

$$\langle P \rangle = \frac{kT}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right) = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$\langle P \rangle = - \frac{\partial F}{\partial V}$$

• le magnétisme  $\langle M \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = - \frac{\partial F}{\partial B}$

• Potentiel chimique  $\langle \mu \rangle = \frac{\partial F}{\partial N}$

c) les sous- $\mathcal{E}$  indépendants

↳ aucune interaction entre eux  
si on a  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  avec  $H = H_1 + H_2 + H_{12}$

$$E_e = E_{e_1} + E_{e_2} \quad \text{négl.}$$

donc  $Z = Z_1 \cdot Z_2$

$$S = S_1 + S_2$$

$$F = F_1 + F_2$$

Soit  $Z = (Z_i)^N$  pr N indep et identique

Rmq: cas du GP  $\rightarrow$  indiscernable  $Z = \frac{z^N}{N!}$

↳ Paradoxe de Gibbs

#### IV - Situation canonique généralisée

A) situation canonique T-X-N

↳ Le réservoir impose T et la force généralisée X :  $\{T; X; N\} \rightarrow$  imposé

l'état micro (e) est associé à  $E_e$  et  $x_e$

$$\begin{cases} E_{TOT} = E_L + E_e \\ x_{TOT} = x_L + x_e \end{cases}$$

$$S_R(E_{TOT} - E_e; x_{TOT} - x_e) = S_R(E_{TOT}; x_{TOT}) - \frac{E_e}{T} - \frac{x_e X}{T}$$

fct de partition  $(T, X)$

$$Y = \sum e^{-\beta(E_e + X x_e)}$$

$$\text{et } P_e = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_e + X x_e)}$$



$G(T, N, X) = -kT \ln(Y)$  enthalpie libre  
 (ou énergie libre de Gibbs)  
 $G = \langle E \rangle + X \langle x \rangle - TS$

$\langle x \rangle = - \frac{\partial Y}{\partial X} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{Y} = \frac{\partial G}{\partial X}$

$\langle H \rangle = \langle E \rangle + X \langle x \rangle$  enthalpie

$C_p = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T}$  cp à P const.

$S = - \frac{\partial G}{\partial T}$

B) situation grand-canonique  $\{T, \mu, x\}$   
 ↳ ici N pas fixe  $\Rightarrow$  échange de particules  
 le réservoir impose T et  $\mu$ .

$N_{TOT} = N_R + N_e$  et  $E_{TOT} = E_R + E_e$

$S_R(E_R, N_R) = S_R(E_{TOT}, N_{TOT}) - E_e \frac{\partial S_R}{\partial E} - N_e \frac{\partial S_R}{\partial N}$

$\sim S_R(E_{TOT}, N_{TOT}) - \frac{E_e}{T} + \frac{\mu}{T} N_e$

$P_e = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_e - \mu N_e)}$

$\rightarrow$  proba d'occuper un micro-état e.

$Z = \sum e^{-\beta(E_e - \mu N_e)}$

$\rightarrow$  grande pot<sup>o</sup> de partition

$J = -kT \ln(Z)$

$\rightarrow$  grand potentiel

$J = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - TS$

$\langle N \rangle = \sum_e P_e N_e = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \mu} = - \frac{\partial J}{\partial \mu}$

↳ nbre de particules moyen dobe  $\$$

$S = k \ln(Z) + \frac{\langle E \rangle}{T} - \mu \frac{\langle N \rangle}{T} = - \frac{\partial J}{\partial T}$



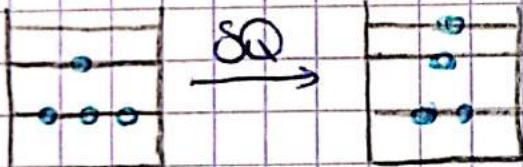
### c) Retour vers la thermodynamique

↳ lorsque taille du  $\mathcal{S}$  très gd ( $N \gg 1$ )  
 tellement grand qu'on négl. les fluctuations  
 ↳ on a des différentielles totales exactes

### Interaction statistique de la chaleur et du travail

$$dE = \sum_e E_e \underbrace{dP_e}_{\substack{\text{variato} \\ \text{de l'occup} \\ \text{de } e}} + \sum_e P_e \underbrace{dE_e}_{\substack{\text{variato} \\ \text{de l'énergie} \\ \text{de } (e)}}$$

° chaleur,  $dE = \delta Q$  et  $\delta W = 0$   
 ↳  $dE_e \rightarrow 0$

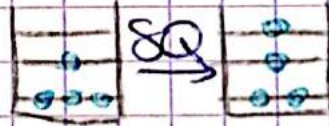
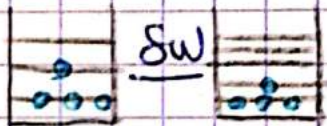


$E \uparrow$  qd  $\delta Q > 0$

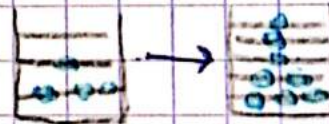
$$dE = \underbrace{\delta Q}_{\text{Hermis}} = \underbrace{\sum E_e dP_e}_{\text{Stat.}}$$

### ° travail et chaleur

$\delta W \neq 0$ , cela signifie qu'il y a pls variable  $x_i$  qui peuvent changer par  $\delta W$



$$dE = \delta Q + \delta W + \underbrace{\delta N}_{\substack{\text{nbre } \uparrow \\ \text{particules}}}$$

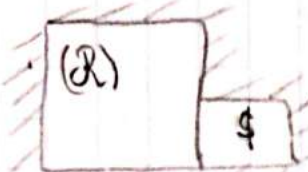




• Distribution Grand Canonique

1) Situation Grand canonique

$R \gg \$$ ; il impose  $T$  et  $\mu$ .



→ isolé:  $E_{TOT} = \text{cste}$  et  $N_{TOT} = \text{cste}$

$$\begin{cases} T = T_R = \text{cste} \\ \mu = \mu_R = \text{cste} \end{cases}$$

$\mu$ : c'est l'E que l'on ajoute au \$ qd on introduit 1 mole de particules

<u>Rmq</u> :	Micro-canonique	$\{E, x\}$
	Canonique	$\{T, x\}$
	<b>Grand Canonique</b>	$\{T, \mu, x\}$

2) Distribution

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-(E_i - N_i \mu) / kT}$$

$$Z = \sum_i e^{-(E_i - N_i \mu) / kT}$$

grande fonction de partition

3) Les grandeurs

$$J(T, \mu, x) = -kT \ln(Z)$$

Grand potentiel

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial J}{\partial \mu}$$

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

$$S = - \frac{\partial J}{\partial T}$$

$$\langle x_i \rangle = - \frac{\partial J}{\partial x_i}$$

4) Sous-\$ indépendants

$$\hookrightarrow Z = (z)^N$$

$$J = \sum_i J_i$$

général:  $Z = \prod z_i$

5) Distribution T-x

$$Y = \sum_i e^{-(E_i + x_i x) / kT}$$

on fixe la contrainte associée à x

fonc° de partition



enthalpie  
libre

$$G = -kT \ln(\Omega)$$

$$\langle x \rangle = \frac{\partial G}{\partial X}$$

$$G = \langle E \rangle + X \langle x \rangle - TS$$

$$S = k \ln(\Omega) + \frac{\langle E \rangle}{T} + X \frac{\langle x \rangle}{T}$$

• Limite Thermodynamique

↳ Classique  $\rightarrow N$  grand  $\rightarrow$  on negl les fluctuations

### Grandeurs Thermodynamiques

Extensives  
(lié à la qités de matière)  
 $E, V, N, S, J, F, G, \dots$

Intensives  
 $T, P, \mu, \dots$

• Fluide Simple  $\rightarrow$  3 variables

gas  $(T, P, N)$

Fluide  $(T, B, N)$   
magnétique

$$* G(T, P, N) = \lambda G(T, P, N)$$

$$G(T, P, N) = N g(T, P) \quad 1 \text{ particule}$$
$$= N \mu$$

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N}$$

$$* J(T, V, \mu) = V j(T, \mu) = -VP$$

Fluide simple :  $J = -PV$



# Compter les états

## Quantique : dénombrement d'états

• N atomes et n lacunes

$$\Omega(n) = \frac{(n+N)!}{n! N!}$$

n parmi N+n

• Chaîne de  $N_+$  spins et N positions possibles

$$N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times (N-N_++1) \times \frac{(N-N_+)(N-N_+-1) \dots 1}{(N-N_+)(N-N_+-1) \dots 1}$$

1<sup>er</sup> spin+ à N positions possibles

3<sup>ème</sup> spin+ à N-2 positions possibles

$$\Omega = \frac{N!}{(N-N_+)!} \times \frac{1}{N_+!}$$

si indiscernables  
donc positions non importantes

## Classique :

Calcul dans l'espace des phases

on calcul  $V = \int dp dq$

puis  $\Phi = \frac{V}{h^{N_f}}$

N particules / f degré de lib.

• 1 particule dans une boîte

3D

$$V = \int d^3p d^3q = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

$$= V_{\text{boite}} \int dp_x dp_y dp_z$$

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2 = E \cdot 2m$$

↳ sphère de rayon  $\sqrt{2Em}$

$$= V_{\text{boite}} \int (\sqrt{2Em})^3 dE$$

donc intégrale = volume sphère

$$V = V_{\text{boite}} \cdot \frac{4\pi}{3} (2Em)^{3/2}$$

$$\Phi = \frac{\sqrt{4/3\pi} (2mE)^{3/2}}{h^3}$$



à (1D)

$$\Phi = \frac{L}{h} \sqrt{2mE}$$

à (2D)

$$\Phi = \frac{S \sqrt{2mE} \pi}{h^2}$$

• 1 oscillateur harmonique

$$1 = \frac{E}{E} = \frac{p^2}{2mE} + \frac{1}{2} \frac{m\omega^2 x^2}{E}$$

$$\rightarrow 1 = \frac{p^2}{p_0^2} + \frac{x^2}{x_0^2}$$

(1D)

$$V = \int dx dp = \pi p_0 x_0$$

$$= \pi \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{\pi 2E}{\omega}$$

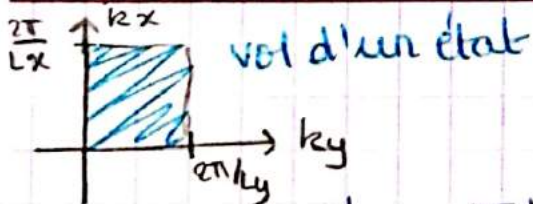
$$\Phi = \frac{2E\pi}{\omega h}$$

Calcul dans l'espace réciproque

$$\Phi(k) = \frac{\text{Vol. occ. par les états}}{\text{Vol. d'un état}}$$

• 1 particule dans une boîte

(2D)



vol d'un état

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

$$k_x = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{2\pi n_x}{L_x} \quad (k_y \text{ idem})$$

$$\Phi = \frac{\pi k_{\max}^2}{\left(\frac{2\pi}{L_x}\right)\left(\frac{2\pi}{L_y}\right)} = \frac{\pi \cdot 2Em/\hbar^2}{(2\pi)^2/S} = \frac{2\pi mES}{h}$$

(1D)

et (3D) on retrouve le résultat avec l'espace des phases



**MICROCANONIQUE** → \$ isolé → aucun échange avec l'ext.  
→ conservat° des grandeurs

{E, x}

rôle central

• Postulats

①  $\bar{A}_t = \langle A \rangle$

② tous les états équiprobables  $P_i = \frac{1}{\Omega}$

③  $\Delta S > 0$  → évolution spontanée  
équilibre maximise S.

$S = k \ln(\Omega)$

• Interaction Thermique

Proba d'avoir  $E_1$  en ① :  $P(E_1) = \frac{\Omega(E_1, E_2)}{\Omega(E)}$  →  $E_{TOT} = E_1 + E_2$

$S = \sum S_i$

À l'équilibre  $\frac{\partial S}{\partial E} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Rightarrow T_1 = T_2$

• Interaction Mécanique

$X = -\frac{\partial E}{\partial x}$

$\frac{X}{T} = \frac{\partial S}{\partial x}$

À l'éq ;  $X_1 = X_2$

X	x
S	T
P	V
$\mu$	N
M	B

• Échange particules À l'éq ;  $\mu_1 = \mu_2$

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

**CANONIQUE** → \$ en interaction thermique avec thermostat  
(\$ non macro) → \$

{T, x}

rôle central

$P_i = \frac{1}{Z} g_i e^{-\beta E_i}$   
↳ si dégénéré

$Z = \sum g_i e^{-E_i/kT}$

$T \frac{\partial}{\partial T} = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta}$

• Les grandeurs:

$\langle A \rangle = \frac{\sum A_i e^{-E_i \beta}}{\sum e^{-E_i \beta}}$

→ valeur moyenne

$\langle X \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial x}$

$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$

$F = -kT \ln(Z)$   
 $F = \langle E \rangle - TS$

$\langle \Delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

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

$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k \ln(Z) + \frac{\langle E \rangle}{T}$

$\langle X \rangle = -\frac{\partial F}{\partial x}$

$\langle \mu \rangle = \partial F / \partial N$

classique  $z = \frac{1}{N!} \int p(E) e^{-\beta E} dE$   
 $p(E) = \partial \ln(Z) / \partial E$  |  $\int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du$

**GRAND CANONIQUE** →  $\mathcal{R} \gg \mathcal{S}$  ; il impose T et  $\mu$  → échange particules

{T,  $\mu$ , x}

$P_i = \frac{1}{Z} e^{-(E_i - N_i \mu) / kT}$

$Z = \sum e^{-(E_i - N_i \mu) / kT}$

$\mathcal{J} = \sum \mathcal{J}_i$

• Les grandeurs:

$\langle N \rangle = -\partial \mathcal{J} / \partial \mu$

$\mathcal{J} = -kT \ln(Z)$   
grand potentiel

$\langle X \rangle = -\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x}$

$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$

\* Canonique généralisé T-x-x → impose T et x.

$\mathcal{Y} = \sum e^{-(E_i + x_i X) / kT}$   
fct° partition

$G = -kT \ln(\mathcal{Y}) = \langle E \rangle + X \langle x \rangle - TS$   
énergie libre

$\langle x \rangle = \frac{\partial G}{\partial X}$

$S = k \ln(\mathcal{Y}) + \frac{\langle E \rangle}{T} + X \frac{\langle x \rangle}{T}$



# PARTICULES QUANTIQUES $\rightarrow$ 2NDiscornables

Principe de Pauli Tous les états quantiques d'un  $\$$  à 2 part (à 3i) sont sym ou antisym.

Bosons (spin entier)  
(phonon, 2e...)

Fermions (spin 1/2 entier)  
(e, proton, neutron)

$$\Psi_B(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_\alpha(r_1)\Psi_\beta(r_2) + \Psi_\alpha(r_2)\Psi_\beta(r_1))$$

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_\alpha(r_1)\Psi_\beta(r_2) - \Psi_\alpha(r_2)\Psi_\beta(r_1))$$

$\alpha = \beta \rightarrow \Psi_F = 0$   
IMPOSSIBLE

• Nombre d'occupation  $n_i$  des états indiv

$$N = \sum n_i \quad \text{et} \quad E = \sum n_i E_i$$

$$Z = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta E} \times \frac{\Pi (h_i!)}{N!} \rightarrow \text{supprimer les permutations}$$

Fermions :  $n_i = 0$  ou 1  
Bosons : aucune restriction

• Approximation Maxwell-Boltzmann

$\hookrightarrow \langle n_i \rangle \ll 1 \Rightarrow$  Pas de distinctions Bosons / Fermions

$$Z_{MB} = Z_F = Z_B = \frac{z^N}{N!}$$

2 types de propriétés :

• indep de N

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln(Z_{MB})}{\partial \beta} = N \langle E \rangle$$

• dep de N

$$\langle \mu \rangle = \frac{\partial F}{\partial N}$$

$\hookrightarrow$  Variable  $n_i$  ( $\frac{d}{\lambda}$ )<sup>3</sup>  $\gg 1$   
particules éloignées entre elles.

$$d^3 = \frac{V}{N} \quad \text{et} \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

## STATISTIQUES QUANTIQUES

$$Z = \prod_i z_i \quad \text{avec} \quad z_i = \sum_{n_i} e^{-\beta n_i (E_i - \mu)}$$

$\hookrightarrow$  calcul possible en grand-canonique  
(en canonique  $\sum n_i = N$ )

$$J = -kT \sum_i \ln(z_i)$$

$$\langle n_i \rangle = kT \frac{\partial \ln(z_i)}{\partial \mu}$$

• Statistique Fermi-Dirac

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta(E_i - \mu)}}$$

(nbre d'occupation de chaque état équivalent à une proba)  
 $E_F = \mu$  : niveau de Fermi

Fermions de spins  $s$  alors niveau d'énergie dégénéré  $2s+1$  fois

• Statistique Bose-Einstein

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1}$$

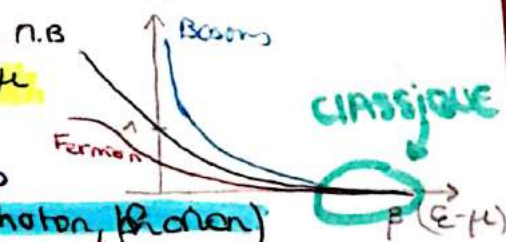
équilibre stable  $\mu < E_0$

$$\langle n_i \rangle = z_i - 1$$

• Statistique Maxwell-Boltzmann

$$\langle n_i \rangle = e^{-\beta(E_i - \mu)} \ll 1 \rightarrow kT \gg E_i - \mu$$

$\hookrightarrow$  suppose que les états sont faiblement couplés



• Statistique de Planck  $\rightarrow$  Oscillateur (photon, phonon)

$$E_n = (\frac{1}{2} + n) h\nu$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$$