

$$\rightarrow p(\vec{p}) = \int d\vec{r} p(\vec{r}, p) \quad \text{distribution marginale}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}}^3 e^{-\frac{p^2}{2m} \beta}$$

On veut calculer $p(\vec{v})$:

$$\text{or } p(\vec{p}) dp_x dp_y dp_z = p(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

$$\text{or } dp_i = m dv_i$$

$$\Rightarrow p(\vec{v}) = m^3 p(\vec{p})$$

$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}^3 e^{-\beta \frac{m \vec{v}^2}{2}}$$

Calculons la distribution de MB $p(v)$ où $v = \|\vec{v}\|$

$$p(v) dv = \text{nombre de microétats tel que } v \leq \|\vec{v}\| \leq v+dv$$

$$= p(\vec{v}) \underbrace{dv 4\pi v^2}_{\text{volume de la coquille sphérique}}$$

$$\text{donc } p(v) = p(\vec{v}) 4\pi v^2$$

$$\Rightarrow p(v) = 4\pi v^2 \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}}^3 e^{-\frac{\beta m v^2}{2}}$$

Distribution de Maxwell-Boltzmann

$$\text{La vitesse la plus probable } v_m : \left. \frac{dp}{dv} \right|_{v_m} = 0$$

$$\Rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2}{\beta m}}$$

$$\text{La vitesse moyenne (en norme)} : \langle \|\vec{v}\| \rangle = \int_0^\infty dv v p(v)$$

$$= \sqrt{\frac{8}{\pi \beta m}} \neq v_m$$

\Rightarrow La vitesse moyenne n'est pas la plus probable car $p(v)$ n'est pas gaussienne

3 - Paradoxe de Gibbs

$$S_{GP}^C = N k_B \left(\frac{3}{2} + \ln V + 3 \ln \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} \right)$$

On pose $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$ longueur d'onde thermique

$$\Rightarrow S_{GP}^C = N k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{V}{\Lambda^3} \right) \text{ (longueur d'onde de de Broglie)}$$

Comme on a choisi h^3 en volume élémentaire pour des raisons de compatibilité avec la MQ, Λ est purement arbitraire, comme ce h^3 , et n'intervient donc pas dans les résultats de la physique statistique classique.

$$\Rightarrow S_{GP}^C = N k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \frac{V}{N \Lambda^3} + \ln N \right)$$

on pose $\rho = \frac{N \Lambda^3}{V}$ densité

$$S = \underbrace{N k_B \left(\frac{3}{2} - \ln \rho \right)}_{\text{extensif}} + \underbrace{k_B N \ln N}_{\text{intensif}}$$

intensif : problème \Rightarrow paradoxe

Rappel: $\ln(N!) \simeq N \ln N - N$ (Stirling)

$N!$: nombre de permutations sur N éléments

- Le problème vient du fait que l'on a considéré que 2 micro-états qui diffèrent d'une permutation sont différents:

$$(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \neq (\vec{r}_{\pi(1)}, \dots, \vec{r}_{\pi(N)}; \vec{p}_{\pi(1)}, \dots, \vec{p}_{\pi(N)})$$

à $\pi(1)$ prend la place de 1... etc

Or, la mécanique quantique nous apprend que si les particules sont indiscernables (car identiques), ces 2 micro-états correspondent en fait au même état quantique (principe de symétrisation).

Chaque micro-état quantique englobe donc $N!$ micro-états classiques

$$\text{Donc } \sum_{\substack{X \in \Omega \\ \text{quantique}}} = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{X \in \Omega \\ \text{classique}}}$$

⇒ Définition définitive de Z canonique:

cas discret: $Z = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{X \in \Omega \\ \text{classique}}} e^{-\beta E_X}$

cas continu

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_{\Omega} dX e^{-\beta E_X}$$

Donc pour un gaz parfait

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

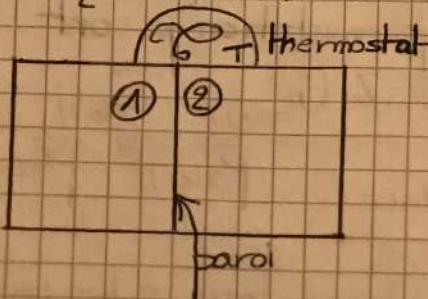
$$= -N k_B T (1 - \ln p) \quad : \text{extensif}$$

et $S = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln p \right)$ Formule de Sakur-Tetrode

4 - Entropie de mélange

N_1 molécules de type 1 (ex: Argon)

N_2 molécules de type 2 (ex: Hélium)



À $t=0$: on enlève la paroi et on laisse le système s'équilibrer à T .

Les ① indiscernables entre elles.

Idem pour les ②

Mais ① et ② le sont.

$$\text{Donc: } Z_{\text{après}} = \frac{1}{N_1!} \frac{1}{N_2!} \sum_{X \in \Omega} e^{-\beta E_X}$$

(et pas $\frac{1}{N!}$ car discernabilité 1-2)

$$\Rightarrow S_{\text{après}} = S_{\text{du 2}} - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2$$

$$= \frac{5}{2} (N_1 + N_2) k_B + N_1 k_B \ln \frac{V}{N_1 \Lambda_1^3} + N_2 k_B \ln \frac{V}{N_2 \Lambda_2^3}$$

(V est le même pour les 2)

$$S_{\text{avant}} = S_1 + S_2 \text{ par additivité de l'entropie}$$

$$= \frac{5}{2} N_1 k_B + N_1 k_B \ln \frac{V_1}{N_1 \Lambda_1^3} + N_2 k_B \ln \frac{V_2}{N_2 \Lambda_2^3} + \frac{5}{2} N_2 k_B$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_{\text{après}} - S_{\text{avant}}$$

$$= N_1 k_B \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V}{V_2} > 0$$

\Rightarrow entropie de mélange = gain d'entropie consécutif au mélange des 2 systèmes.

V - Equipartition de l'énergie

Le système a $6N$ degrés de liberté (N positions, N impulsions par exemple) continus, notés: q_1, \dots, q_{6N}
tels que l'énergie E d'un micro état s'écrive:

$$E(q_1, q_2, \dots, q_{6N}) = \frac{1}{2} \alpha q^2 + \hat{E}(q_2, \dots, q_{6N})$$

\downarrow constante

ex: $\frac{p_x^2}{2m}$, $\frac{1}{2} k x^2$ (raideur), $\frac{1}{2} C \theta^2$ (torsion de ressort)

q s'appelle un degré quadratique de liberté indépendant (des autres degrés)

Alors dans l'ensemble canonique: $\langle \frac{1}{2} \alpha q^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

Théorème d'équipartition: à l'équilibre, dans l'ensemble canonique, tout degré de liberté quadratique et indépendant porte une énergie moyenne de $\frac{1}{2} k_B T$.

$$\langle \frac{1}{2} \alpha q^2 \rangle = \int dX \underbrace{\rho(X)}_{\frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{Z}} \cdot \frac{1}{2} \alpha q_x^2$$

(cas discernable)

$$\text{ou } Z = \frac{1}{h^{3N}} \int dX e^{-\beta E_x}$$

$$dX = dq_1 dq_2 \dots dq_N$$

$$\langle \frac{1}{2} \alpha q^2 \rangle = \frac{\frac{1}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-\frac{\beta}{2} \alpha q^2} \frac{1}{2} \alpha q^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dq_N e^{-\beta E(q_1, \dots, q_N)}}{\frac{1}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-\frac{\beta}{2} \alpha q^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dq_N e^{-\beta E(q_1, \dots, q_N)}}$$

$$\text{Donc } \langle \frac{1}{2} \alpha q^2 \rangle = \frac{1}{2} \alpha \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} q^2 e^{-\frac{\beta}{2} \alpha q^2} dq$$

$$= \frac{1}{2} \alpha \Delta q^2$$

par définition variance de la gaussienne

$$= \frac{1}{2} \alpha \frac{1}{\alpha\beta}$$

$$= \frac{1}{2} k_B T$$

Applications simples:

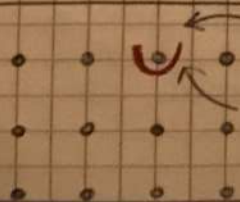
a/ Gaz Parfait

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{i,x}^2}{2m} + \frac{p_{i,y}^2}{2m} + \frac{p_{i,z}^2}{2m} \right)$$

$\Rightarrow 3N$ degrés de liberté quadratiques indépendants

$$\Rightarrow \langle E \rangle = 3N \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{comme attendu pour } U$$

b/ Solides cristallins



Atome oscillant autour de sa position d'équilibre
puits de potentiel centré en \vec{R}

Energie de chaque atome de la forme:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r})$$

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{2} K (\vec{r} - \vec{r}^0)^2 + \dots \text{négligé}$$

$$= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{K}{2} (x-x^0)^2 + \frac{K}{2} (y-y^0)^2 + \frac{K}{2} (z-z^0)^2$$

$\Rightarrow 6N$ degrés de liberté quadratiques indépendants

$$\langle E \rangle = 6N \times \frac{1}{2} k_B T = 3N k_B T$$

$$C_V \equiv \frac{d\langle E \rangle}{dT} = 3N k_B \Rightarrow \text{Loi de Dulong et Petit (et gamarche)}$$

2°) Intégration sur les impulsions

Souvent, $E = E_K + E_P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$

$$= \frac{1}{2m_1} \vec{p}_1^2 + \dots + \frac{1}{2m_N} \vec{p}_N^2$$

$$\text{Donc : } Z = \frac{1}{h^{3N}} \left[\frac{1}{N!} \right] \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_N e^{-\beta \left(\frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \dots + \frac{\vec{p}_N^2}{2m_N} \right)}$$

unique et
si indiscernabilité

Z_c

$$\times \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta (E_P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N))} \} Z_P$$

$$Z_c = \frac{1}{h^{3N}} \left[\frac{1}{N!} \right] (2\pi k_B T m_1)^{\frac{3}{2}} \dots (2\pi k_B T m_N)^{\frac{3}{2}}$$

\Rightarrow ne dépend que de T

Evidemment Z_c intervient dans le calcul de F , $\langle E \rangle$ ou S , mais comme nous le verrons, il existe d'autres quantités où Z_c n'intervient pas

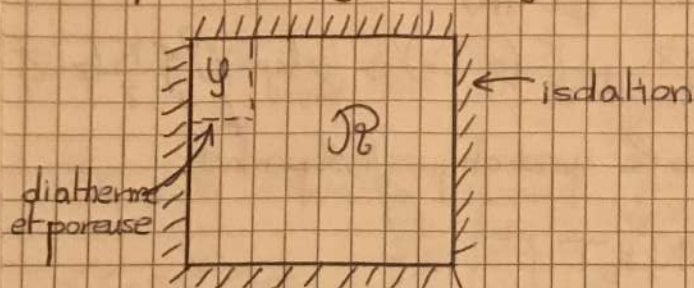
$$\text{ex: } \frac{\partial F}{\partial X} = -k_B T \frac{\partial}{\partial X} (\ln Z_P + \ln Z_c)$$

$$\text{avec } \frac{\partial \ln Z_c}{\partial X} = 0 \dots \text{si } X \neq T$$

VI - Ensemble grand canonique - ensemble ouvert à l'équilibre

V est fixé mais E et N fluctuent

⇒ \mathcal{Y} est en contact avec un grand réservoir \mathcal{R} avec lequel il peut échanger énergie et matière



\mathcal{R} impose sa température et son potentiel chimique

1°) Distribution de probabilité et grande fonction de partition

$$E_{\text{tot}} = E_x + E_{\mathcal{R}}$$

$$N_{\text{tot}} = N_x + N_{\mathcal{R}}$$

constantes
fluctuent

Tous les micro-états de $\mathcal{Y} \cup \mathcal{R}$ sont équiprobables car $\mathcal{Y} \cup \mathcal{R}$ est isolé

Si Ω est discret et si $X \in \Omega_{\mathcal{Y}}$

$$\Rightarrow P(X) = \frac{\text{card } \Omega_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}} - E_x, N_{\text{tot}} - N_x)}{\text{card } \Omega_{\mathcal{Y} \cup \mathcal{R}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}$$

or $\text{card } \Omega_{\mathcal{R}} = e^{S_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}} - E_x, N_{\text{tot}} - N_x)/k_B}$

$$\text{et } S_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}} - E_x, N_{\text{tot}} - N_x) = S_{\mathcal{R}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - E_x \frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial E} \bigg|_{E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}} - N_x \frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial N} \bigg|_{E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}}$$

avec $\Rightarrow \frac{1}{T_{\mathcal{R}}^{\text{mc}}} = \frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial E}$ et $-\frac{\mu_{\mathcal{R}}^{\text{mc}}}{T_{\mathcal{R}}^{\text{mc}}} = \frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial N}$

$$P(X) = \frac{1}{\Xi} e^{\frac{-E_x - \mu_{\mathcal{R}}^{\text{mc}} N_x}{k_B T_{\mathcal{R}}^{\text{mc}}}}$$

où Ξ assure que $\sum_{X \in \Omega_{\mathcal{Y}}} P(X) = 1$ et s'appelle la grande fonction de partition.

On définit la température grand-canonique de \mathcal{Y} notée T_y^{mc} ou T s'il n'y a pas d'ambiguïté par: $T_y^{gc} = T_y^{mc}$ et le potentiel chimique grand canonique $\mu_y^{gc} = \mu_y^{mc}$

Donc $P(X) = \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$

où: $\Xi = \sum_{X \in \Omega_y} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$ (cas discret et particules discernables)

Cas continu: (et discernable)

$p(X) = \frac{1}{\Xi h^{3N_x}} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$

où $\Xi = \int_{\Omega} \frac{1}{h^{3N_x}} dX e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$

Cas indiscernables:

* discret: $P(X) = \frac{1}{\Xi N_x!} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}} \Rightarrow \Xi = \sum_{X \in \Omega_y} \frac{1}{N_x!} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$

* continu: $p(X) = \frac{1}{\Xi N_x! h^{3N_x}} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}} \Rightarrow \Xi = \int dX \frac{1}{h^{3N_x} N_x!} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$

Rq: Ω_y est la réunion de: Ω_0 : ensemble des micro-états à $N=0$

Ω_1 : " " " à $N=1$

Ω_2 : " " " à $N=2$

$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \left[\frac{1}{N!} \right] \sum_{X \in \Omega_N} e^{-\frac{(E_x - \mu N)}{k_B T}}$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \left[\frac{1}{N!} \sum_{x \in \Omega_N} e^{-\frac{E_x}{k_B T}} \right]$$

Z canonique à N particules notée $Z(N)$

D'où: $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(N)$

Idem dans le cas continu

2°) Propriétés de Ξ

$$* \langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$$

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

$$\Rightarrow \langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$$

$$* S^{GC} = -k_B \sum_{x \in \Omega_S} P(x) \ln P(x) = \dots$$

$$= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) + k_B \ln \Xi$$

* Grand Potentiel

$$J = -k_B T \ln \Xi$$

$$\Rightarrow J = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - TS^{GC}$$

Rq: $S^{GC} = - \frac{\partial J}{\partial T}$

$$* \Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \Xi$$

* Pression grand-canonique

$$p^{GC} = - \frac{\partial J}{\partial V}$$

