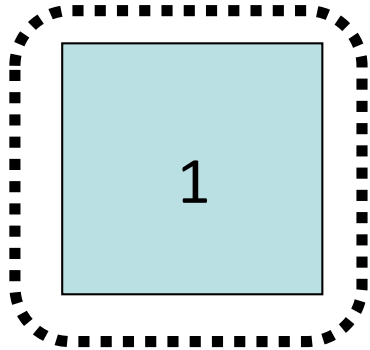


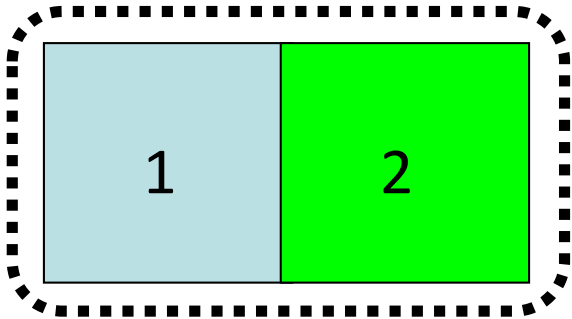
La physique statistique

des systèmes non isolés

Systèmes isolés, fermés, ouverts

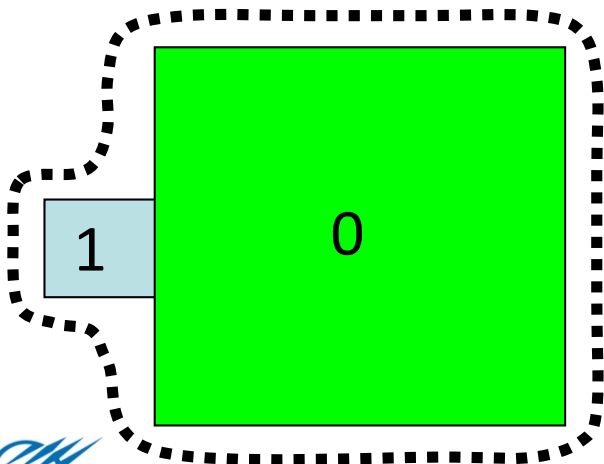


Système isolé : pas d'échange d'énergie,
ni de particules



Système isolé constitué de deux sous-systèmes
pouvant échanger de l'énergie

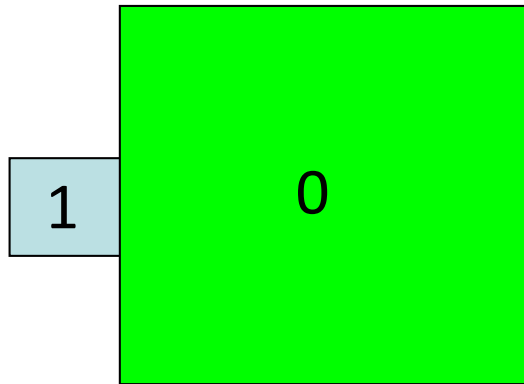
→ **les températures s'égalisent.**



Le **système 1** peut échanger de l'énergie avec un
système beaucoup plus grand : un **thermostat**.

Les fluctuations d'énergie du système (1) peuvent
être **grandes** devant son énergie interne.

Les macro-états de (1)

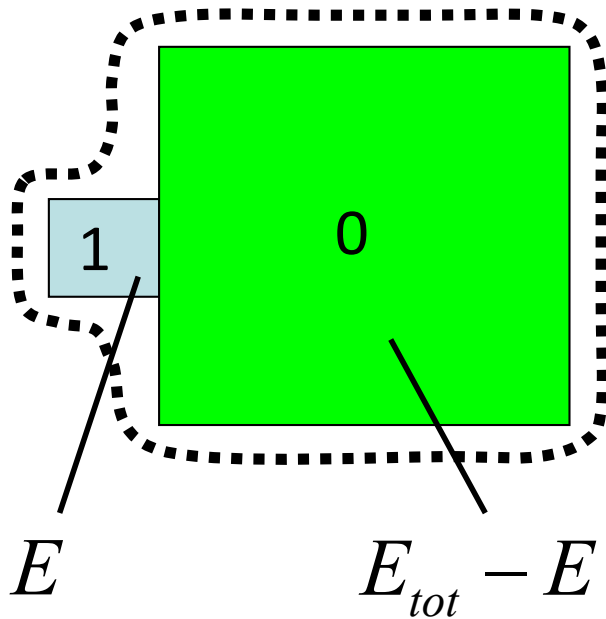


Chaque macro-état du système (1) d'énergie E correspond à $W_1(E)$ micro-états pour (1) et $W_{th}(E_{tot}-E)$ pour (0). La probabilité d'un tel macro-état est donc :

$$p(E) = \frac{W_1(E) \times W_{th}(E_{tot} - E)}{\sum_{E'} W_1(E') W_{th}(E_{tot} - E')}$$

Que peut-on dire de $W_{th}(E_{tot}-E)$?

Le thermostat



Le thermostat est un système suffisamment grand pour qu'on puisse le considérer comme « isolé » du point de vue de ses micro-états. La perturbation induite par le système 1 est **négligeable**.

Le thermostat est à l'équilibre microcanonique d'énergie $E_{\text{tot}} - E$.

L'entropie du thermostat peut donc se développer :

$$S_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E) = S_{\text{th}}(E_{\text{tot}}) - \left(\frac{\partial S_{\text{th}}}{\partial E_0} \right)_{E_{\text{tot}}} E + O(E^2)$$

$k_B \beta_0$

Le facteur de Boltzmann

Quel est le nombre de micro-états du système (0) qui ont une énergie égale à $E_0 - E$?

Le système (0) est un **thermostat**, un système « quasi-isolé »

$$S_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E) = k_B \ln(W_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E))$$

Donc, dans l'ensemble microcanonique, pour le thermostat :

$$W_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E) = \exp\left(\frac{S_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E)}{k_B}\right)$$

On utilise le développement de l'entropie autour de E_0 :

$$W_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E) \approx \exp\left(\frac{S_{\text{th}}(E_{\text{tot}})}{k_B} - \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_{\text{th}}}{\partial E}\right)_{E_{\text{tot}}} E\right) = C_0 \exp(-\beta_0 E)$$

La distribution canonique

Chaque macro-état du système (1) d'énergie E correspond à $W_1(E)$ micro-états.
La probabilité d'un tel macro-état est donc :

$$p(E) = \frac{W_1(E) \times W_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E)}{\sum_{E'} W_1(E') W_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E')}$$

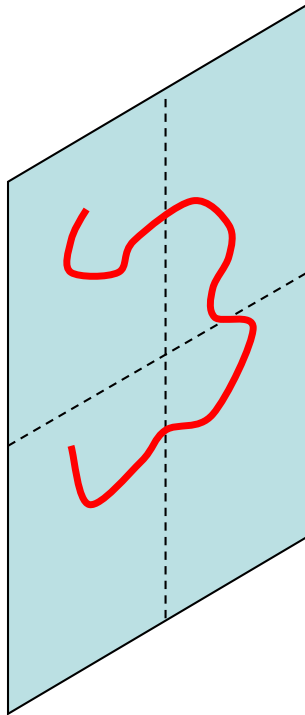
On en déduit la distribution canonique d'énergie :

$$p(E) = C W_1(E) \exp(-\beta_0 E)$$

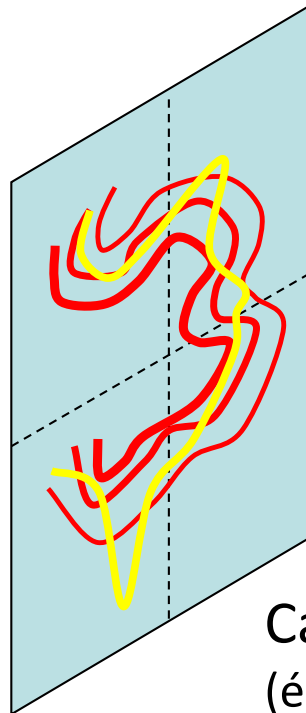
C étant une constante de normalisation, d'où :

$$p(E) = \frac{1}{\left\{ \sum_{E'} W_1(E') \exp(-\beta_0 E') \right\}} W_1(E) \exp(-\beta_0 E)$$

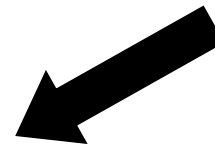
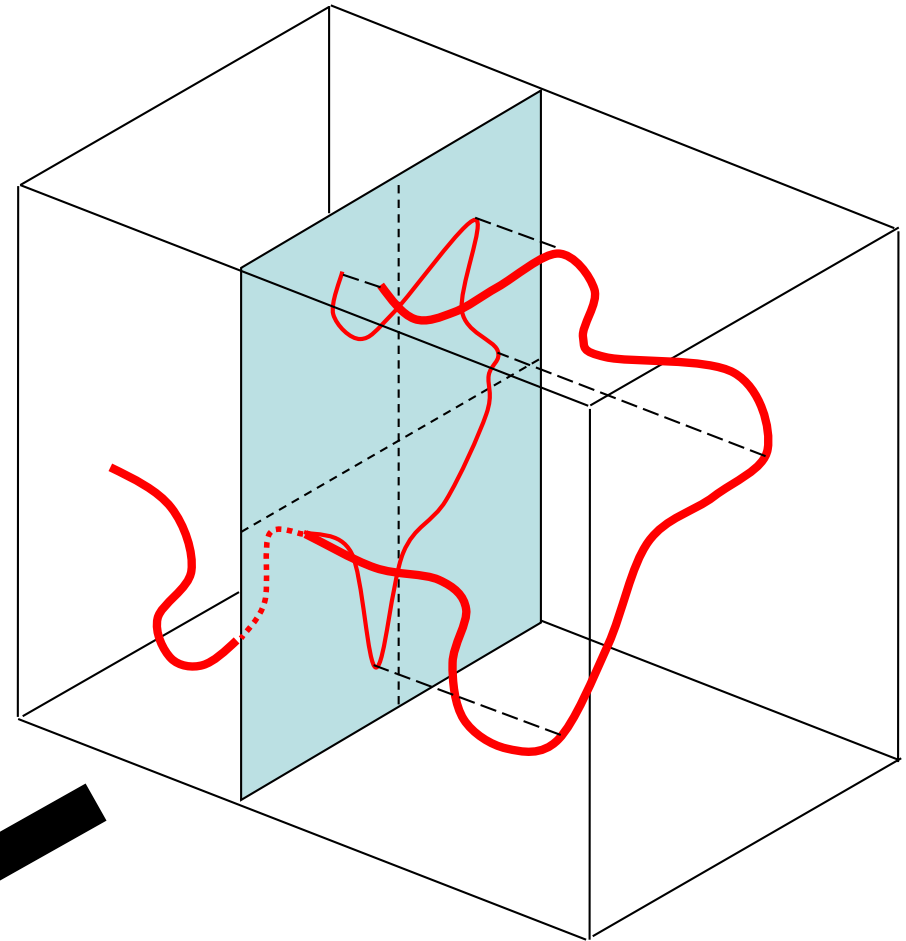
Du microcanonique au canonique



Microcanonique
(énergie constante)



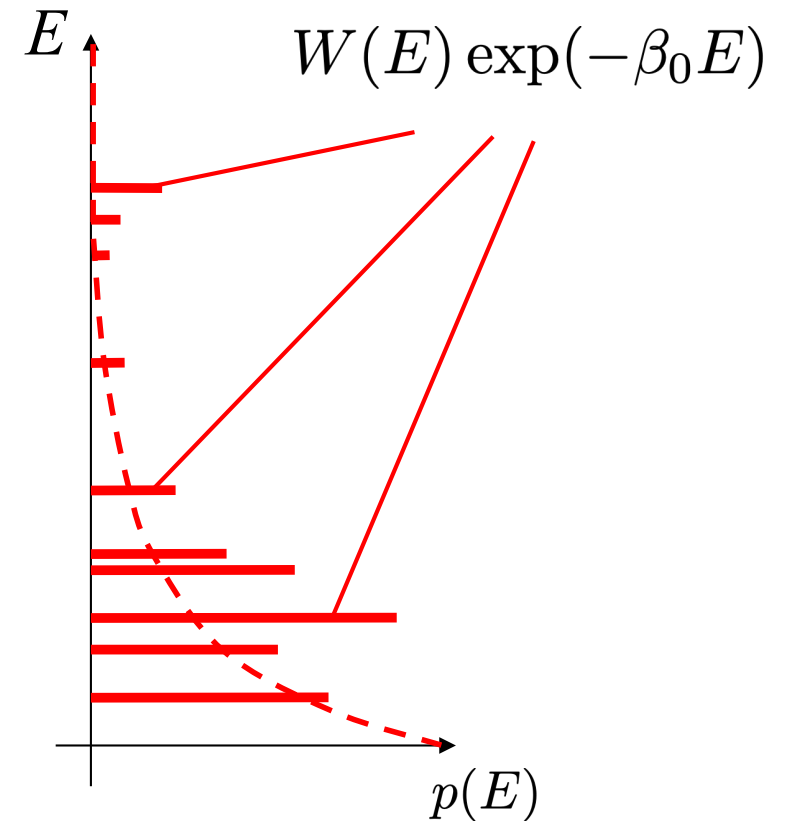
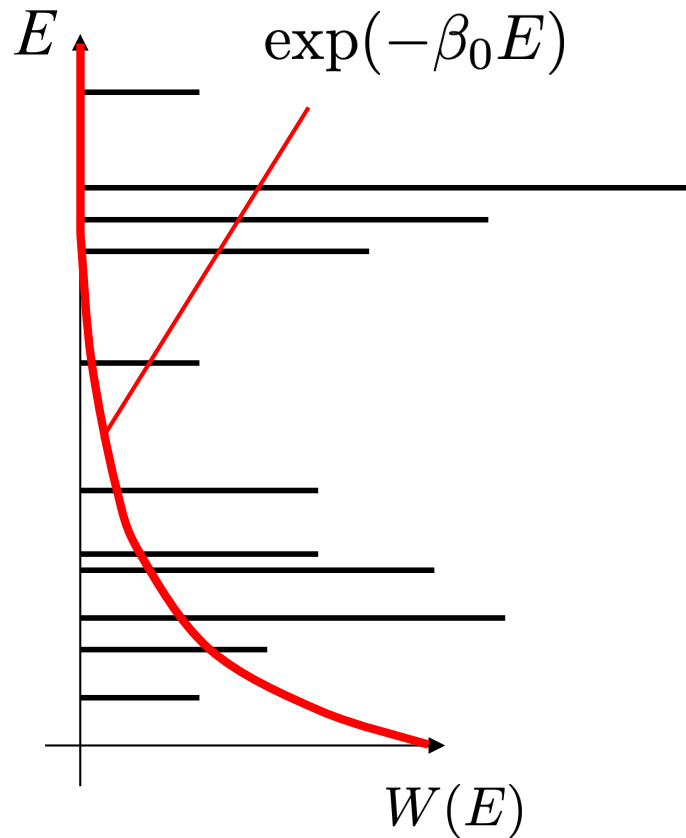
Canonique
(énergie fluctuant selon le facteur de Boltzmann)



La distribution canonique

Paramètre pilotant l'exploration des états du système :

$$\beta_0$$



Une température pour un système même microscopique !

La fonction de partition

Pour caractériser le comportement du système en température, on introduit la fonction Z :

$$Z(\beta) = \sum_E W(E) \exp(-\beta E)$$

Fonction de partition canonique

Lorsqu'il se trouve en contact avec un thermostat à la température $T = (k_B \beta)^{-1}$, la probabilité de trouver le système dans un état d'énergie E est :

$$p(E) = \frac{1}{Z(\beta)} W(E) \exp(-\beta E)$$

L'énergie moyenne et les fluctuations du système

Connaissant les probabilités du système d'être dans un état d'énergie donné, on peut calculer son énergie moyenne :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \sum_E p(E) E = \sum_E \left(\frac{W(E)}{Z(\beta)} e^{-\beta E} \right) E \\ &= \frac{1}{Z(\beta)} \sum_E W(E) e^{-\beta E} E = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \boxed{-\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}}\end{aligned}$$

De même, la fluctuation de l'énergie peut se calculer :

$$\begin{aligned}\langle E^2 \rangle &= \sum_E \frac{W(E)}{Z(\beta)} e^{-\beta E} E^2 = \frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ \Delta E^2 &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z^2(\beta)} \left[\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right] = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right] = \boxed{\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}}\end{aligned}$$

Equation maîtresse du système fermé

Objectif : retrouver une équation d'évolution à l'échelle microscopique pour le seul système fermé.

➡ Chaque micro-état du système complet est en fait un couple de micro-états du système et du thermostat.

$$\begin{matrix} (\alpha) & (\lambda) \end{matrix}$$

Pour le système complet, on a donc :

$$\frac{d\Pi}{dt} = M \cdot \Pi(t) \quad M = \begin{pmatrix} -\sum_{(\alpha,\lambda) \neq (1,1)} a_{11\alpha\lambda} & a_{1112} & \cdots & a_{11W_1W_{th}} \\ a_{1211} & -\sum_{(\alpha,\lambda) \neq (1,2)} a_{12\alpha\lambda} & \vdots & \vdots \\ \vdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ a_{W_1W_{th}11} & \cdots & \cdots & -\sum_{(\alpha,\lambda) \neq (W_1,W_{th})} a_{W_1W_{th}\alpha\lambda} \end{pmatrix}$$

L'équation maîtresse du système fermé

Système complet isolé :
$$\frac{dP_{\alpha\lambda}}{dt} = \sum_{\gamma,\mu} a_{\alpha\lambda,\gamma\mu} (P_{\gamma\mu} - P_{\alpha\lambda})$$

Thermostat $\rightarrow P_{\alpha\lambda} = Q_{\alpha} \times \frac{1}{W_{\text{th}}(U_{\text{tot}} - U_{\alpha})}$

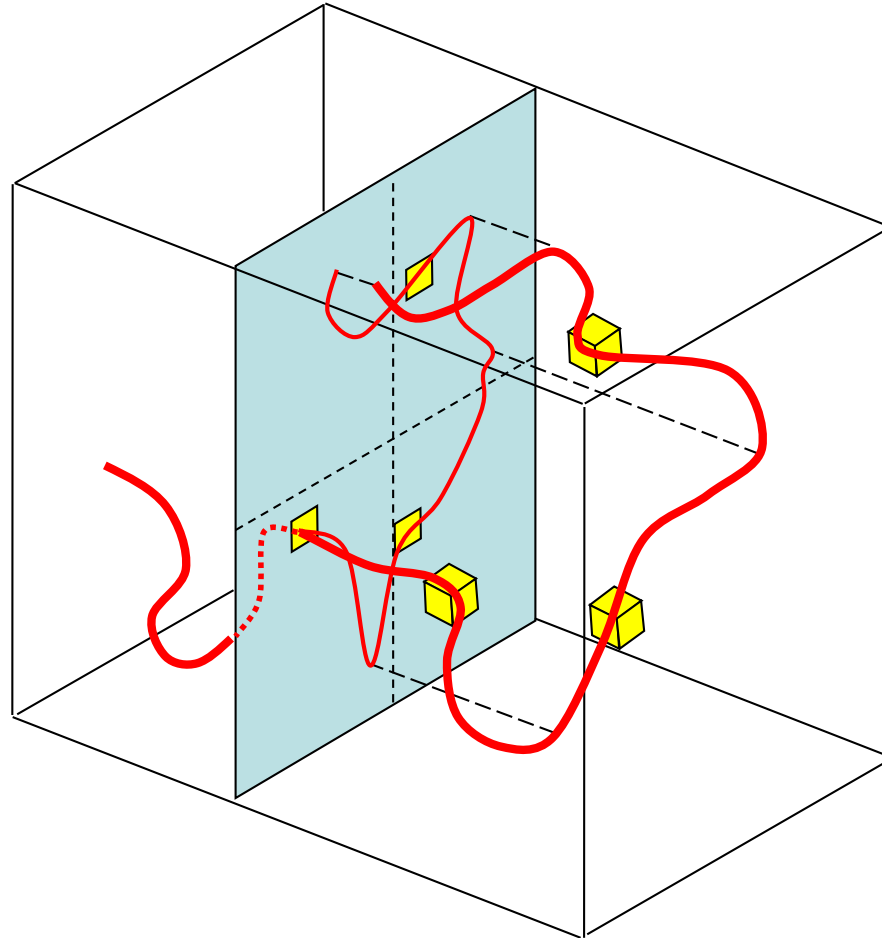
Et donc

$$P_{\alpha\lambda} = Q_{\alpha} \exp\left(-\frac{S_{\text{th}}(U_{\text{tot}})}{k_B} + \beta_0 U_{\alpha}\right)$$

$$\frac{dQ_{\alpha}}{dt} = \sum_{\gamma} \left[\sum_{\lambda\mu} a_{\alpha\lambda,\gamma\mu} e^{-\frac{S_{\text{th}}(U_{\text{tot}})}{k_B}} \right] \left(e^{\beta_0 U_{\gamma}} Q_{\gamma} - e^{\beta_0 U_{\alpha}} Q_{\alpha} \right)$$

L'équation maîtresse

Vision probabiliste sur la trajectoire complète



On ne s'intéresse qu'à la projection de la trajectoire sur les états de (1)

Equation maîtresse d'un système clos

$$\frac{dQ_\alpha}{dt} = \sum_\gamma \underbrace{\left[\sum_{\lambda\mu} a_{\alpha\lambda,\gamma\mu} \right]}_{b_{\alpha\gamma}} e^{-\frac{S_{th}(U_{tot})}{k_B}} \left(e^{\beta_0 U_\gamma} Q_\gamma - e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha \right)$$

$$A_{\alpha\gamma} = b_{\alpha\gamma} e^{\beta_0 U_\gamma}$$

$$\frac{dQ_\alpha}{dt} = \sum_\gamma (A_{\alpha\gamma} Q_\gamma - A_{\gamma\alpha} Q_\alpha)$$

Les (b) sont symétriques mais pas les (A) ...!!!

Il n'y a pas **micro-réversibilité** de l'évolution du système

Le nouveau théorème H ?

On doit considérer l'expression générale de l'entropie

$$S = -k_B \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \ln(Q_{\alpha})$$

On peut alors procéder comme en microcanonique

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k_B \sum_{\alpha} \frac{dQ_{\alpha}}{dt} \left[\ln(Q_{\alpha}) + 1 \right] = -k_B \sum_{\alpha} \frac{dQ_{\alpha}}{dt} \ln(Q_{\alpha}) \\ &= -k_B \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} (A_{\alpha\gamma} Q_{\gamma} - A_{\gamma\alpha} Q_{\alpha}) \ln(Q_{\alpha}) \\ &= -k_B \sum_{\alpha, \gamma} b_{\alpha\gamma} (e^{\beta_0 U_{\gamma}} Q_{\gamma} - e^{\beta_0 U_{\alpha}} Q_{\alpha}) \ln(Q_{\alpha}) \end{aligned}$$

Le théorème H « canonique »

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & -k_B \sum_{\alpha, \gamma} b_{\alpha\gamma} (e^{\beta_0 U_\gamma} Q_\gamma - e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha) \ln(e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha) \\ & + k_B \beta_0 \sum_{\alpha} \boxed{\sum_{\gamma} b_{\alpha\gamma} (e^{\beta_0 U_\gamma} Q_\gamma - e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha)} U_\alpha \end{aligned}$$

Or $\sum_{\alpha} Q_{\alpha} U_{\alpha} = \langle U \rangle$ $\frac{dQ_{\alpha}}{dt}$

Donc finalement :

$$\frac{d}{dt} \left[S - \frac{\langle U \rangle}{T_0} \right] = -k_B \underbrace{\sum_{\alpha, \gamma} b_{\alpha\gamma} (e^{\beta_0 U_\gamma} Q_\gamma - e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha) \ln(e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha)}_{\geq 0}$$

Le potentiel thermodynamique

Pour un système dans l'ensemble canonique, ce n'est plus l'entropie qui croît pour devenir maximale à l'équilibre, c'est la quantité :

$$S - \frac{\langle U \rangle}{T_0}$$

En fait, on dit classiquement que l'on minimise la quantité

$$F = \langle U \rangle - T_0 S$$

Énergie libre

$$\text{avec } S = -k_B \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \ln(Q_{\alpha})$$

Equilibre canonique

A l'équilibre, tous les $\{e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha\}$ sont égaux :

$$\text{Or } \sum_{\alpha} Q_{\alpha} = 1 \quad \text{donc} \quad Q_{\alpha} = \frac{e^{-\beta_0 U_{\alpha}}}{\sum_{\gamma} e^{-\beta_0 U_{\gamma}}} = \frac{e^{-\beta_0 U_{\alpha}}}{Z(\beta_0)}$$

« $Z(\beta)$ est le nombre d'états effectifs
Disponibles à la température β »

Donc

$$S = -k_B \sum_{\alpha} \frac{e^{-\beta U_{\alpha}}}{Z(\beta)} \ln \left(\frac{e^{-\beta U_{\alpha}}}{Z(\beta)} \right) = k_B \ln(Z(\beta)) + \frac{\langle U \rangle}{T}$$

Tout en fonction de Z

On peut réexprimer toutes les quantités rencontrées au moyen de la fonction de partition $Z(\beta)$.

$$\bar{U} = \langle U \rangle = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \boxed{-\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}}$$

$$F = \langle U \rangle - TS = \boxed{-\frac{1}{\beta} \ln(Z)}$$

$$S = k_B \ln(Z) + \frac{\langle U \rangle}{T} = k_B \ln(Z) - k_B \beta \frac{\ln(Z)}{\beta}$$

$$= k_B \beta^2 \frac{\partial \left(\frac{1}{\beta} \ln(Z) \right)}{\partial \beta} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = \boxed{-\frac{\partial F}{\partial T}}$$

Les ensembles thermodynamiques

Entropie « sous contrainte »

Entropie en théorie de l'information : $s = - \sum_i p_i \ln(p_i)$

On considère un système sur lequel on peut mesurer une observable X . Au cours de son évolution, le système explore ses divers états (i) avec des probabilités (p_i). A chaque état correspond la valeur X_i .

Question : quelle distribution de probabilités maximise l'entropie pour une valeur moyenne de X fixée ?

Entropie « sous contrainte »

→ Utilisation des multiplicateurs de Lagrange

$$L = - \sum_i p_i \ln(p_i) - \mu \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \lambda \left(\sum_i p_i X_i - \bar{X} \right)$$

$$\frac{\partial L}{\partial p_i} = - (1 + \ln(p_i)) - \mu - \lambda X_i = 0$$



$$p_i = e^{-\mu - \lambda X_i - 1}$$

Entropie « sous contrainte »

Les contraintes sont :

$$\sum_i p_i = 1 \qquad \sum_i p_i X_i = \bar{X}$$

$$\sum_i p_i = \sum_i e^{-\mu - \lambda X_i - 1} = 1 \qquad \sum_i e^{-\lambda X_i} = e^{1+\mu}$$

Répartition des probabilités :

$$p_i = \frac{e^{-\lambda X_i}}{\sum_j e^{-\lambda X_j}}$$

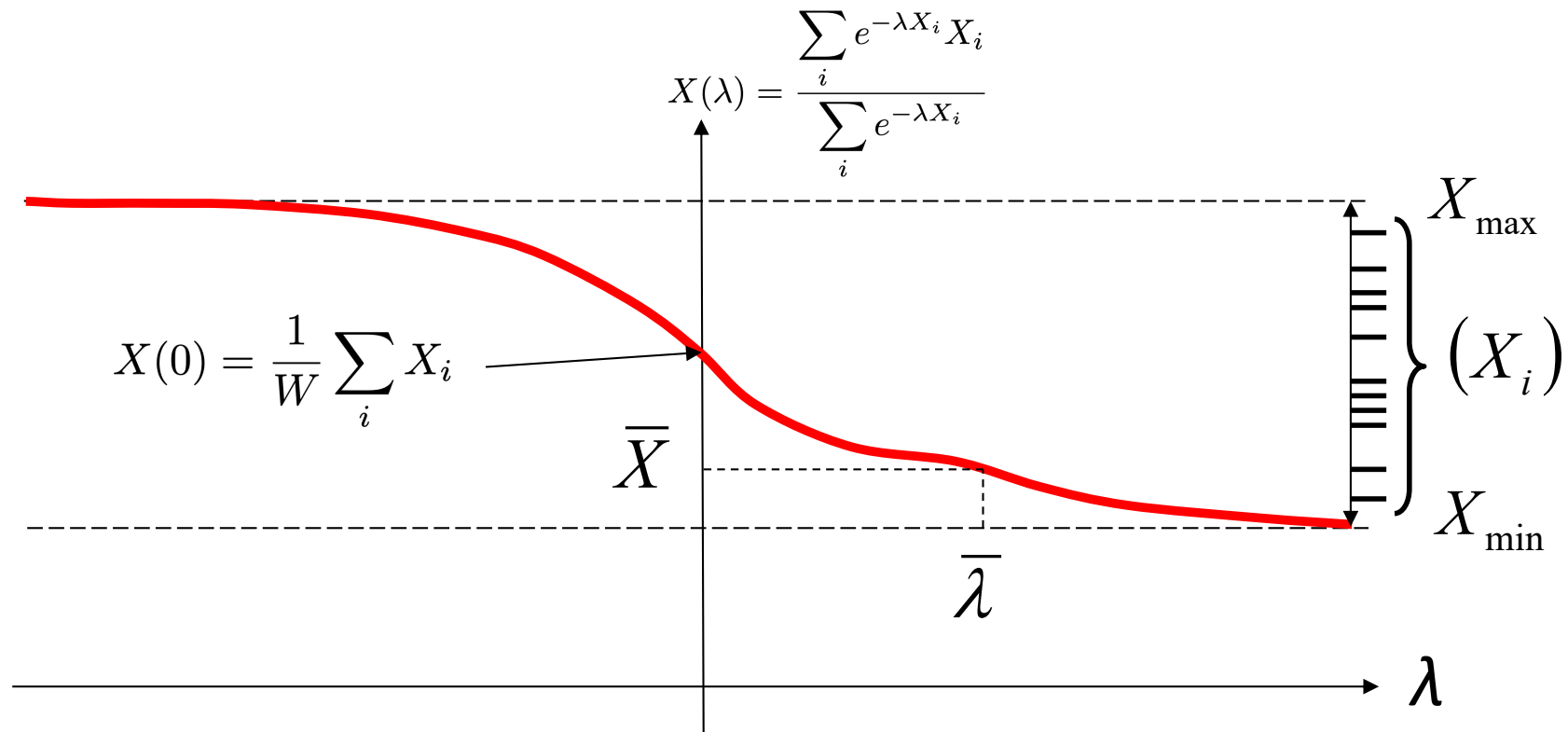
La contrainte sur X donne donc :

$$\frac{\sum_i e^{-\lambda X_i} X_i}{\sum_i e^{-\lambda X_i}} = \bar{X}$$

On définit les fonctions :

$$X(\lambda) = \sum_i p_i(\lambda) X_i = \frac{\sum_i e^{-\lambda X_i} X_i}{\sum_i e^{-\lambda X_i}}$$
$$Z(\lambda) = \sum_i e^{-\lambda X_i} X_i$$

Le multiplicateur de Lagrange



$$s(\bar{X}) = - \sum_i \left(\frac{e^{-\bar{\lambda} X_i}}{Z(\bar{\lambda})} \right) \ln \left(\frac{e^{-\bar{\lambda} X_i}}{Z(\bar{\lambda})} \right) = \ln(Z(\bar{\lambda})) + \bar{\lambda} \sum_i p_i X_i$$

$$s(\bar{X}) = \ln(Z(\bar{\lambda})) + \bar{\lambda} \bar{X}$$

$$s - \bar{\lambda} \bar{X} = \ln(Z(\bar{\lambda}))$$

Le multiplicateur de Lagrange

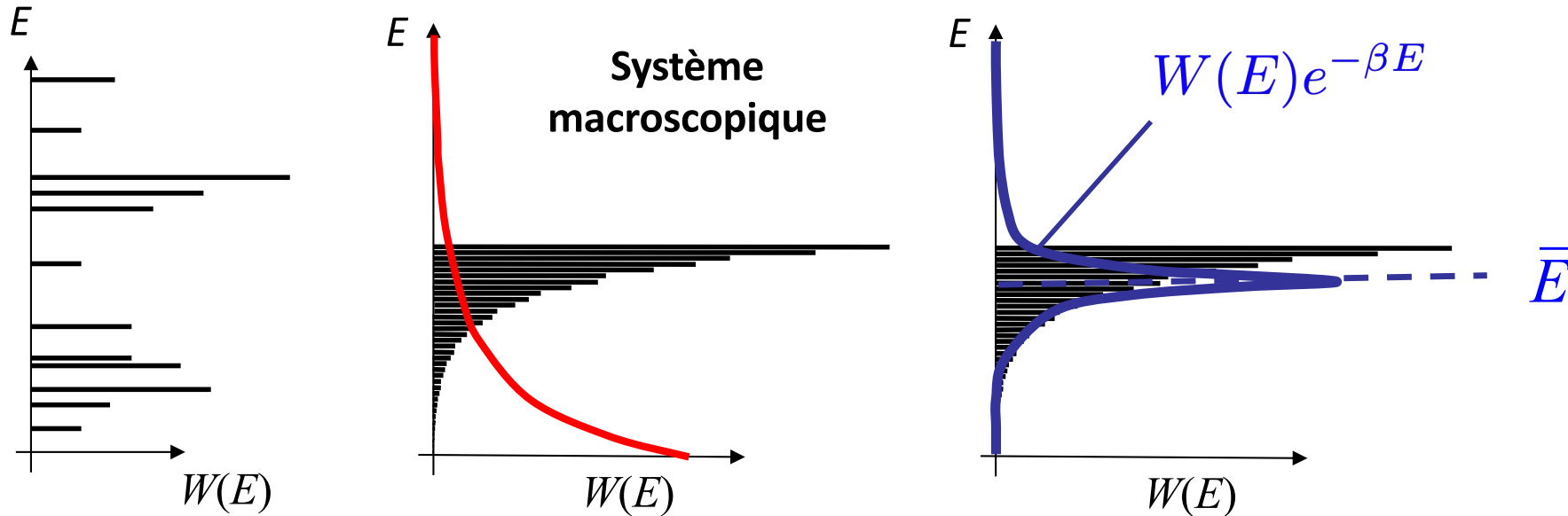
$$s - \bar{\lambda}\bar{X} = \ln(Z(\bar{\lambda}))$$

Ensemble canonique : $F = \bar{U} - TS = -\frac{\ln(Z)}{\beta}$

$$\ln(Z) = -\beta F = -\beta(\bar{U} - TS) = \frac{S}{k_B} - \beta\bar{U} = s - \beta\bar{U}$$

La maximisation de Z avec la valeur β donnée est identique à la maximisation de S avec la valeur \bar{U} donnée.

La fluctuation d'énergie dans un système macroscopique canonique



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

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

$$\begin{cases} \langle E \rangle \propto N \\ \Delta E^2 \propto N \end{cases}$$

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

:

$$N \approx 10^{23}$$

\Rightarrow

$$\frac{\Delta E}{E} \propto 10^{-11}$$

L'équivalence entre ensembles

Microcanonique :

S maximale à U, N, V constants

Systèmes gaussiens
macroscopiques

S maximale à \bar{U}, N, V constants

Transformée de Legendre

Z maximale à β, N, V constants

$$\frac{\partial S}{\partial U} \rightarrow \frac{1}{k_B \beta}$$

Canonique :

F minimale à β, N, V constants

Les variables conjuguées dans un système fermé

Dans un système **isolé**, l'énergie est fixée et la température peut être définie de manière intrinsèque par :

$$\beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}(\beta, N, V) = \frac{1}{k_B T}$$

Dans un système **fermé**, l'énergie n'est plus fixée. Son paramètre **dual**, β (ou sa température), est fixé.

De la même manière, dans un système **fermé**, le potentiel chimique et la pression peuvent être déterminés de manière intrinsèque :

$$-\mu_e \beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N}(U, N, V) = \frac{-\mu_e}{k_B T} \quad \longrightarrow \quad -\mu_e \beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial(k_B \ln Z)}{\partial N}(\beta, N, V)$$

$$\mu_e = \frac{\partial F}{\partial N}(\beta, N, V)$$

$$P_e = -\frac{\partial F}{\partial V}(\beta, N, V)$$

Variables conjuguées des grandeurs extensives

$$\beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}(\beta, N, V) = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow U \rightarrow \beta \left(= \frac{1}{k_B T} \right)$$

$$-\mu_e \beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N}(\beta, N, V) = -\frac{\mu_e}{k_B T} \Rightarrow N \rightarrow -\mu \beta \left(= \frac{-\mu}{k_B T} \right)$$

$$P_e \beta_e = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial V}(\beta, N, V) = \frac{P_e}{k_B T} \Rightarrow V \rightarrow P \beta \left(= \frac{P}{k_B T} \right)$$

**Potentiel
de Massieu**

$$\frac{1}{k_B} S_{general.} = \frac{S}{k_B} - \beta \bar{U} + \mu \beta \bar{N} - P \beta \bar{V}$$

**Potentiel
thermodynamique**

$$-\frac{1}{k_B \beta} S_{general.} = -T S_{general.} = \bar{U} - T S - \mu \bar{N} + P \bar{V}$$

Les autres ensembles

Ensemble grand canonique : U et N peuvent varier

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} + \beta \mu N_{\alpha}} \quad \longrightarrow \quad J = \bar{U} - TS - \mu \bar{N}$$

Grand potentiel

Température Potentiel chimique

Ensemble « T-P » : U et V peuvent varier

$$Z' = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} - \beta P V_{\alpha}} \quad \longrightarrow \quad G = \bar{U} - TS + P \bar{V}$$

Enthalpie libre

Température Pression

La factorisation des fonctions de partition

$$Z(\beta_X, \beta_Y) = \sum_{\alpha} e^{-\beta_X X_{\alpha} - \beta_Y Y_{\alpha}}$$

On suppose que le système est composé de deux sous-systèmes indépendants

$$\forall \alpha \quad X_{\alpha} = X_{\alpha_1} + X_{\alpha_2} \quad , \quad Y_{\alpha} = Y_{\alpha_1} + Y_{\alpha_2}$$

$$\begin{aligned} Z(\beta_X, \beta_Y) &= \sum_{\alpha=\alpha_1+\alpha_2} e^{-\beta_X (X_{\alpha_1}+X_{\alpha_2}) - \beta_Y (Y_{\alpha_1}+Y_{\alpha_2})} \\ &= \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \left(e^{-\beta_X X_{\alpha_1} - \beta_Y Y_{\alpha_1}} \times e^{-\beta_X X_{\alpha_2} - \beta_Y Y_{\alpha_2}} \right) \\ &= \left(\sum_{\alpha_1} e^{-\beta_X X_{\alpha_1} - \beta_Y Y_{\alpha_1}} \right) \times \left(\sum_{\alpha_2} e^{-\beta_X X_{\alpha_2} - \beta_Y Y_{\alpha_2}} \right) \\ &= Z_1 Z_2 \end{aligned}$$

$$s = - \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln(p_{\alpha})$$

Microcanonique

$$U, N, V$$

$$W = \sum_{\alpha} 1$$

Canonique

$$\beta_U, N, V$$

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta_U E_{\alpha}}$$

Grand canonique

$$\beta_U, \beta_N, V$$

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta_U E_{\alpha} - \beta_N N_{\alpha}}$$

Isobare-isotherme (T-P)

$$\beta_U, N, \beta_V$$

$$Z' = \sum_{\alpha} e^{-\beta_U E_{\alpha} - \beta_V V_{\alpha}}$$

L'évolution irréversible se traduit par la croissance du terme de gauche ci-dessous.
Ce dernier atteint à l'équilibre sa valeur maximale qui est égale au terme de droite.

$$s = \ln W$$

$$p_{\alpha} = \frac{1}{W}$$

$$\beta_U = \frac{\partial s}{\partial U}$$

$$\beta_N = \frac{\partial s}{\partial N}$$

$$\beta_V = \frac{\partial s}{\partial V}$$

$$s - \beta_U \bar{U} = \ln Z$$

$$p_{\alpha} = \frac{e^{-\beta_U E_{\alpha}}}{Z}$$

$$\bar{U} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_U}$$

$$\beta_N = \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$$

$$\beta_V = \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$s - \beta_U \bar{U} - \beta_N \bar{N} = \ln \Xi$$

$$p_{\alpha} = \frac{e^{-\beta_U E_{\alpha} - \beta_N N_{\alpha}}}{\Xi}$$

$$\bar{U} = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta_U}$$

$$\bar{N} = - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta_N}$$

$$\beta_V = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$$

$$s - \beta_U \bar{U} - \beta_V \bar{V} = \ln Z'$$

$$p_{\alpha} = \frac{e^{-\beta_U E_{\alpha} - \beta_V V_{\alpha}}}{Z'}$$

$$\bar{U} = - \frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta_U}$$

$$\beta_N = \frac{\partial \ln Z'}{\partial N}$$

$$\bar{V} = - \frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta_V}$$

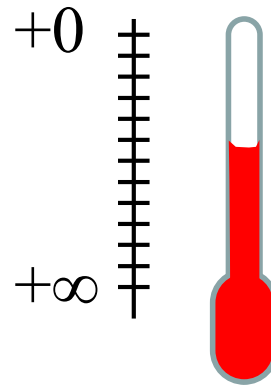
De la construction idéale à la formulation réelle

$$s \longrightarrow S = k_B s$$

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

$$\beta_N = -\beta \mu = -\frac{\mu}{k_B T} \longrightarrow \mu = -\frac{\beta_N}{\beta_U}$$

$$\beta_V = \beta P = \frac{P}{k_B T} \longrightarrow P = \frac{\beta_V}{\beta_U}$$



Microcanonique

Canonique

Grand canonique

Isobare-isotherme (T-P)

$$U, N, V$$

$$W = \sum_{\alpha} 1$$

$$S = k_B \ln W$$

$$-S$$

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}$$

$$-\mu\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N}$$

$$P\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial V}$$

$$\beta, N, V$$

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}$$

$$S - \frac{\bar{U}}{T} = k_B \ln Z$$

$$F = \bar{U} - TS$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

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

$$P\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$\beta, \mu, V$$

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} + \beta \mu N_{\alpha}}$$

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

$$J = \bar{U} - TS - \mu \bar{N}$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \bar{N}$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$$

$$P\beta = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$$

$$\beta, N, P$$

$$Z' = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} - \beta P V_{\alpha}}$$

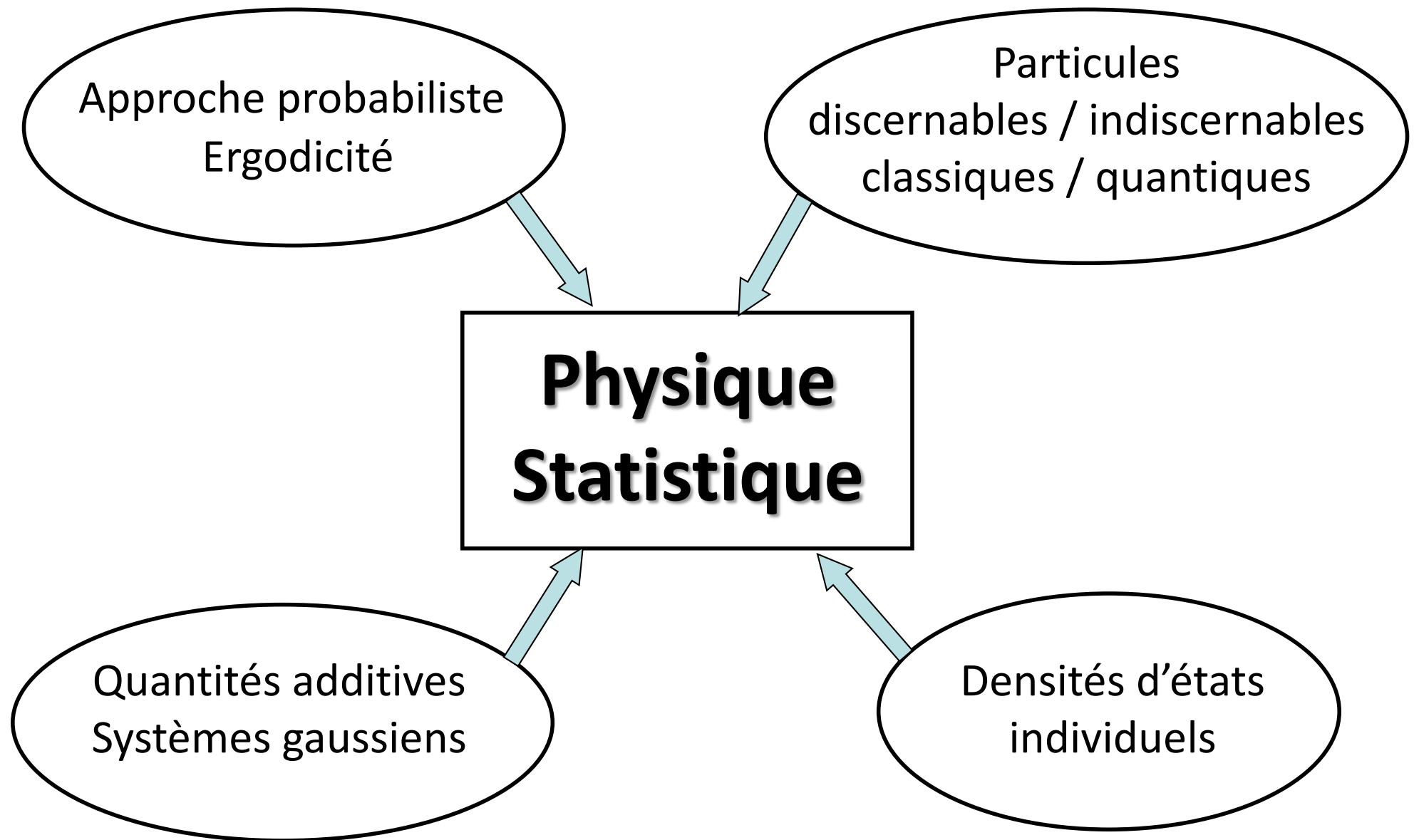
$$S - \frac{\bar{U}}{T} - \frac{P \bar{V}}{T} = k_B \ln Z'$$

$$G = \bar{U} - TS + P \bar{V}$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} - P \bar{V}$$

$$-\mu\beta = \frac{\partial \ln Z'}{\partial N}$$

$$\bar{V} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial P}$$



Licence d'usage dans un contexte public, sans modification

La licence confère à l'utilisateur un droit d'usage sur le document consulté ou téléchargé, totalement ou en partie, dans les conditions définies ci-après et à l'exclusion expresse de toute utilisation commerciale.

Le droit d'usage défini par la licence autorise un usage à destination de tout public qui comprend :

- Le droit de reproduire tout ou partie du document sur support informatique ou papier,
- Le droit de diffuser tout ou partie du document au public sur support papier ou informatique, y compris par la mise à la disposition du public sur un réseau numérique.

Aucune modification du document dans son contenu, sa forme ou sa présentation n'est autorisée. Les mentions relatives à la source du document et/ou à son auteur doivent être conservées dans leur intégralité.

Le droit d'usage défini par la licence est personnel, non exclusif et non transmissible. Tout autre usage que ceux prévus par la licence est soumis à autorisation préalable et expresse de l'auteur.

