

Calcul de la distribution d'équilibre n_i^0 d'un système, à partir du nombre de micro-états W

Exemple d'un système isolé ($U = \text{Cte}$), avec un nombre de particules conservé ($N = \text{Cte}$). On suppose que les n_i et g_i sont très grands.

On pose le problème d'optimisation sous contraintes

$$(P) \text{ Trouver } n_i^0 \text{ tel que } \begin{cases} \ln W[n_i^0] = \max_{n_i} \ln W[n_i] \\ U = \text{Cte (Contrainte 1)} \\ N = \text{Cte (Contrainte 2)} \end{cases}$$

La solution de (P) est nécessairement solution de

$$(P') \text{ Trouver } n_i^0 \text{ tel que } \begin{cases} d \ln W[n_i^0] = 0 \\ dU = 0 \\ dN = 0 \end{cases}$$

Ce problème (P') est équivalent à

$$(P'') \text{ Trouver } n_i^0 \text{ tel que : } \forall a, b, c \neq 0, a d \ln(W[n_i^0]) + b dU + c dN = 0$$

où a, b, c sont les multiplicateurs de Lagrange.

Intérêt des multiplicateurs de Lagrange : Se ramener à 1 seule équation, en incluant implicitement les contraintes dans la fonction à extrémiser.

Un seul multiplicateur de Lagrange par contrainte suffit. En divisant par a et en posant $\beta = -\frac{b}{a}$, $\alpha = -\frac{c}{a}$, (P'') se réécrit

$$(P'') \text{ Trouver } n_i^0 \text{ tel que : } \forall \alpha, \beta \neq 0, d \ln(W[n_i^0]) - \beta dU - \alpha dN = 0$$

α est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte "Conservation de N ", β est celui associé à la contrainte "Conservation de U ".

Grâce à la formule de Stirling $\ln(x!) \underset{x \rightarrow +\infty}{\sim} x \ln(x) - x$, on écrit ensuite l'équation restante sous la forme

$$\forall \alpha, \beta \neq 0, d \ln(W[n_i^0]) - \beta dU - \alpha dN = \sum_i A_i dn_i = 0$$

où les quantités A_i s'expriment en fonction de $n_i^0, g_i, \epsilon_i, \alpha, \beta \dots$ **Exemple :** pour la distribution de Bose-Einstein,

$$A_i = \ln\left(\frac{n_i^0 + g_i}{n_i^0}\right) - \beta \epsilon_i - \alpha \quad (1)$$

On utilise ensuite le fait que les variations dn_i sont indépendantes, et que la distribution d'équilibre n_i^0 doit vérifier l'équation ci-dessus quelles que soient ces variations. On a donc :

$$\forall \alpha, \beta \neq 0, \sum_i A_i dn_i = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \forall \alpha, \beta \neq 0, \quad \forall i, A_i = 0$$

On en déduit, pour tout i , l'expression de n_i^0 en fonction de $g_i, \epsilon_i, \alpha, \beta \dots$

Remarque Ici, β a été introduit de manière purement mathématique comme le multiplicateur de Lagrange associé à la conservation de U . Sa valeur est déterminée lorsqu'on fait le lien entre la physique statistique et la thermodynamique. Afin d'assurer la cohérence de ces deux théories, on a nécessairement, à l'équilibre

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

De même, α s'interprète en fonction du potentiel chimique μ (en J.mol^{-1}), correspondant à la variation d'énergie interne U du système en fonction de la quantité de matière. On retrouvera cette grandeur dans le cas du gaz parfait de bosons en nombre déterminé (séance 3/4)...

Calcul des grandeurs thermodynamiques en fonction de la fonction de partition Z

Comme indiqué dans le cours, la connaissance de

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

permet de calculer toutes les grandeurs thermodynamiques du système. Mais pour cela, il faut connaître leur expression en fonction de Z ...

Les 2 grandeurs servant de base pour le calcul de toute autre grandeur en fonction de Z , sont

— **Energie interne U (extensive, en J)**

$$U = \sum_i \epsilon_i n_i$$

— **Entropie S (extensive, en $J.K^{-1}$)**

$$S = k \ln W$$

On détaille ici **comment calculer U et S en fonction de Z** . On définit les autres grandeurs thermodynamiques, dont l'expression en fonction de Z découle naturellement.

Pour calculer U en fonction de Z : écrire la distribution d'équilibre n_i^0 en y faisant apparaître Z (comme dans le TD1), puis utiliser la définition de l'énergie interne à l'équilibre

$$U = \sum_i \epsilon_i n_i^0$$

Les ϵ_i apparaissent en prenant la dérivée de Z en fonction de U (voir corrigé du TD1 pour un exemple).

La connaissance de $U(Z)$ permet de calculer une première grandeur thermodynamique :

— **Capacité calorifique à volume constant C_v (intensive, en $J.K^{-1}$)** : à volume constant, énergie à fournir au système pour augmenter sa température de 1 degré

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$$

Pour calculer S en fonction de Z : Partir de la définition $S = k \ln W$, exprimer S en fonction de U , et remplacer U par son expression en fonction de Z établie précédemment (voir corrigé du TD1 pour un exemple).

La connaissance de $S(Z)$ et $U(Z)$ permet de déduire les autres grandeurs thermodynamiques :

— **Énergie libre F , Enthalpie H , Enthalpie libre G (extensives, en J)**

$$F = U - TS \quad H = U + PV \quad G = H - TS = U + PV - TS$$

— **Pression P (intensive, en $J.m^{-3}$)**

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

— **Capacité calorifique à pression constante C_P (intensive, en $J.K^{-1}$)** : à pression constante, enthalpie à fournir au système pour augmenter sa température de 1 degré

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T}$$

Remarque : L'expression des grandeurs thermodynamiques en fonction de Z est entièrement déterminée par la distribution d'équilibre n_i^0 et le nombre de micro-états W .

Grandeurs thermodynamiques molaires : S'obtiennent à partir des grandeurs thermodynamiques ci-dessus, en prenant 1 mole de particules (remplacer N par le nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A).

Nombre de micro-états W pour un gaz parfait classique (statistique de Maxwell-Boltzmann), cas indiscernable et cas discernable - Autre raisonnement possible

La statistique de Maxwell-Boltzmann donne la distribution d'équilibre d'un gaz parfait classique

$$n_i^0 = \frac{g_i}{e^\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$$

Cette distribution d'équilibre est obtenue en prenant celle du gaz parfait de bosons ou de fermions, et en passant à la limite classique

$$\frac{n_i}{g_i} \ll 1$$

Le nombre de micro-états, de même, peut se calculer en partant du nombre de micro-états pour le gaz parfait de bosons (W^{BE} , BE pour Bose-Einstein) ou de fermions (W^{FD} , FD pour Fermi-Dirac), et en passant à la limite classique.

On part du gaz parfait de bosons. Le raisonnement de dénombrement du cours considère les particules comme indiscernables, et donne

$$W^{\text{BE}} = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

Comme indiqué dans le corrigé du TD, on peut réécrire W^{BE} sous la forme

$$W^{\text{BE}} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \left(1 + \frac{0}{g_i}\right) \dots \left(1 + \frac{n_i - 1}{g_i}\right)$$

puis on passe à la limite classique : au premier ordre, tous les termes entre parenthèses deviennent égaux à 1, et on en déduit le nombre de micro-états W_2 pour le gaz parfait classique avec particules indiscernables

$$\boxed{W^{\text{BE}} \xrightarrow[\frac{n_i}{g_i} \ll 1]{} W_2 = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}}$$

On peut aussi partir du gaz parfait de fermions. Les particules sont aussi considérées comme indiscernables, et on a

$$W^{\text{FD}} = \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!}$$

On a cette fois

$$W^{\text{FD}} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \left(1 - \frac{0}{g_i}\right) \dots \left(1 - \frac{n_i - 1}{g_i}\right)$$

En passant à la limite classique, on retrouve

$$\boxed{W^{\text{FD}} \xrightarrow[\frac{n_i}{g_i} \ll 1]{} W_2 = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}}$$

Pour le cas discernable, il suffit de prendre le nombre de micro-états dans le cas indiscernable, et de rajouter **toutes** les permutations possibles sur l'ensemble des N particules. Cela donne tout simplement $W_1 = N! W_2$, soit

$$\boxed{W_1 = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}}$$