Physique statistique

I. Introduction

II. Ensemble micro-canonique

III. Ensemble canonique

IV. Ensemble grand-canonique

V. Exemples d'applications

1. Gaz parfait
2. Paramagnétisme à 2 niveaux
3. Adsorption

I. Introduction à la Physique statistique

Thermodynamique

- Etude des relations entre les propriétés macroscopiques pour un système
- Evolutions de ces propriétés avec la température

- Gaz/Liquide $f(P,V,T,n) = 0$

$$PV = nRT$$ Gaz parfait

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$ Gaz de Van der Waals

- Système magnétique $f(M,H,T,n) = 0$

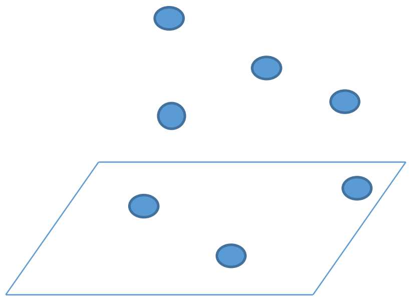
$$\chi = \frac{M}{H}$$

$$\chi = \frac{C}{T}$$ Paramagnétique

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$ Ferromagnétique

- Adsorption

$$\theta = \frac{N}{M} = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}$$



Physique statistique

- Les propriétés macroscopiques d'un système résultent de sa nature microscopique

Interaction entre atomes ou molecules

- La physique statistique permet de faire le lien entre les propriétés microscopiques du système et ses propriétés macroscopiques

Propriétés macroscopiques à l’équilibre

- Résultent d’une moyenne sur chaque atome ou molécule
- Invariance avec le temps (moyenne temporelle)

Propriété mécanique de chaque atome $\xrightarrow{\text{Moyenne d’ensemble (sur atomes)}}$ $\xrightarrow{\text{Moyenne Sur le temps}}$ $\xrightarrow{\text{Physique statistique}}$ Propriétés thermodynamiques

position, vitesse, énergie,

Température, pression, énergie,
Compressibilité, enthalpie, aimantation, etc…

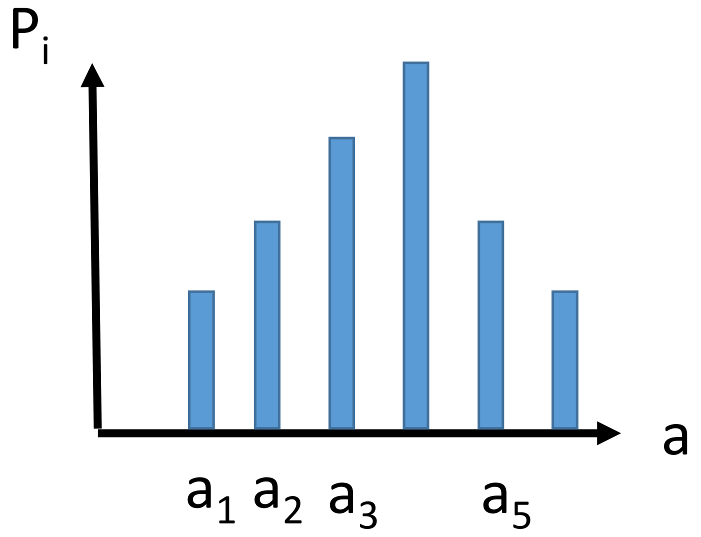
Description des états:

Macro-états : T, P, V, … (quelques variables)

Micro-états : position, vitesse de chaque particules ($\sim 10^{23}$ variables)

$$P(a_i) = \frac{n(a_i)}{n} = \frac{n(a_i)}{\sum n(a_i)}$$

$$\sum P(a_i) = 1$$



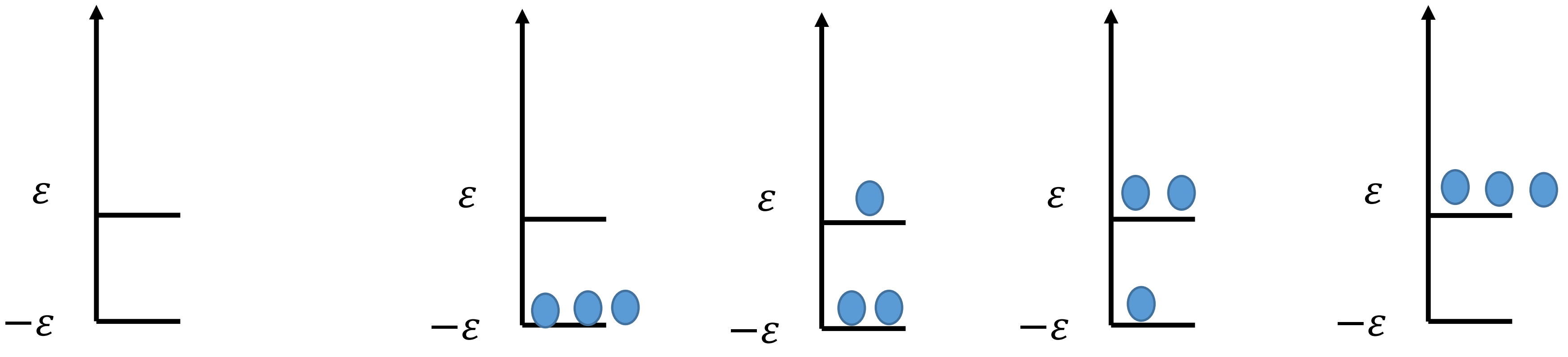
$$\sum a_i P(a_i) = < a >$$

$$\sum f(a_i) P(a_i) = < f(a >$$

Déterminer la function de distribution
est au coeur de la physique statistique

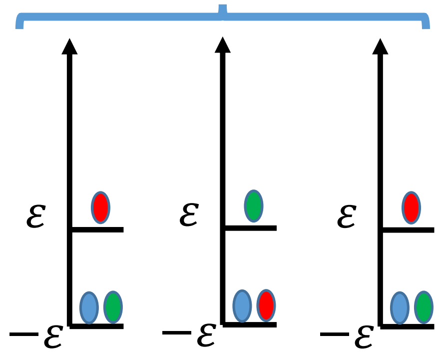
Micro-états : une configuration microscopique du système

$Energie$



$Macroétats$	$E = -3\varepsilon$	$E = -\varepsilon$	$E = +\varepsilon$	$E = +3\varepsilon$	
$Microétats$	1	1	1	1	$particules\ indiscernables$
	1	3	3	1	$particules\ discernables$

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$



$particules\ discernables$	$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$
$particules\ indiscernables$	$\frac{1}{n!} C_n^k = \frac{1}{k!(n-k)!}$

Arrangements microscopiques de 6 particules sur 8 niveaux ayant une énergie totale de 8E

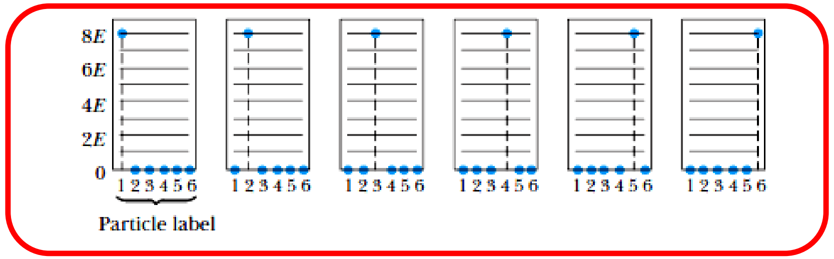
20 microétats pour ce macroétat si les particules sont indiscernables

1287 microétats si les particules sont discernables

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

$$C_6^1 . C_5^1 = 6 \times 5 = 30$$

$$C_6^1 . C_5^2 = 6 \times 10 = 60$$



Chaque arrangement possède plusieurs configurations possibles si les particules sont discernables

6 configurations possibles pour cet arrangement si les particules sont discernables

II.Ensemble micro-canonique

E,V, N

Variables macroscopiques fixes

Système fermé et isolé

Boltzmann (1844-1906)

- Equiprobabilité des micro-états (Ergocidité)
- $S(E,V,N) = k_B \ln[\Omega(E,V,N)]$
- $S(E,V,N)$ Maximum à l'équilibre

$k_B = 1.38\ 10^{-23}$ J/K

$$P = \frac{1}{\Omega(E,V,N)}$$

avec

nombre de microétats accessibles

$\Omega(E,V,N)$

$$S = -k \sum_i P_i ln P_i$$

Théorie de l'information

mesure du désordre

$$\Omega(E,V,N)$$

$$S(E,V,N) = k_B \ln[\Omega(E,V,N)]$$

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right]_{V,N} = k_B \left.\frac{\partial ln\Omega(E,V,N)}{\partial E}\right]_{V,N}$$

$$\frac{p}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right]_{V,N} = k_B \left.\frac{\partial ln\Omega(E,V,N)}{\partial V}\right]_{E,N}$$

$$\frac{-\mu}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right]_{V,N} = k_B \left.\frac{\partial ln\Omega(E,V,N)}{\partial N}\right]_{E,V}$$

Toute la difficulté réside dans la détermination de

$$\Omega(E,V,N)$$

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

$$S(E,V,N)$$

Fonction d'état

$$dE = \underbrace{TdS}_{\delta Q} \underbrace{- pdV + \mu dN}_{\delta W}$$

Entropie statistique

$$S = -k\sum_i P_i ln P_i$$

Théorie de l'information
mesure du désordre

Entropie Thermodynamique

$$S = -k_B\sum_i P_i ln P_i$$

$$k = k_B$$

k_B= 1.38 10^{-23} J/K

III. Ensemble canonique

Variables macroscopiques fixes

E,V, N

T fixe

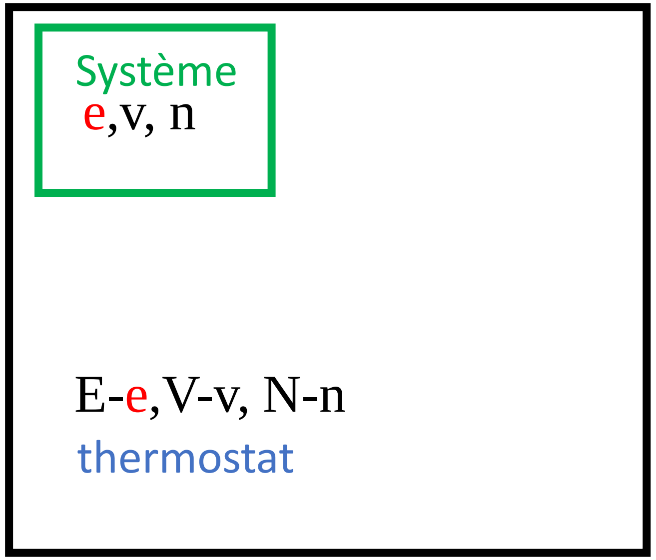
Système fermé en contact avec un thermostat (Température T) c'est à dire pouvant échanger de la chaleur avec celui-ci

- Probabilité de Maxwell Boltzmann
- $F(T,V,N) = -k_B \mathrm{T}.\ln[Z(T,V,N)]$
- $F(T,V,N)$ Minimum à l'équilibre

$P = \frac{1}{Z}\exp(-\frac{E}{k_B T})$ avec

$Z(T,V,N) = \sum_E \exp(-\frac{E}{k_B T})$

Univers(U)=système(Sys)+Thermostat (Th)



Loi de distribution

$$\Omega_U(E,V,N) = \sum_e \Omega_U(\{E-e\},\{e\})$$

$$\Omega_U(\{E-e\},\{e\}) = \Omega_{Th}(E-e,V-v,N-n).\,\Omega_{Sys}(e,v,n)$$

U
système
isolé fermé

microcanonique

$$P = \frac{1}{\Omega_U(E,V,N)}$$

Microétat de U

$$P(e) = \frac{\Omega_{Th}(E-e,V-v,N-n)}{\Omega_U(E,V,N)}$$

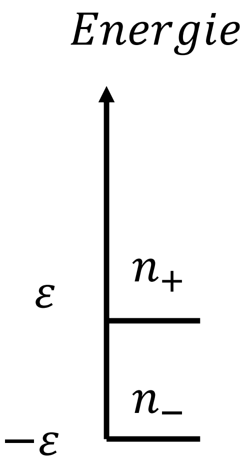
Microétat de Sys
associé à un macroétat e

$$\Omega_U(\{E-e\},\{e\})$$

Pour un macroétat e

Plusieurs microétats possibles n_+^{Sys}

Système



$$n = n_+^{Sys} + n_-^{Sys}$$

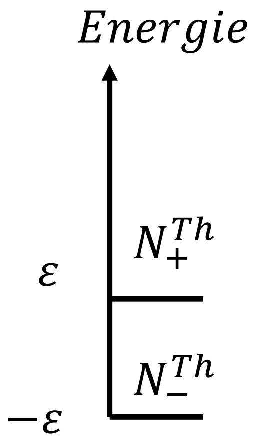
$$e = (2n_+^{Sys} - n)\varepsilon$$

$$\Omega_{Sys}(e, v, n) = C_n^{n_+^{Sys}}$$

Pour un macroétat $E-e$

Plusieurs microétats possibles N_+^{Th}

thermostat



$$N - n = N_+^{Th} + N_-^{Th}$$

$$E - e = (2N_+^{Th} - N + n)\varepsilon$$

$$\Omega_{Th}(E-e, V, N-n) = C_n^{N_+^{Th}}$$

N_+^{Th} est fixé si n_+^{Sys} l'est

$$\boxed{\Omega_U(\{E-e\},\{e\}) = \Omega_{Th}(E-e, V-v, N-n).\,\Omega_{Sys}(e, v, n)}$$

Loi de distribution

$$\Omega_U(\{E-e\},\{e\}) = \Omega_{Th}(E-e, V-v, N-n).\,\Omega_{Sys}(e,v,n)$$

$$S = k_B \ln[\Omega]$$

$$P = \frac{\Omega_{Th}(E-e, V-v, N-n)}{\Omega_U(E,V,N)}$$

Microétat de Sys
associé à un macroétat e

$$P(e) = \frac{1}{\Omega_U(E,V,N)}.\exp[\frac{S_{Th}(E-e,V,N)}{k_B}]$$

$$S_{Th}(E-e, V-v, N-n) = S_{Th}(E, V-v, N-n) - \frac{e}{T_{Th}}$$

car

$$\left.\frac{\partial S_{Th}}{\partial E}\right]_{v,n} = \frac{1}{T_{Th}}$$ et à l'équilibre, $$T = T_{Th}$$

(Voir plus loin)

$$P(e) = \boxed{\frac{\exp[\frac{S_{Th}(E,V-v,N-n)}{k_B T}]}{\Omega_U(E,V,N)}}.\exp[\frac{-e}{k_B T}]$$

$$\boxed{P(e) = \boxed{\frac{1}{Z(T,v,n)}}.\exp[\frac{-e}{k_B T}]}$$

Loi de distribution

$$P(e) = \boxed{\frac{1}{Z(T,v,n)}}.\exp[\frac{-e}{k_B T}]$$

$$\sum_e P(e) = 1$$

$$Z(T,v,n) = \sum_e \exp[\frac{-e}{k_B T}]$$

$$Z(T,v,n)$$

est la fonction de partition du système

Thermodynamique

Extensivité de l'entropie

$$S_U(\{E-e;e\},V,N) = s(e,v,n) + \boxed{S_{Th}(E-e,V-v,N-n)}$$

$$S_{Th}(E-e,V-v,N-n) = S_{Th}(E,V-v,N-n) - \frac{e}{T_{Th}}$$

$$S_U(\{E-e;e\},V,N) = s(e,v,n) + \boxed{S_{Th}(E,V-v,N-n) - \frac{e}{T_{Th}}}$$

$$s(e,v,n) - \frac{e}{T} = -f$$

Minimum à l'équilibre

$S_U(\{E-e;e\},V,N)$

maximale

à l'équilibre

$$\left.\frac{\partial s}{\partial e}\right]_{v,n} = \frac{1}{T}$$

$$dS_U = \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Th}}\right] de$$

Micro-canonique appliqué à l'Univers

$S_U(\{E-e;e\},V,N)$

maximale à l'équilibre

A l'équilibre, $T = T_{Th}$

Hors équilibre, flux de chaleur de la haute température vers la plus basse

Potentiel Thermodynamique

Extensivité de l'entropie

$$S_U(\{E-e;e\},V,N) = s(e,v,n) + \boxed{S_{Th}(E-e,V-v,N-n)}$$

$$S_{Th}(E-e,V-v,N-n) = S_{Th}(E,V-v,N-n) - \frac{e}{T}$$

$$S_U(\{E-e;e\},V,N) = s(e,v,n) + \boxed{S_{Th}(E,V-v,N-n) - \frac{e}{T_{Th}}}$$

$$s(e,v,n) - \frac{e}{T_{Th}}$$

maximale à l'équilibre

Micro-canonique appliqué à l'Univers

$$S_U(\{E-e;e\},V,N)$$

maximale à l'équilibre

A l'équilibre, $T = T_{Th}$

$$f = e - Ts$$

minimale à l'équilibre

Microscopique/Macroscopique

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(T,V,N)} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$S = -k_B \sum_i P_i . \boxed{lnP_i}$$

$$S = -k_B \sum_i P_i . \boxed{[-\beta E_i - lnZ]}$$

$$E \approx < E >= \sum_i P_i E_i$$

Voir démonstration plus loin

$$S = \frac{E}{T} + k_B lnZ$$

$$F = E - TS$$

$$F(T,V,N) = -k_B \mathrm{T}.\ln[Z(T,V,N)]$$

Microscopique/Macroscopique

$$Z(T,V,N)$$

$$F(T,V,N) = -k_B \mathrm{T}.\ln[Z(T,V,N)]$$

$$S = -\left.\frac{\partial[k_B T.\ln Z(T,V,N)]}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$P = k_B T \left.\frac{\partial \ln Z(T,V,N)}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$\mu = -k_B T \left.\frac{\partial \ln Z(T,V,N)}{\partial N}\right]_{T,V}$$

$$dF = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right]_{V,N} dT + \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right]_{T,N} \mathrm{dV} + \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right]_{V,T} dN$$

F fonction d’état

$$F = E - TS$$

$$dF = SdT - PdV + \mu dN$$

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

$$Z(T,V,N)$$

$$F(T,V,N) = -k_B \mathrm{T}.\ln[Z(T,V,N)]$$

$$S = -\left.\frac{\partial[k_B T.\, lnZ(T,V,N)]}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$P = k_B T\left.\frac{\partial lnZ(T,V,N)}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$\mu = -k_B T\left.\frac{\partial lnZ(T,V,N)}{\partial N}\right]_{T,V}$$

Toute la difficulté réside dans la détermination de

$$Z(T,V,N)$$

particules indiscernables $(P.I.)$

particules discernables $(P.D.)$

$$Z_{P.I.} = Z_{P.D}(T,V,N)/N!$$

Fluctuations

$$< E > = \sum_i P_i . E_i = \sum_{E_i} \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(T,v,n)} . E_i$$

$$Z(T,v,n) = \sum_{E_i} e^{-\beta E_i}$$

$$\left.\frac{\partial Z(T,v,n)}{\partial \beta}\right]_{v,n} = \sum_{E_i} (-\beta E_i) e^{-\beta E_i}$$

$$\left.\frac{\partial < E >}{\partial \beta}\right]_{v,n} = \sum \frac{(-E_i) e^{-\beta E_i}}{Z} E_i + \sum \frac{\left.\frac{-\partial Z(T,v,n)}{\partial \beta}\right]_{v,n}}{Z^2} . e^{-\beta E_i} E_i$$

$$< E^2 > = \sum_i P_i . E_i^2 = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} . E_i^2$$

$$\left.\frac{\partial < E >}{\partial \beta}\right]_{v,n} = -< E^2 > + < E >^2$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\left.\frac{\partial <E>}{\partial \beta}\right]_{v,n} = \left.\frac{\partial <E>}{\partial T}\right]_{v,n} . \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$\left.\frac{\partial < E >}{\partial T}\right]_{v,n} = C_v$$

$$\frac{C_v}{k_B T^2} = < E^2 > - < E >^2$$

Fluctuations

$$\sigma(E) = \frac{\sqrt{< E^2 > - < E >^2}}{< E >}$$

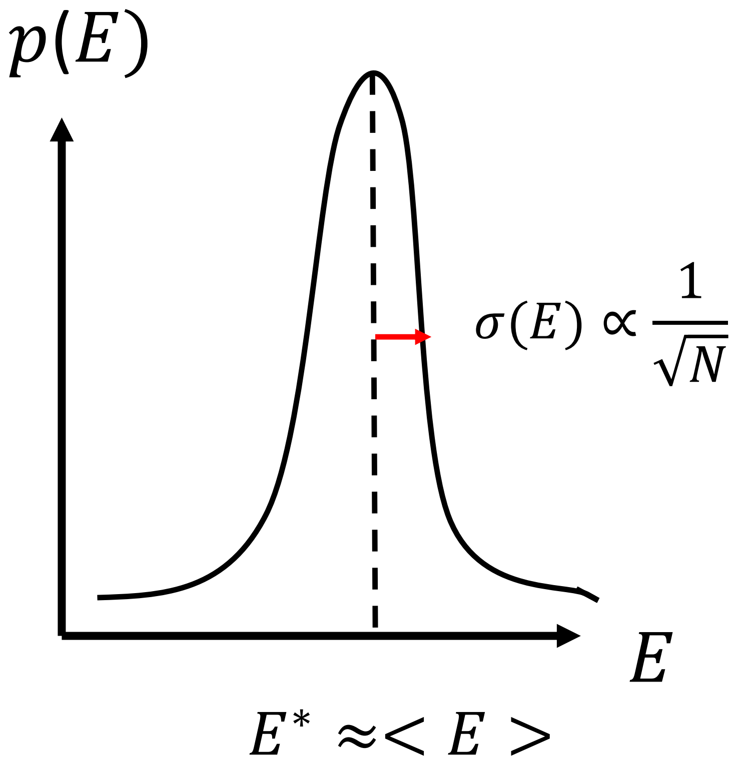
$$\sigma(E) = \frac{\sqrt{\frac{C_v}{k_B T^2}}}{< E >} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$\frac{C_v}{k_B T^2} = < E^2 > - < E >^2$$

$< E >$

C_v

Grandeurs extensives



IV. Ensemble grand-canonique

Variables macroscopiques fixes

$$\begin{array}{cc} E, V, & N \\ \downarrow & \downarrow \\ T & \mu \\ \text{fixe} & \text{fixe} \end{array}$$

Système ouvert en contact avec un thermostat (Température T) c'est à dire pouvant échanger de la chaleur avec celui-ci et des particules

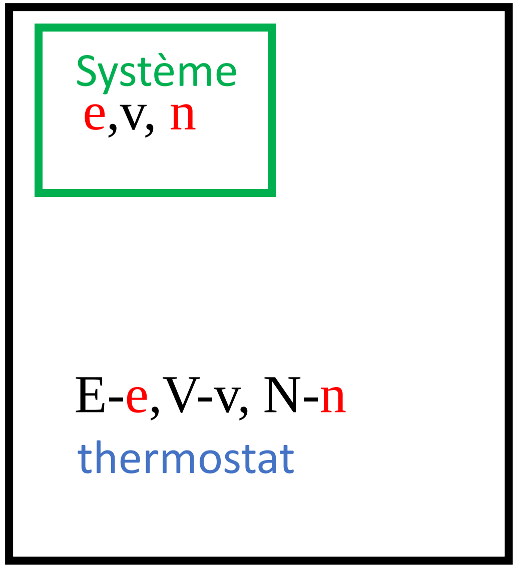
- $J = -k_B\mathrm{T}.\ln[\Xi(T,V,\mu)]$
- $J = -PV$ Minimum à l'équilibre

$$P = \frac{1}{\Xi}\exp(-\frac{E}{k_BT}).\exp(\frac{\mu N}{k_BT})$$ avec

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty}\exp(\frac{\mu N}{k_BT}).\sum_{E}\exp(-\frac{E}{k_BT})$$

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty}\exp(\frac{\mu N}{k_BT}).Z(T,V,N)$$

Univers(U)=système(Sys)+Thermostat (Th)



$$\Omega_U(E,V,N) = \sum_n \sum_e \Omega_U(\{E-e,N-n\},\{e,n\})$$

$$\Omega_U(\{E-e,N-n\},\{e,n\}) = \Omega_{Th}(E-e,V-v,N-n).\,\Omega_{Sys}(e,v,n)$$

U
système
isolé et fermé

microcanonique

$$P = \frac{1}{\Omega_U(E,V,N)}$$

Microétat de U

$$P(e,n) = \frac{\Omega_{Th}(E-e,V-v,N-n)}{\Omega_U(E,V,N)}$$

Microétat de Sys
associé à un macroétat e,n

$$\Omega_U(\{E-e\},\{e\}) = \Omega_{Th}(E-e, V-v, N-n).\,\Omega_{Sys}(e,v,n)$$

$$S = k_B \ln[\Omega]$$

$$P = \frac{\Omega_{Th}(E-e, V-v, N-n)}{\Omega_U(E,V,N)}$$

Microétat de Sys
associé à un macroétat e, n

$$P(e,n) = \frac{1}{\Omega_U(E,V,N)}.\exp\left[\frac{S_{Th}(E-e,V,N-n)}{k_B}\right]$$

$$S_{Th}(E-e, V-v, N-n) = S_{Th}(E, V-v, N) - \frac{e}{T} + \frac{\mu n}{T}$$

car

$$\left.\frac{\partial S_{Th}}{\partial E}\right]_{v,n} = \frac{1}{T_{Th}}$$

$$\left.\frac{\partial S_{Th}}{\partial N}\right]_{v,n} = \frac{-\mu_{Th}}{T_{Th}}$$

et à l'équilibre,

$$T = T_{Th}$$

$$\mu = \mu_{Th}$$

$$P(e,n) = \boxed{\frac{\exp\left[\frac{S_{Th}(E,V-v,N)}{k_B T}\right]}{\Omega_U(E,V,N)}}.\exp\left[\frac{\mu n - e}{k_B T}\right]$$

$$P(e,n) = \boxed{\frac{1}{\Xi(T,v,\mu)}}.\exp\left[\frac{\mu n - e}{k_B T}\right]$$

Loi de distribution

$$P(e,n) = \boxed{\frac{1}{\Xi(T,v,\mu)}} . \exp[\frac{\mu n - e}{k_B T}]$$

$$\boxed{\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{e} P(e,n) = 1}$$

$$\Xi(T,v,\mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp[\frac{\mu n}{k_B T}] \sum_{e} \exp[\frac{-e}{k_B T}]$$

$$\Xi(T,v,\mu)$$

est la fonction grand partition du système

Thermodynamique

Extensivité de l'entropie

$$S_U(\{E-e;N-n\},\{e;\ n\},V,N)=\boxed{s(e,v,n)+S_{Th}(E-e,V-v,N-n)}$$

$$S_{Th}(E-e,V-v,N-n)=S_{Th}(E,V-v,N)+\frac{\mu_{Th}.n}{T_{Th}}-\frac{e}{T_{Th}}$$

$$S_U(\{E-e;e\},V,N)=s(e,v,n)+\boxed{S_{Th}(E,V-v,N)+\frac{\mu_{Th}.n}{T_{Th}}-\frac{e}{T_{Th}}}$$

$$s(e,v,n)+\frac{\mu n}{T}-\frac{e}{T}=Pv$$

maximale à l'équilibre

$S_U(\{e;n\},V)$

maximale à l'équilibre

$$g=e-Ts+pv=\mu n$$

$$\left.\frac{\partial s}{\partial e}\right]_{v,n}=\frac{1}{T}$$

$$\left.\frac{\partial s}{\partial n}\right]_{v,e}=-\frac{\mu}{T}$$

$$dS_U=\left[\frac{-\mu}{T}+\frac{\mu_{Th}}{T_{Th}}\right]dn+\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{Th}}\right]de$$

Micro-canonique appliqué à l'Univers

$S_U(\{E-e,N-n\};\{e,n\},V,N)$

maximale à l'équilibre

A l'équilibre, $T=T_{Th}$
$\mu=\mu_{Th}$

Hors équilibre, fluxes de chaleur et de particules

Microscopique/Macroscopique

$$P_i = e^{+\beta\mu n_i}\frac{e^{-\beta E_i}}{\Xi(T,V,\mu)} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$S = -k_B \sum_i P_i . \boxed{lnP_i}$$

$$S = -k_B \sum_i P_i . \boxed{[-\beta E_i + \beta n_i - ln\Xi]}$$

$$E \approx < E > = \sum_i P_i E_i$$

Voir démonstration plus loin

$$S = \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} + k_B ln\Xi$$

$$F = E - TS$$

$$G = F + PV = \mu N$$

$$-PV = -k_B \mathrm{T}. \ln[\Xi(T,V,\mu)]$$

Microscopique/Macroscopique

$$\Xi(T,V,\mu)$$

$$\Downarrow$$

$$-PV = -k_B T.\ln[\Xi(T,V,\mu)]$$

$$\Downarrow$$

$$N \approx < N >= \sum_i P_i N_i = \left.\frac{\partial ln\Xi}{\partial\mu}\right]_{V,T} .\frac{1}{\beta}$$

$$E \approx < E >= \sum_i P_i E_i = \mu N - \left.\frac{\partial ln\Xi}{\partial\beta}\right]_{V,\mu}$$

Toute la difficulté réside dans la détermination de

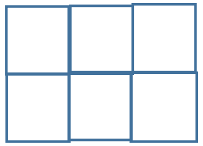
$$\Xi(T,V,\mu)$$

$$P_i = e^{+\beta\mu n_i} \frac{e^{-\beta E_i}}{\Xi(T,V,\mu)}$$

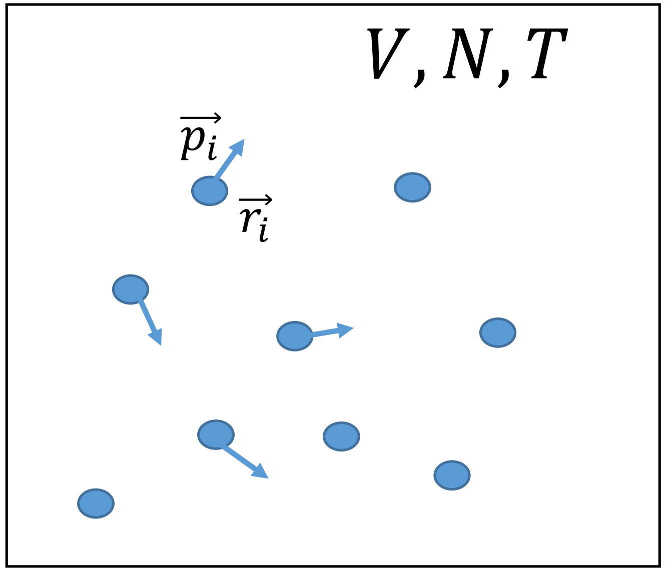
Canonique: Fonction de partition d'un Gaz

dp_x

dx



$$\frac{dp_x dx}{h}$$



$6N$ variables   Espace des phases

$$H = \sum_i \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + U(r_1, r_2, \ldots, r_{3N})$$

$$Z = \frac{1}{\boxed{N!}\, h^{3N}} \int \ldots \int \exp\left(-\sum_i \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2mkT}\right) dp^{3N} \boxed{\int \ldots \int \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) dr^{3N}}$$

Particules indiscernables

Difficile à calculer

Particules sans interaction $u(\vec{r_i}, \vec{r_j}) = 0 \Rightarrow U = 0$

Gaz parfait

$$Z = \frac{1}{N!}\left[\frac{1}{h^3} \iiint \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) dp_x dp_y dp_z \iiint dxdydz\right]^N$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!} z^N = \frac{1}{N!} V^N \left[\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]^{\frac{3N}{2}}}$$

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!} z^N = \frac{1}{N!} V^N \left[\frac{2\pi m k T}{h^2}\right]^{\frac{3N}{2}}}$$

$$\boxed{\begin{array}{c} N! \sim N ln N - N \\ \text{Formule de Stirling} \end{array}}$$

$$lnZ = -N ln N + N + N ln V + \frac{3N}{2} \ln(\frac{2\pi m k_B T}{h^2})$$

$$P = k_B T \left.\frac{\partial lnZ(T, V, N)}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$\boxed{P = k_B T \frac{N}{V}}$$

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!} z^N = \frac{1}{N!} V^N \left[\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]^{\frac{3N}{2}}}$$

$$N! \sim NlnN - N$$

Formule de Stirling

$$lnZ = -NlnN + N + NlnV + \frac{3N}{2} \ln(\frac{2\pi m k_B T}{h^2})$$

$$S = -\left.\frac{\partial[k_B T . lnZ(T,V,N)]}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$\boxed{S = -k_B \left[-NlnN + N + NlnV + \frac{3N}{2} \ln(\frac{2\pi m k_B T}{h^2})\right] - \frac{3Nk_B}{2}}$$

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!} z^N = \frac{1}{N!} V^N \left[\frac{2\pi mkT}{h^2}\right]^{\frac{3N}{2}}}$$

$$N! \sim NlnN - N$$

Formule de Stirling

$$lnZ = -NlnN + N + NlnV + \frac{3N}{2}\ln(\frac{2\pi mk_BT}{h^2})$$

$$\mu = -k_BT \frac{\partial lnZ(T,V,N)}{\partial N}\bigg]_{T,V}$$

$$\boxed{\mu = -k_BT\left[ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln(\frac{2\pi mk_BT}{h^2})\right] = -k_BT\left[ln\frac{k_BT}{P} + \frac{3}{2}\ln(\frac{2\pi mk_BT}{h^2})\right]}$$

Comment calculer E?

$$lnZ = -NlnN + N + NlnV + \frac{3N}{2}\ln(\frac{2\pi m k_B T}{h^2})$$

$$F(T,V,N) = -k_B \mathrm{T}.\ln[Z(T,V,N)]$$

$$E = F - TS$$

$$S = -k_B\left[-NlnN + N + NlnV + \frac{3N}{2}\ln(\frac{2\pi m k_B T}{h^2})\right] - \frac{3Nk_B}{2}$$

$$\boxed{E = \frac{3Nk_BT}{2}}$$

Comment calculer E?

$$\boxed{ln(\frac{2\pi m}{h^2\beta})}$$

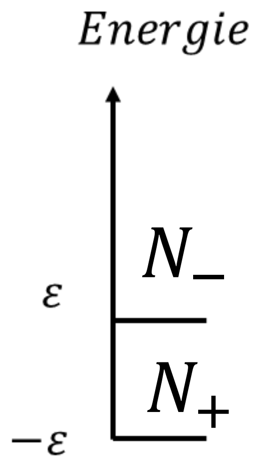
$$lnZ = -NlnN + N + NlnV + \boxed{ln(\frac{2\pi mk_BT}{h^2})}$$

$$E = < E > = \sum_i P_i . E_i = \sum_{E_i} \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(T,v,n)} . E_i = \frac{-\partial lnZ(T,V,N)}{\partial\beta}\Bigg]_{V,N}$$

$$\boxed{E = \frac{3Nk_BT}{2}}$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Canonique: Paramagnétisme à 2 niveaux



$$N = N_- + N_+$$

$$E = (N - 2N_+)\varepsilon$$

$$\varepsilon = -g\mu_B S_z B$$

$$S_z = \pm\frac{1}{2}$$

$$\boxed{C_N^{N_+} = \frac{N!}{(N - N_+)!\, N_+!}}$$

$$\boxed{Z = \sum_{N_+=0}^{N} C_N^{N_+} e^{-(N-2N_+)\varepsilon/k_BT}}$$

$$Z = e^{-N\epsilon/k_BT} \sum_{N_+=0}^{N} C_N^{N_+} \left(e^{2\epsilon/k_BT}\right)^{N_+}$$

$$Z = e^{\frac{-N\epsilon}{k_BT}}\left(1 + e^{\frac{2\epsilon}{k_BT}}\right)^N = \left(e^{\frac{-\epsilon}{k_BT}} + e^{\frac{\epsilon}{k_BT}}\right)^N$$

$$Z = e^{\frac{-N\epsilon}{k_B T}}(1 + e^{\frac{2\epsilon}{k_B T}})^N = (e^{\frac{-\epsilon}{k_B T}} + e^{\frac{\epsilon}{k_B T}})^N$$

$$\boxed{Z = \left[2ch\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right)\right]^N}$$

$$\boxed{F = -Nk_B T ln\left(2ch\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right)\right)}$$

$$\boxed{dF = -MdB + SdT - PdV + \mu dN}$$

$$\boxed{M = -\left.\frac{\partial F}{\partial B}\right]_{T,N,V} = -k_B T \left.\frac{\partial lnZ}{\partial B}\right]_{T,V,N}}$$

$$\boxed{F(T,V,N,B) = -k_B \mathrm{T}.\ln[Z(T,V,N,B)]}$$

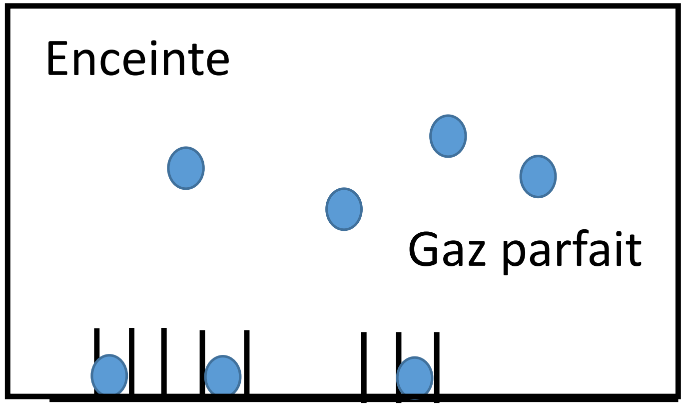
$$Z = \left[2ch\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right)\right]^N$$

$$F = -Nk_B T ln\left(2ch\left(\frac{\mu_B g B}{2k_B T}\right)\right)$$

$$M = -\left.\frac{\partial F}{\partial B}\right]_{T,N,V} = -k_B T\left.\frac{\partial lnZ}{\partial B}\right]_{T,V,N}$$

$$M = \frac{Ng\mu_B}{2} th\left[\frac{Bg\mu_B}{2k_B T}\right]$$

Application grand Canonique: Adsorption de particules sur un solide



Système: le substrat

M Sites d'adsorption

n Atome adsorbés

$E(n) = -n\epsilon$ Energie substrat

$$C_M^n = \frac{M!}{(M-n)!\,n!}$$

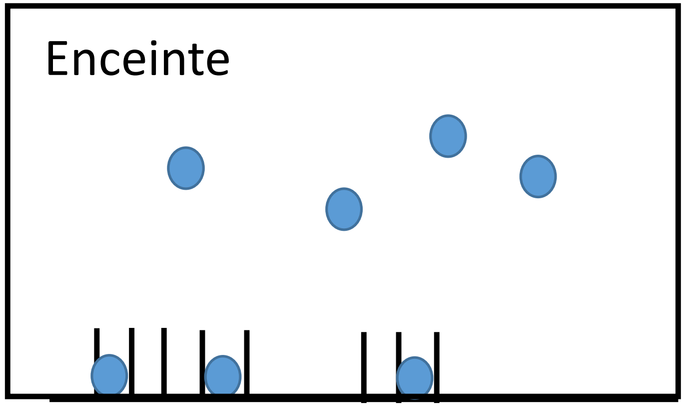
$$J = -k_B \mathrm{T}.\ln[\Xi]$$

$$n \approx \langle n \rangle = \sum_i P_i n_i = k_B T \left.\frac{\partial ln\Xi}{\partial \mu}\right]_{V,T}$$

$$T = T_{GP}$$

$$\mu = \mu_{GP} = -k_B T\left[ln\frac{k_B T}{P} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)\right]$$

Adsorption de particules sur un solide



$$\Xi = \sum_{n=0}^{M} C_M^n exp\left(\frac{n\varepsilon}{k_B T}\right) exp\left(\frac{n\mu}{k_B T}\right)$$

$$\Xi = \left[1 + exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)\right]^M$$

$$J = -Mk_B\mathrm{T}.\ln[1 + exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)]$$

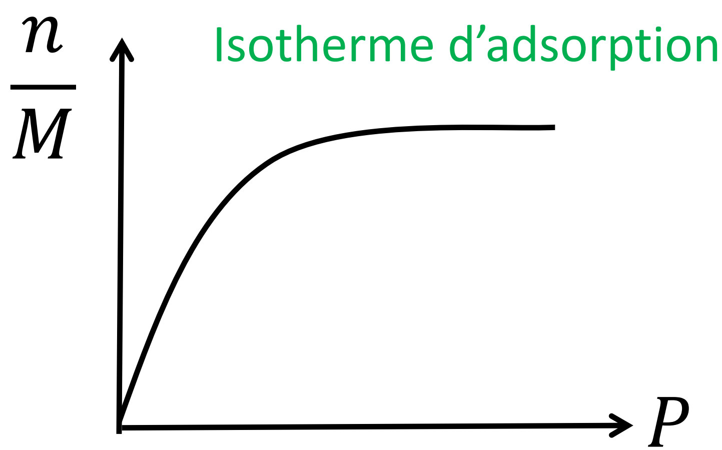
Système: le substrat

M Sites d'adsorption

n Atome adsorbés

$E(n) = -n\epsilon$ Energie substrat

$$C_M^n = \frac{M!}{(M-n)!\,n!}$$



$$J = -Mk_B\mathrm{T}.\ln[1 + exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) exp\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)]$$

$$n = k_BT\left.\frac{\partial ln\Xi}{\partial\mu}\right]_{V,T} = -\left.\frac{\partial J}{\partial\mu}\right]_{V,T}$$

$$n = M\frac{exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) exp\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)}{1 + exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) exp\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)}$$

$$\mu = \mu_{GP} = -k_BT\left[ln\frac{k_BT}{P} + \frac{3}{2}\ln(\frac{2\pi mk_BT}{h^2})\right]$$

$$\frac{n}{M} = \frac{1}{1 + exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_BT}\right)\left(\frac{k_BT}{P}\right)\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}}$$