Semaine 9

$$\underbrace{\boxed{\Sigma_1 \,\big|\, \Sigma_2}}_{\Sigma_1 \sqcup \Sigma_2}$$

slide 9. On dit que une grandeur X est extensive lorsque pour deux systèmes Σ_1 et Σ_2, $\boxed{X_{tot} = X_{\Sigma_1 \sqcup \Sigma_2} = X_{\Sigma_1} + X_{\Sigma_2}}$

exemples : $X =$ E énergie
N nombre de particules
V volume
S entropie

donc ici, $\Sigma_1 = \Sigma$, $\Sigma_2 = R$: $S_{tot} = S_\Sigma + S_R$

l'extensivité d'une grandeur X veut aussi dire que si on modifie la taille d'un système d'un facteur $\lambda \in \mathbb{R}^+$, alors X est modifié en λX. Exemple : $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$

slide 10 Si Σ est dans l'état i, alors R doit avoir une énergie $E_{TOT} - E_i$ et un nombre de particules $N_{TOT} - N_i$

$$p_i = \frac{\text{nombre de micro-états de } \{\Sigma \times R\} \text{ tel que } \Sigma \text{ est dans l'état } i}{\text{nombre total de micro-états de } \{\Sigma \times R\}}$$

$$p_i = \frac{W_R(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)}{W_{tot}(E_{tot}, N_{tot})}$$

slide 11 $\quad S_{microcanonique} = k_B \ln W$

↳ $W = e^{\frac{S}{k_B}}$

slide 12 $\quad$ développement limité

$$f(x_0+\varepsilon_1,\ y_0+\varepsilon_2) \underset{\substack{\varepsilon_1\to 0\\ \varepsilon_2\to 0}}{=} f(x_0,y_0) + \frac{\partial f}{\partial x}(x_0,y_0).\varepsilon_1 + \frac{\partial f}{\partial y}(x_0,y_0).\varepsilon_2 + o(\varepsilon_1,\varepsilon_2)$$

slide 14 $\quad$ identité thermodynamique $\quad dE = TdS - pdV + \mu\, dN$

↳ $dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$

↳ $\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$, $\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$

slide 15 $\quad$ À l'équilibre, le système $\{\Sigma + R\}$, qui est isolé, a une entropie maximale par rapport aux degrés de liberté internes comme E_Σ , N_Σ

$E_R = E_{TOT} - E_\Sigma \rightarrow \frac{dE_R}{dE_\Sigma} = -1$

↳ $$0 = \frac{\partial S_{TOT}}{\partial E_\Sigma} = \frac{\partial S_\Sigma}{\partial E_\Sigma} + \frac{\partial S_R}{\partial E_\Sigma} \underset{\substack{\uparrow\\ \text{règle de la chaîne}}}{=} \frac{\partial S_\Sigma}{\partial E_\Sigma} + \frac{\partial S_R}{\partial E_R}\frac{dE_R}{dE_\Sigma}$$

$$0 = \frac{\partial S_\Sigma}{\partial E_\Sigma} - \frac{\partial S_R}{\partial E_R} = \frac{1}{T_\Sigma} - \frac{1}{T_R} \rightarrow \boxed{T_\Sigma = T_R} \equiv T$$

idem $\quad 0 = \frac{\partial S_{TOT}}{\partial N_\Sigma}$ $\quad$ donc $\quad 0 = \frac{\mu_\Sigma}{T_\Sigma} - \frac{\mu_R}{T_R} \rightarrow \boxed{\mu_\Sigma = \mu_R} \equiv \mu$

• La fonction de partition grand canonique s'écrit

$$Z_G = \sum_{E_i, N_j} W(E_i, N_j)\, e^{-\frac{E_i - \mu N_j}{k_B T}}$$

$$= \sum_{N_j} \sum_{E_i} W(E_i, N_j)\, e^{-\frac{E_i}{k_B T}}\, e^{\frac{N_j \mu}{k_B T}}$$

$$= \sum_{N_j} e^{\frac{N_j \mu}{k_B T}} \underbrace{\sum_{E_i} W(E_i, N_j)\, e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}_{Z_{N_j}}$$

Z_{N_j} : fonction de partition canonique à N_j fixé

<u>slide 16</u>

Les micro-états accessibles correspondent à j particules adsorbées,

avec $0 \leq j \leq N_s$, $j \in \mathbb{N}$ donc $N_j = j$, $E_j = j(-\Delta)$

avec $W_j = \binom{N_s}{j} = \dfrac{N_s!}{j!\,(N_s - j)!}$ le nombre de manière de choisir

"j parmi N_s"

j sites d'adsorption parmi les N_s

Alors la fonction de partition est

$$(a+b)^N = \sum_{k=0}^{N} \binom{N}{k} a^k b^{N-k}$$

$$Z_G = \sum_{j=0}^{N_s} W_j\, e^{-\frac{E_j - N_j \mu}{k_B T}} = \sum_{j=0}^{N_s} \binom{N_s}{j} \underbrace{e^{j\frac{(\Delta+\mu)}{k_B T}}}_{\left(e^{\frac{\Delta+\mu}{k_B T}}\right)^j} = \left(1 + e^{\frac{\Delta+\mu}{k_B T}}\right)^{N_s}$$

<u>slide 19</u> :

$$\langle N\rangle = \sum_{\{i\}} p_i N_i = \sum_{\{i\}} \frac{e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{Z_G} N_i$$

$$= \frac{1}{Z_G} \sum_{\{i\}} \underbrace{e^{-\beta(E_i-\mu N_i)} N_i}_{\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}\right)}$$

$$= \frac{1}{Z_G}\frac{1}{\beta} \sum_{\{i\}} \frac{\partial}{\partial\mu}\left(e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}\right)$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z_G}\frac{\partial}{\partial\mu}\Big(\underbrace{\sum_{\{i\}} e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}_{Z_G}\Big)$$

$$(\ln f)' = \frac{f'}{f}$$

$$\boxed{\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}(\ln Z_G)}$$

<u>Slide 20</u> on avait calculé $Z_G = \left(1+e^{\frac{\Delta+\mu}{k_BT}}\right)^{N_S}$

on déduit $\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial\mu} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\left(N_S \ln\left(1+e^{\beta(\Delta+\mu)}\right)\right)$

$$= \frac{N_S}{\cancel{\beta}} \frac{\cancel{\beta}\cdot e^{\beta(\Delta+\mu)}}{1+e^{\beta(\Delta+\mu)}} = N_S \frac{1}{e^{-\beta(\Delta+\mu)}+1}$$

<u>slide 22</u>

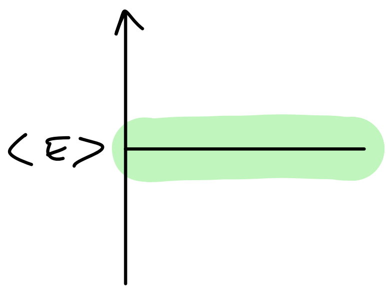
On calcule

$$\frac{\partial^2 Z_G}{\partial\mu^2} = \frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\left(\sum_{\{i\}} e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}\right) = \frac{\partial}{\partial\mu}\left(\sum_{\{i\}} (\beta N_i)\, e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}\right)$$

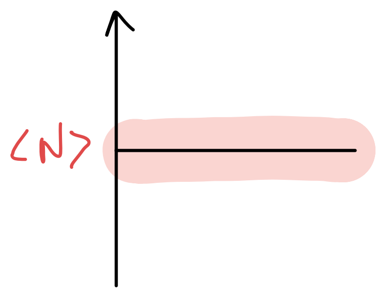
$$\frac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2} = \sum_{\{i\}} (\beta N_i)^2 \, e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$$

$$\hookrightarrow \quad \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z_G} \frac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2} = \sum_{\{i\}} N_i^2 \underbrace{\frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{Z_G}}_{p_i} = \langle N^2 \rangle$$

Slide 23



$$\updownarrow \quad \Delta E = \sqrt{\underbrace{\langle \Delta E^2 \rangle}_{-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \propto N}} \underset{N \to +\infty}{\propto} \sqrt{N}$$



$$\updownarrow \quad \Delta N = \sqrt{\underbrace{\langle \Delta N^2 \rangle}_{\frac{1}{\beta}\frac{\partial N}{\partial \mu} \propto N}} \underset{N \to +\infty}{\propto} \sqrt{N}$$

Slide 24 $\quad g$ transformée de Legendre de $f(x,y)$ par rapport à y

$$g = f - y \frac{\partial f}{\partial y}$$

Exemple : l'énergie libre $F = E - TS$ est la transformée de Legendre de l'énergie E :

$$F = E - S \underbrace{\left.\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}}_{T}$$

Le grand potentiel est la double transformée de Legendre de E

$$J = E - S \underbrace{\left.\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}}_{T} - N \underbrace{\left.\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,S}}_{\mu} = E - TS + \mu N$$

la différentielle dJ s'écrit

$$\begin{aligned} dJ &= d(E - TS - \mu N) \\ &= dE - d(TS) - d(\mu N) \qquad d(fg) = df \cdot g + g\, df \\ &= T\cancel{dS} - p dV + \cancel{\mu dN} - S dT - \cancel{T dS} - \cancel{\mu dN} - N d\mu \\ &= -p dV - S dT - N d\mu \end{aligned}$$

Slide 26

Le grand potentiel $J(T, V, \mu)$ est extensif :

$$\forall \lambda \in \mathbb{R}^+, \quad J(T, \lambda V, \mu) = \lambda J(T, V, \mu)$$

on dérive par rapport à λ

$$\frac{d}{d\lambda}\Big(J(T, \lambda V, \mu)\Big) = J(T, V, \mu)$$

$$\parallel$$

$$V \cdot \frac{\partial J}{\partial V}(T, \lambda V, \mu) = J(T, V, \mu)$$

Soit une fonction f,

$$(x, y) \overset{f}{\longmapsto} f(x, y)$$

les dérivées partielles sont $\frac{\partial f}{\partial x}(x,y)$ et $\frac{\partial f}{\partial y}(x,y)$

soit $x_0, y_0 \in \mathbb{R}$

on considère $\lambda \overset{g}{\longmapsto} f(x_0, \lambda y_0)$

alors $g'(\lambda) = \frac{d}{d\lambda}\Big(f(x_0, \lambda y_0)\Big) = y_0 \cdot \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, \lambda y_0)$

on évalue en $\lambda = 1$, $\quad \underbrace{V \cdot \frac{\partial J}{\partial V}(T, V, \mu)}_{-p(T, V, \mu)} = J(T, V, \mu)$

donc $\boxed{J = -pV}$