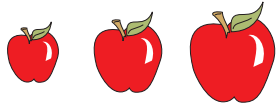
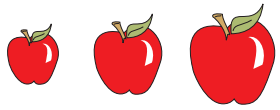


# Physique Statistique



# Fondements, principes & distributions statistiques

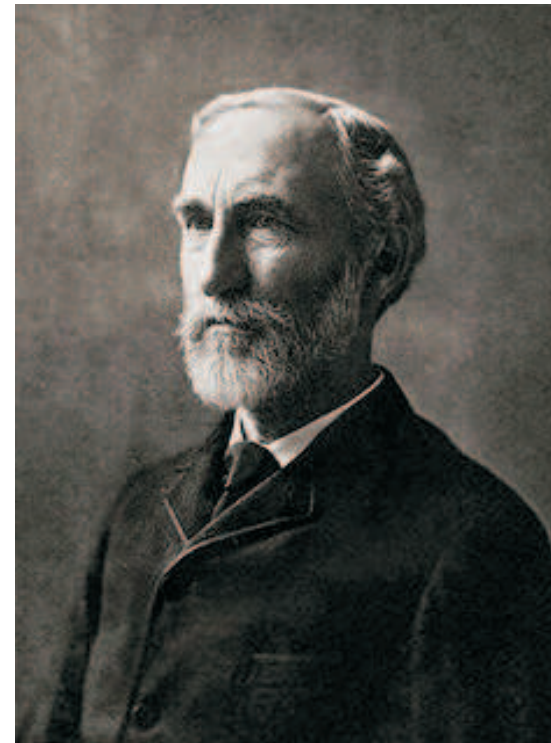


# Principes

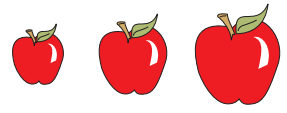
Comprendre et décrire l'origine microscopique d'un grand nombre de propriétés macroscopiques possédées par un système physique : énergie, température, pression, capacité calorifique, etc...



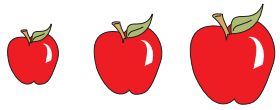
L. Boltzmann (1844–1906)



W. Gibbs (1839–1903)

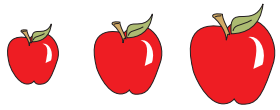


# *Hypothèses fondamentales*



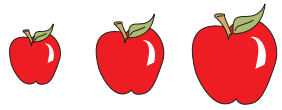
# *Hypothèses fondamentales*

🍌 Le système considéré peut être décomposé en unités fondamentales (atomes, molécules, particules élémentaires...).




# *Hypothèses fondamentales*

- 🍌 Le système considéré peut être décomposé en unités fondamentales (atomes, molécules, particules élémentaires...).
- 🍓 Les unités fondamentales n'interagissent pas directement en dehors des collisions qui permettent d'échanger de l'impulsion et qui sont supposées infiniment brèves.



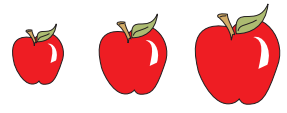
# Hypothèses fondamentales

 Le système considéré peut être décomposé en unités fondamentales (atomes, molécules, particules élémentaires...).

 Les unités fondamentales n'interagissent pas directement en dehors des collisions qui permettent d'échanger de l'impulsion et qui sont supposées infiniment brèves.

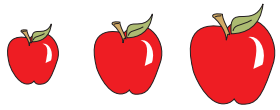
 Le nombre  $N$  de ces constituants élémentaires est très grand :

$$\text{Par exemple } N \gtrsim \mathcal{N} = 6,02 \times 10^{23}.$$

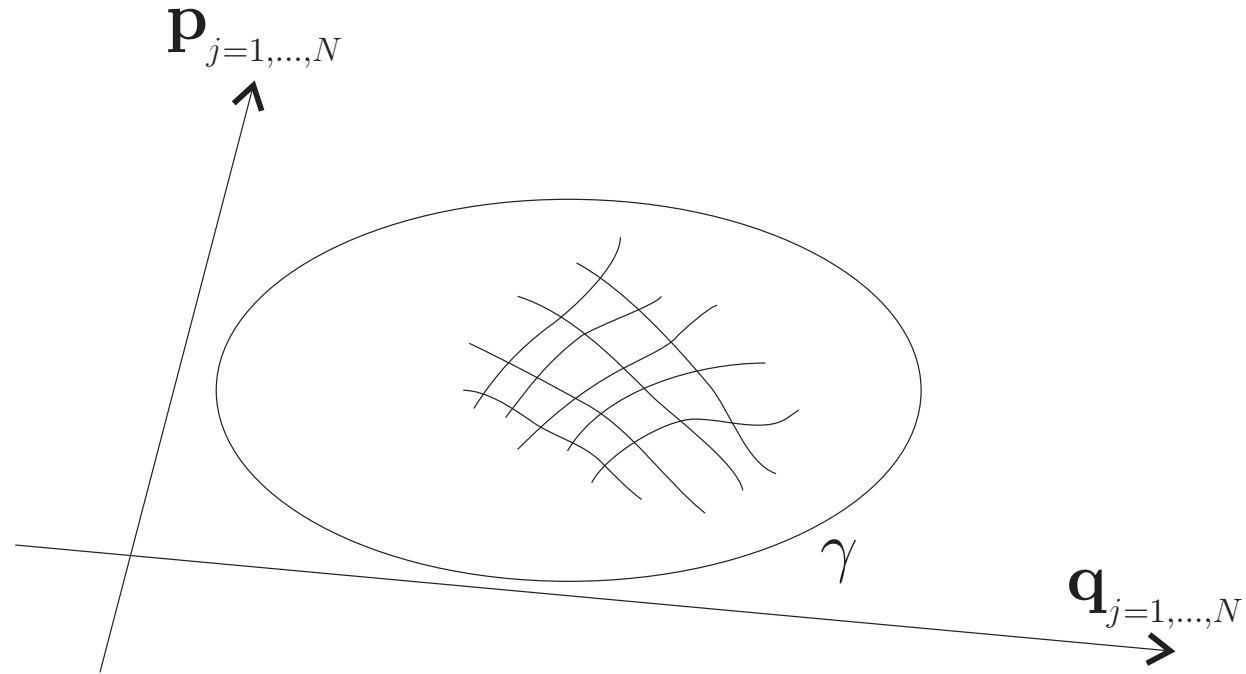


# *États*

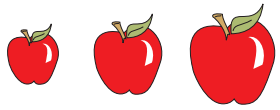




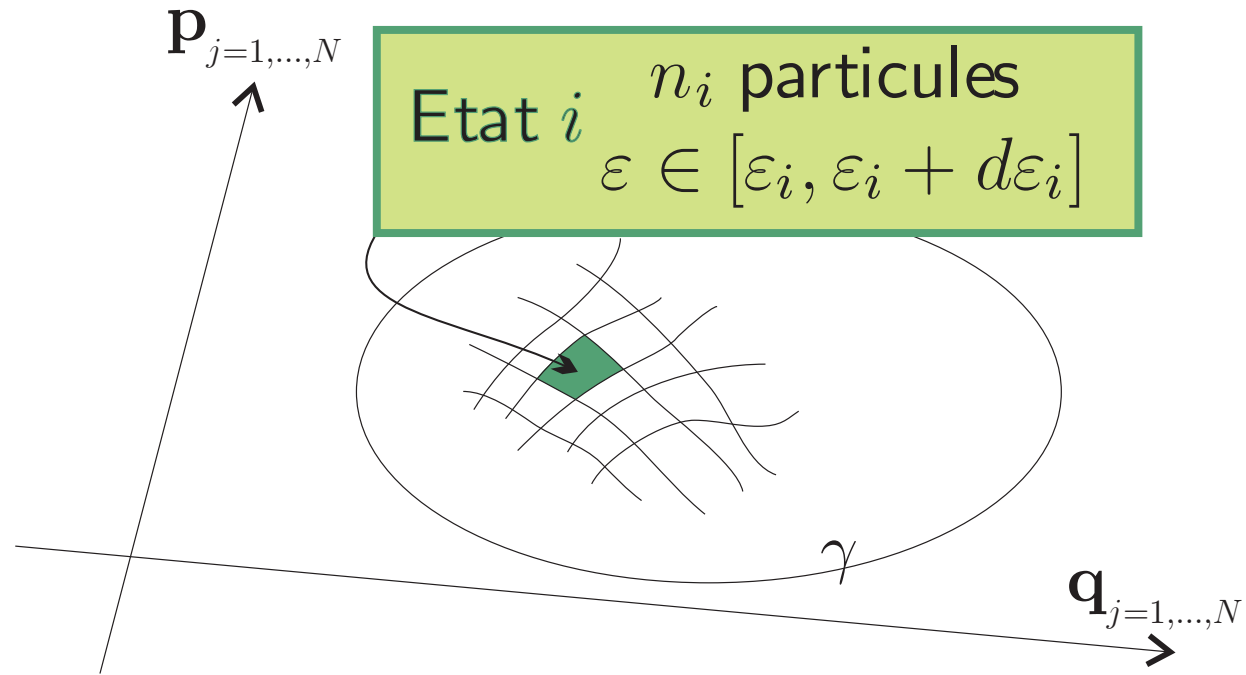
# États



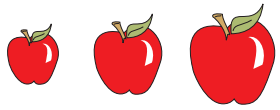
On découpe l'espace des phases du système en cellules



# États



Chaque cellule rassemble les particules de même énergie

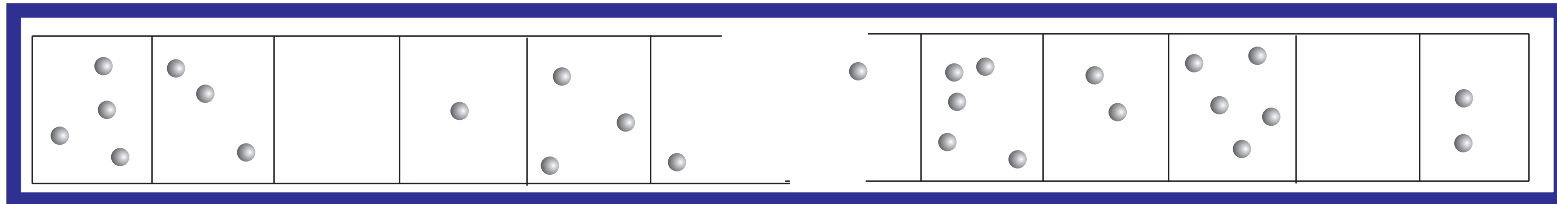


# États

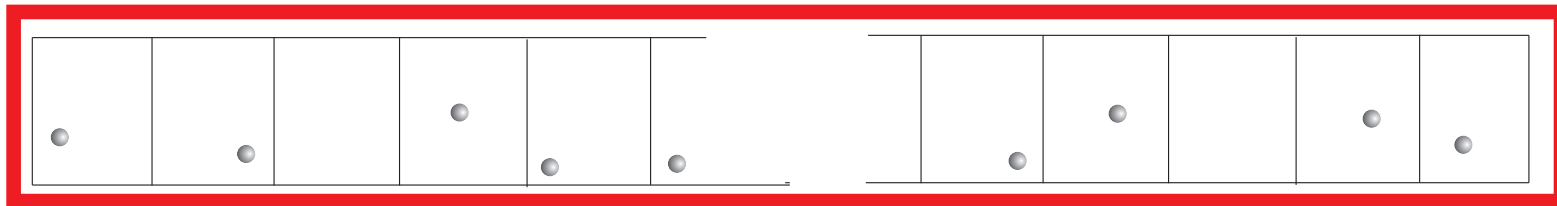
Mécanique quantique : les particules n'ont pas les mêmes propriétés

Etat  $i$

Bosons

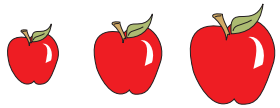


←  $g_i$  cellules →



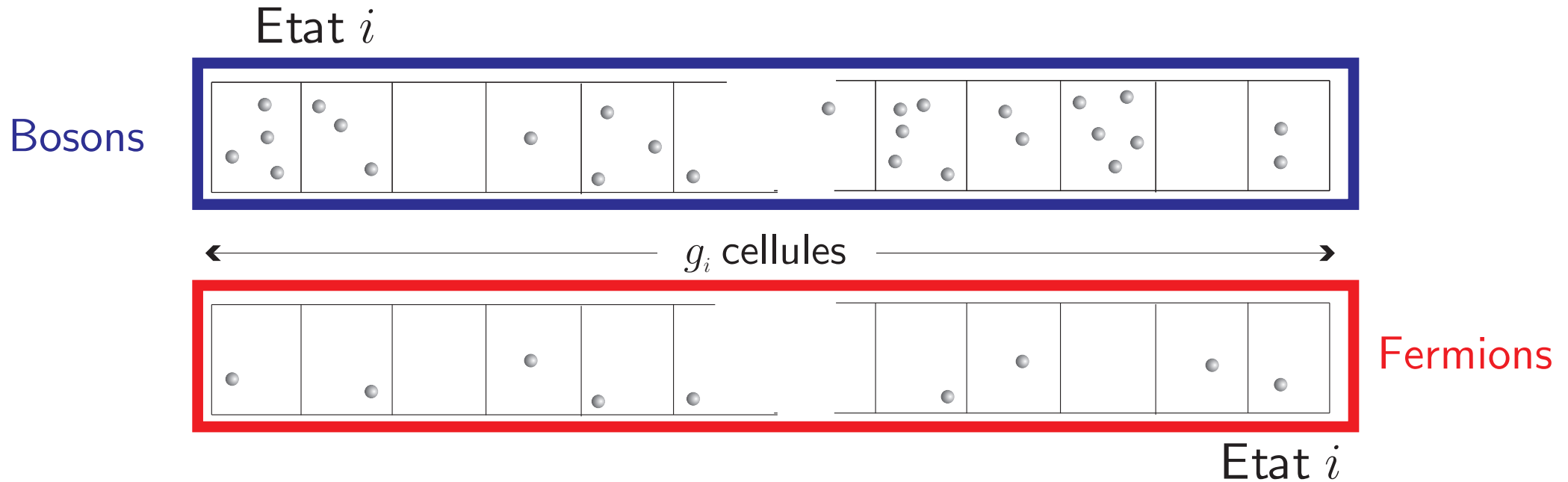
Fermions

Etat  $i$



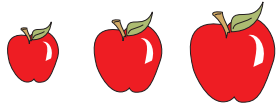
# États

Mécanique quantique : les particules n'ont pas les mêmes propriétés

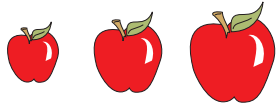


État *microscopique* : Donnée du nombre de particules dans chaque sous-niveau.

État *macroscopique* : Donnée du nombre de particules dans chaque niveau.

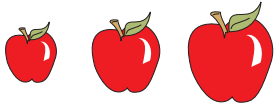


# Hypothèse de Boltzmann



# Hypothèse de Boltzmann

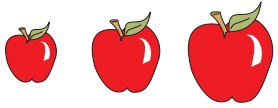
**Tous les états microscopiques sont équiprobables.**



# Hypothèse de Boltzmann

**Tous les états microscopiques sont équiprobables.**

**L'état d'équilibre d'un système correspond  
à l'état macroscopique le plus probable,**



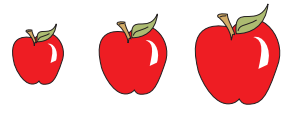
# Hypothèse de Boltzmann

**Tous les états microscopiques sont équiprobables.**

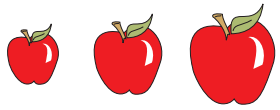
**L'état d'équilibre d'un système correspond  
à l'état macroscopique le plus probable,**

**c'est-à-dire celui pouvant être réalisé  
par le plus grand nombre d'états microscopiques.**





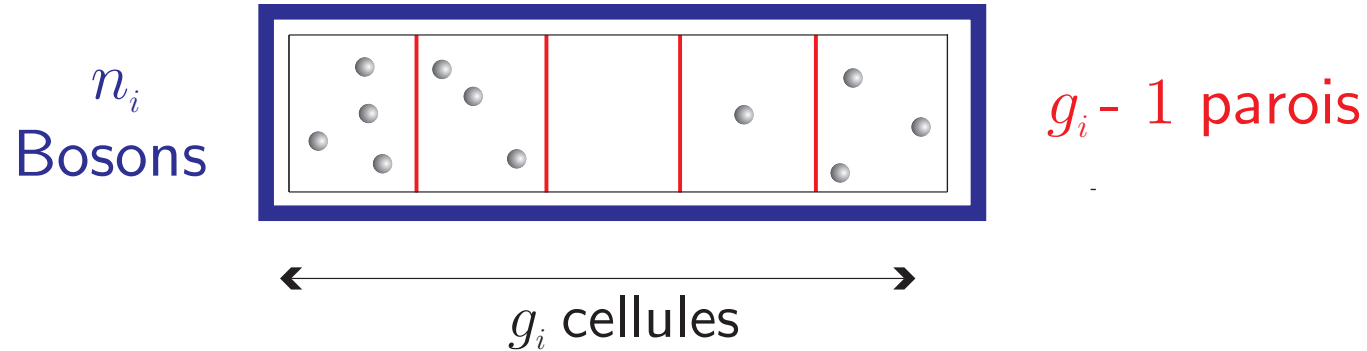
# *Répartition des bosons*

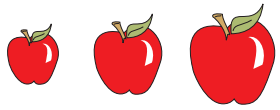


# Répartition des bosons

$\omega_i^b$  : nombre de façons de répartir  $n_i$  bosons dans les  $g_i$  sous-niveaux de l'état  $i$ .

Etat  $i$

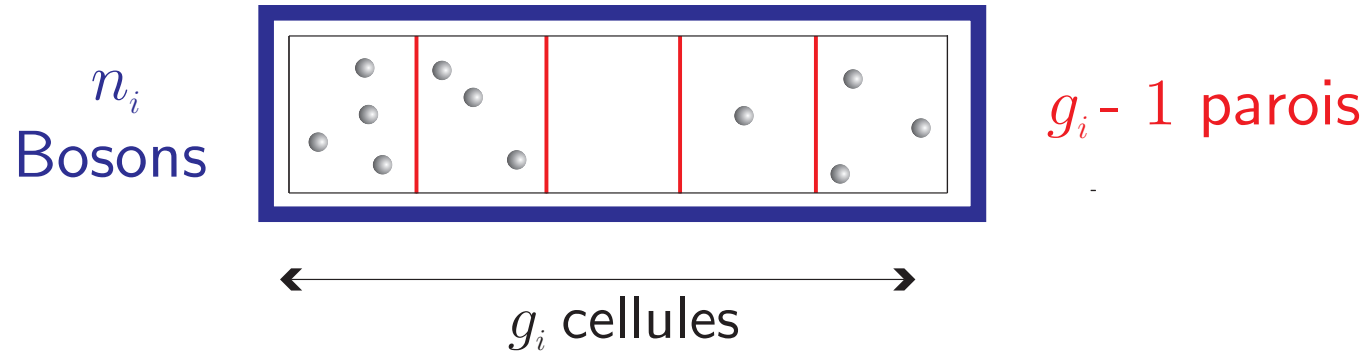




# Répartition des bosons

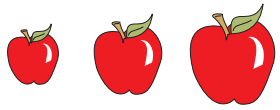
$\omega_i^b$  : nombre de façons de répartir  $n_i$  bosons dans les  $g_i$  sous-niveaux de l'état  $i$ .

Etat  $i$



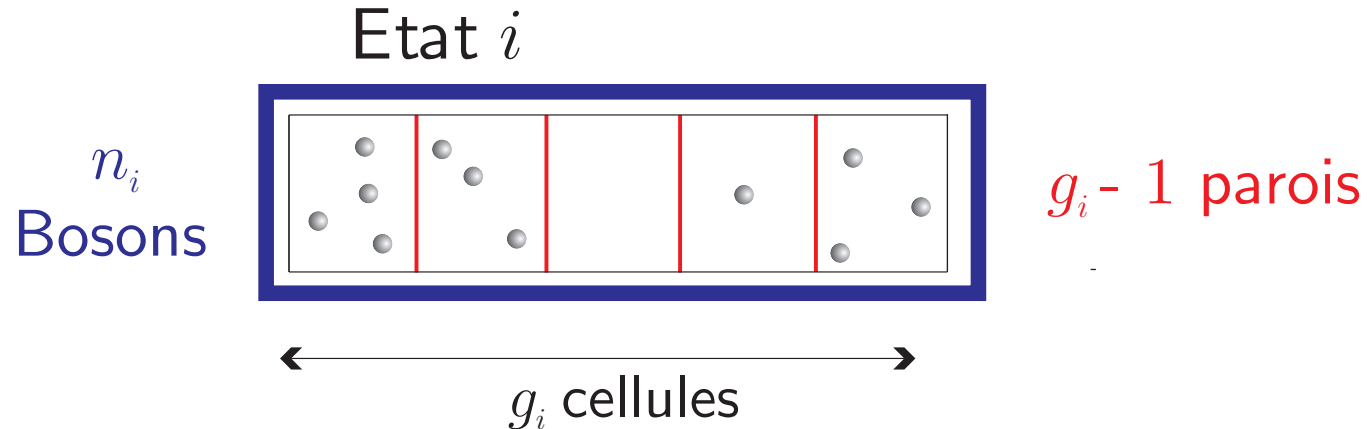
$\omega_i^b =$  permutations de  $(g_i - 1)$  parois parmi les  $n_i$  bosons

$$= C_{n_i}^{(g_i-1)+n_i} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$



# Répartition des bosons

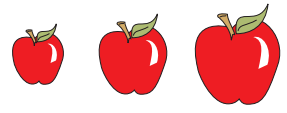
$\omega_i^b$  : nombre de façons de répartir  $n_i$  bosons dans les  $g_i$  sous-niveaux de l'état  $i$ .



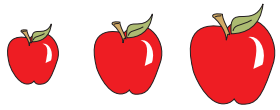
$$\begin{aligned}\omega_i^b &= \text{permutations de } (g_i - 1) \text{ parois parmi les } n_i \text{ bosons} \\ &= C_{n_i}^{(g_i-1)+n_i} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}\end{aligned}$$

États macroscopiques : indépendants  $\Rightarrow$  le nombre d'états microscopiques  $W^b$  possibles est

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



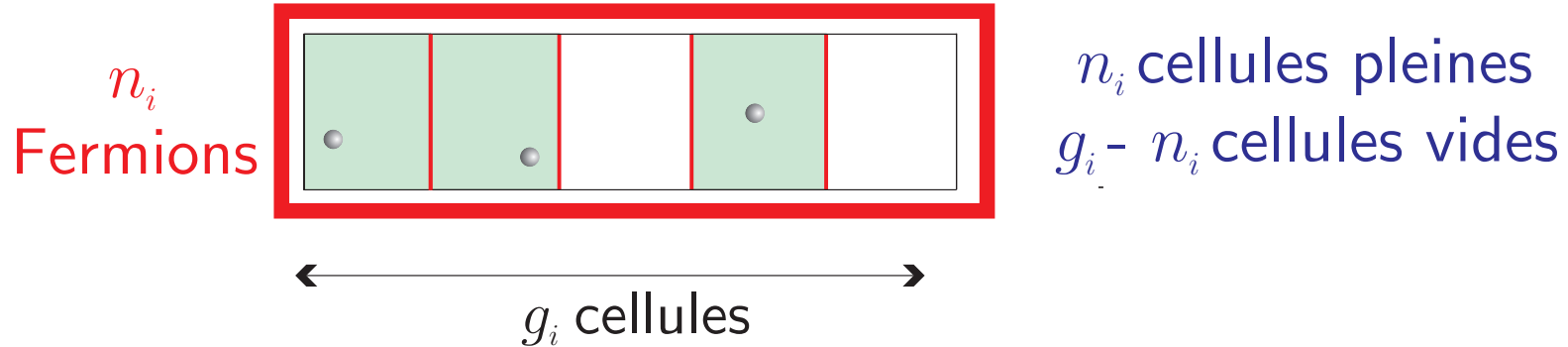
# *Répartition des fermions*

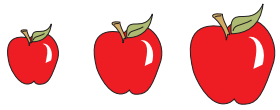


# Répartition des fermions

$\omega_i^f$  : nombre de façons de répartir  $n_i$  fermions dans les  $g_i$  sous-niveaux de l'état  $i$ .

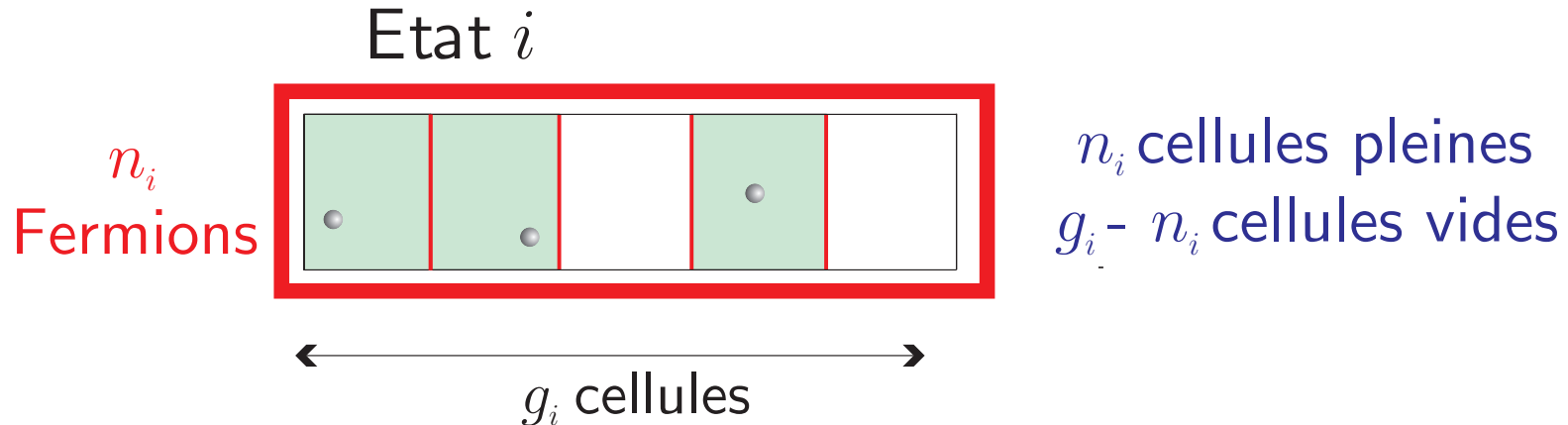
Etat  $i$





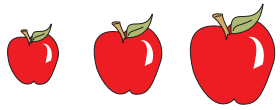
# Répartition des fermions

$\omega_i^f$  : nombre de façons de répartir  $n_i$  fermions dans les  $g_i$  sous-niveaux de l'état  $i$ .



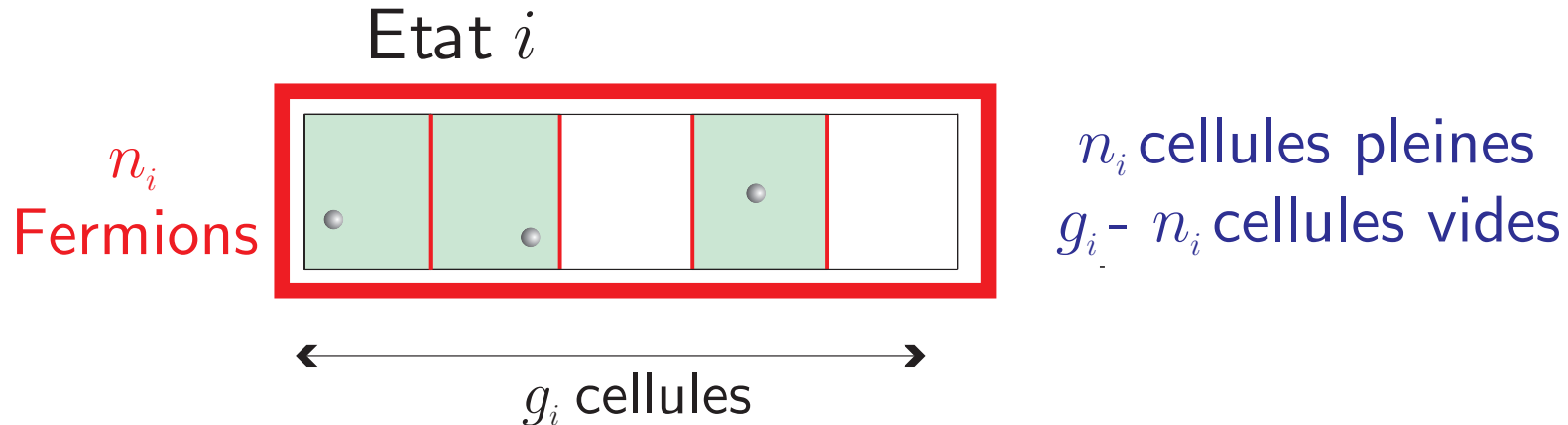
Principe d'exclusion de Pauli :  $n_i \leq g_i$  avec  $n_i$  sous-niveaux occupés et  $(g_i - n_i)$  sous-niveaux vides

$$\omega_i^f = C_{n_i}^{(g_i - n_i) + n_i} = \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$



# Répartition des fermions

$\omega_i^f$  : nombre de façons de répartir  $n_i$  fermions dans les  $g_i$  sous-niveaux de l'état  $i$ .



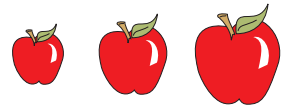
Principe d'exclusion de Pauli :  $n_i \leq g_i$  avec  $n_i$  sous-niveaux occupés et  $(g_i - n_i)$  sous-niveaux vides

$$\omega_i^f = C_{n_i}^{(g_i - n_i) + n_i} = \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$

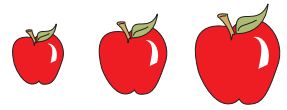
États macroscopiques : indépendants  $\Rightarrow$  le nombre d'états microscopiques  $W^f$  possibles est

$$W^f = \prod_i \omega_i^f = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$



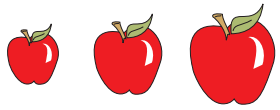


# *Distributions d'équilibre*



# *Distributions d'équilibre*

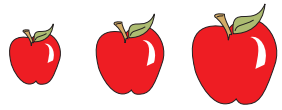
→ Problème avec contraintes



# *Distributions d'équilibre*

→ Problème avec contraintes

🍌 Système isolé, énergie totale conservée :  $U = \sum_i n_i \varepsilon_i = cste.$

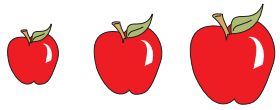


# Distributions d'équilibre

→ Problème avec contraintes

🍌 Système isolé, énergie totale conservée :  $U = \sum_i n_i \varepsilon_i = cste.$

🍏 Nombre de particules constant :  $N = \sum_i n_i = cste.$



# Distributions d'équilibre

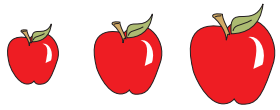
→ Problème avec contraintes

🍌 Système isolé, énergie totale conservée :  $U = \sum_i n_i \varepsilon_i = cste.$

🍏 Nombre de particules constant :  $N = \sum_i n_i = cste.$

Distribution d'équilibre : problème d'optimisation avec contrainte.

$$n_i^o = \max_{n_i} W(n_i) \quad \text{avec } U(n_i) = cste \text{ et } N(n_i) = cste$$



# Distributions d'équilibre

→ Problème avec contraintes

🍌 Système isolé, énergie totale conservée :  $U = \sum_i n_i \varepsilon_i = cste.$

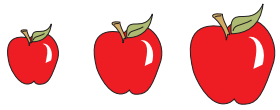
🍏 Nombre de particules constant :  $N = \sum_i n_i = cste.$

Distribution d'équilibre : problème d'optimisation avec contrainte.

$$n_i^o = \max_{n_i} W(n_i) \quad \text{avec } U(n_i) = cste \text{ et } N(n_i) = cste$$

problème équivalent à

$$n_i^o = \max_{n_i} \ln [W(n_i)] \quad \text{avec } U(n_i) = cste \text{ et } N(n_i) = cste$$



# Distributions d'équilibre

→ Problème avec contraintes

🍌 Système isolé, énergie totale conservée :  $U = \sum_i n_i \varepsilon_i = cste.$

🍏 Nombre de particules constant :  $N = \sum_i n_i = cste.$

Distribution d'équilibre : problème d'optimisation avec contrainte.

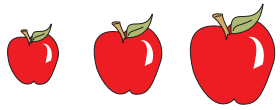
$$n_i^o = \max_{n_i} W(n_i) \quad \text{avec } U(n_i) = cste \text{ et } N(n_i) = cste$$

problème équivalent à

$$n_i^o = \max_{n_i} \ln [W(n_i)] \quad \text{avec } U(n_i) = cste \text{ et } N(n_i) = cste$$

Solution

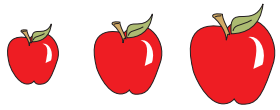
$$n_i^o = \{n_i \text{ tel que } d \ln [W(n_i)] = dU(n_i) = dN(n_i) = 0\}$$



# *Distribution de Bose-Einstein*

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

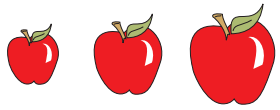




# *Distribution de Bose-Einstein*

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

$$d \ln (W^b) = d \sum_i \ln (n_i + g_i - 1)! - d \sum_i \ln (n_i)! - d \sum_i \ln (g_i - 1)!$$



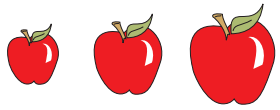
# Distribution de Bose-Einstein

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

$$d \ln (W^b) = d \sum_i \ln (n_i + g_i - 1)! - d \sum_i \ln (n_i)! - d \sum_i \ln (g_i - 1)!$$

Formule de Stirling

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{x!}{\sqrt{2\pi x} \left(\frac{x}{e}\right)^x} = 1$$



# Distribution de Bose-Einstein

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

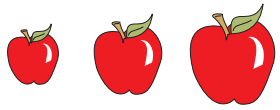
$$d \ln (W^b) = d \sum_i \ln (n_i + g_i - 1)! - d \sum_i \ln (n_i)! - d \sum_i \ln (g_i - 1)!$$

Formule de Stirling

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{x!}{\sqrt{2\pi x} \left(\frac{x}{e}\right)^x} = 1$$

que l'on peut écrire

$$\begin{aligned} \text{Si } x \gg 1, \quad \ln (x!) &\approx \frac{\ln (2\pi)}{2} + \frac{\ln (x)}{2} + x [\ln (x) - 1] \\ &\approx x \ln (x) - x \end{aligned}$$



# Distribution de Bose-Einstein

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

$$d \ln (W^b) = d \sum_i \ln (n_i + g_i - 1)! - d \sum_i \ln (n_i)! - d \sum_i \ln (g_i - 1)!$$

Formule de Stirling

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{x!}{\sqrt{2\pi x} \left(\frac{x}{e}\right)^x} = 1$$

que l'on peut écrire

$$\begin{aligned} \text{Si } x \gg 1, \quad \ln (x!) &\approx \frac{\ln (2\pi)}{2} + \frac{\ln (x)}{2} + x [\ln (x) - 1] \\ &\approx x \ln (x) - x \end{aligned}$$

en prenant  $g_i - 1 \approx g_i \gg 1$ , il vient

$$d \ln (W^b) \approx \sum_i dn_i \ln \left( \frac{n_i + g_i}{n_i} \right)$$

## Contraintes



$$U(n_i) = \sum_i \varepsilon_i n_i = cste \Rightarrow dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0$$

$$N(n_i) = \sum_i n_i = cste \Rightarrow dN = \sum_i dn_i = 0$$

## Contraintes



$$U(n_i) = \sum_i \varepsilon_i n_i = cste \Rightarrow dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0$$

$$N(n_i) = \sum_i n_i = cste \Rightarrow dN = \sum_i dn_i = 0$$

La condition d'extremalité pour  $W$  s'écrit donc

$$\sum_i dn_i \ln \left( \frac{n_i^o + g_i}{n_i^o} \right) = \sum_i \varepsilon_i dn_i = \sum_i dn_i = 0$$

## Contraintes



$$U(n_i) = \sum_i \varepsilon_i n_i = cste \Rightarrow dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0$$

$$N(n_i) = \sum_i n_i = cste \Rightarrow dN = \sum_i dn_i = 0$$

La condition d'extremalité pour  $W$  s'écrit donc

$$\sum_i dn_i \ln \left( \frac{n_i^o + g_i}{n_i^o} \right) = \sum_i \varepsilon_i dn_i = \sum_i dn_i = 0$$

On introduit 3 multiplicateurs de Lagrange

$$\forall a, b, c \in \mathbb{R}^*, \sum_i dn_i \left( a \ln \left( \frac{n_i^o + g_i}{n_i^o} \right) + b\varepsilon_i + c \right) = 0$$

soit

$$\sum_i dn_i \left( \ln \left( \frac{n_i^o + g_i}{n_i^o} \right) + \beta\varepsilon_i + \alpha \right) = 0 \text{ avec } \alpha \neq 0 \text{ et } \beta \neq 0$$

## Contraintes



$$U(n_i) = \sum_i \varepsilon_i n_i = cste \Rightarrow dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0$$

$$N(n_i) = \sum_i n_i = cste \Rightarrow dN = \sum_i dn_i = 0$$

La condition d'extremalité pour  $W$  s'écrit donc

$$\sum_i dn_i \ln \left( \frac{n_i^o + g_i}{n_i^o} \right) = \sum_i \varepsilon_i dn_i = \sum_i dn_i = 0$$

On introduit 3 multiplicateurs de Lagrange

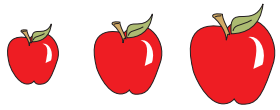
$$\forall a, b, c \in \mathbb{R}^*, \sum_i dn_i \left( a \ln \left( \frac{n_i^o + g_i}{n_i^o} \right) + b\varepsilon_i + c \right) = 0$$

soit 
$$\sum_i dn_i \left( \ln \left( \frac{n_i^o + g_i}{n_i^o} \right) + \beta\varepsilon_i + \alpha \right) = 0 \text{ avec } \alpha \neq 0 \text{ et } \beta \neq 0$$

les variations  $dn_i$  sont indépendantes donc

$$\forall i, \ln \left( \frac{n_i^o + g_i}{n_i^o} \right) + \beta\varepsilon_i + \alpha = 0$$





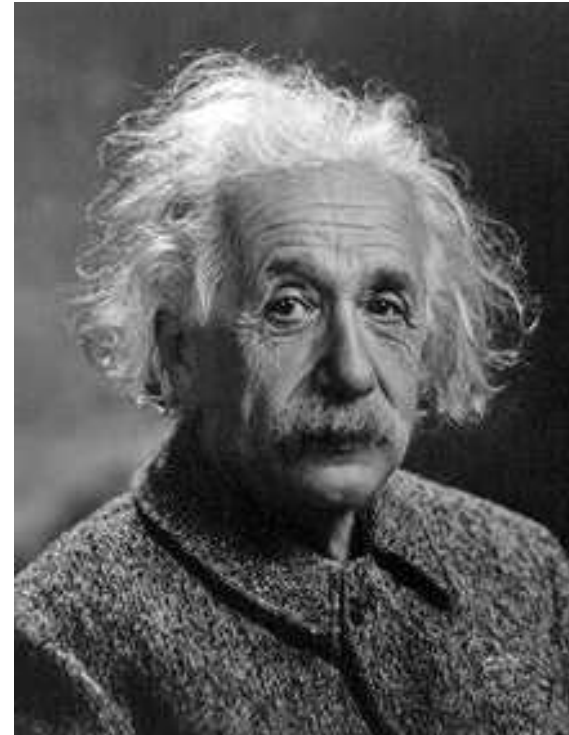
$$n_i^o = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$$

Distribution d'équilibre  
de Bose-Einstein

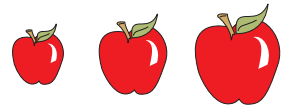
1920 – 1924



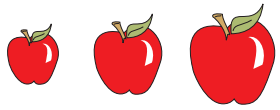
S. Bose (1894–1974)



A. Einstein (1879–1955)



# *Distribution de Fermi-Dirac*



# *Distribution de Fermi-Dirac*

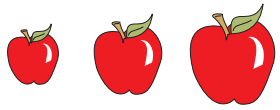
Raisonnement en tout point analogue à celui des bosons...

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

... Stirling ...

$$d \ln (W^f) = \sum_i dn_i \ln \left( \frac{g_i - n_i}{n_i} \right)$$

... contraintes : multiplicateurs de Lagrange ...

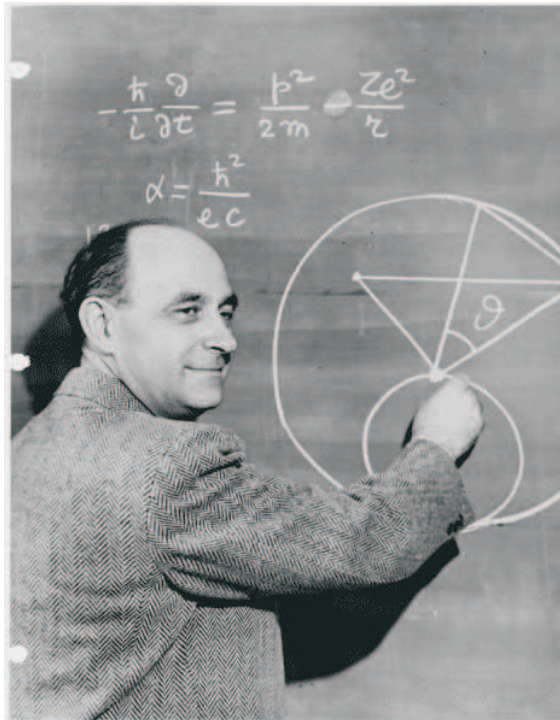


# Distribution de Fermi-Dirac

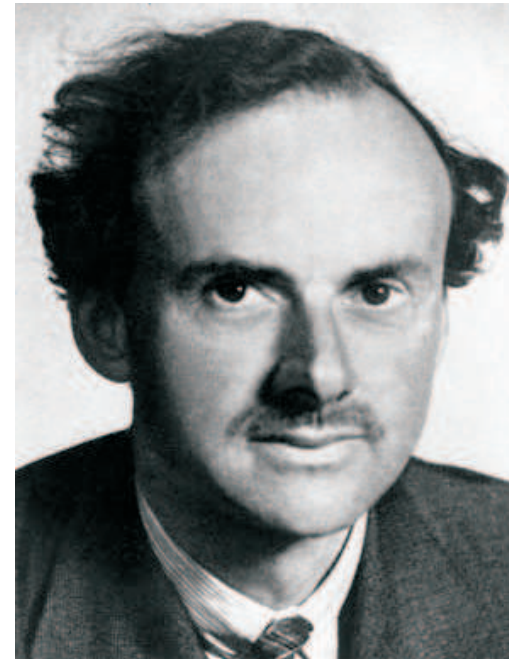
$$n_i^o = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$$

Distribution d'équilibre  
de Fermi-Dirac

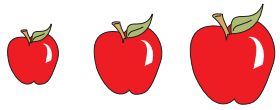
1926 – 1927



E. Fermi (1901–1954)



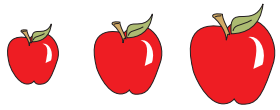
P. Dirac (1902–1984)



# *Limite classique*

Distributions quantiques

$$n_i^{be} = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1}$$

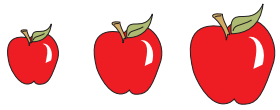


# Limite classique

Distributions quantiques

$$n_i^{be} = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1}$$

Si le nombre de particules par sous-niveau  $n_i/g_i$  est faible, le gaz est dit raréfié.  
→ limite classique pour le gaz quantique



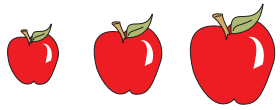
# Limite classique

Distributions quantiques

$$n_i \stackrel{be}{fd} = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1}$$

Si le nombre de particules par sous-niveau  $n_i/g_i$  est faible, le gaz est dit raréfié.  
→ limite classique pour le gaz quantique

$$e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1 \gg 1 \Rightarrow e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \gg 1$$



# Limite classique

Distributions quantiques

$$n_{i \text{ fd}}^{be} = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1}$$

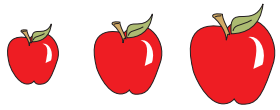
Si le nombre de particules par sous-niveau  $n_i/g_i$  est faible, le gaz est dit raréfié.  
→ limite classique pour le gaz quantique

$$e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1 \gg 1 \Rightarrow e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \gg 1$$

On a donc

$$n_{i \text{ fd}}^{be} \rightarrow \frac{g_i}{e^{\alpha}} e^{-\beta \varepsilon_i} = n_i^o$$





# Limite classique

Distributions quantiques

$$n_i^{be} = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1}$$

Si le nombre de particules par sous-niveau  $n_i/g_i$  est faible, le gaz est dit raréfié.  
→ limite classique pour le gaz quantique

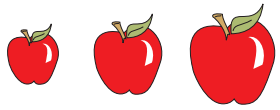
$$e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1 \gg 1 \Rightarrow e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \gg 1$$

On a donc

$$n_i^{be} \rightarrow \frac{g_i}{e^{\alpha}} e^{-\beta \varepsilon_i} = n_i^o$$

Comme  $\sum_i n_i^o = N$ , il vient

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{\alpha} N \quad \text{Fonction de partition}$$



# Limite classique

## Distributions quantiques

$$n_i^{be} = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1}$$

Si le nombre de particules par sous-niveau  $n_i/g_i$  est faible, le gaz est dit raréfié.  
→ limite classique pour le gaz quantique

$$e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \mp 1 \gg 1 \Rightarrow e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \gg 1$$

On a donc

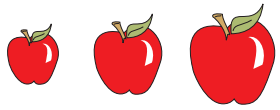
$$n_i^{be} \rightarrow \frac{g_i}{e^{\alpha}} e^{-\beta \varepsilon_i} = n_i^o$$

Comme  $\sum_i n_i^o = N$ , il vient

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{\alpha} N \quad \text{Fonction de partition}$$

$$n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

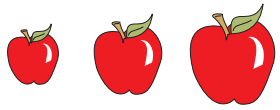
Distribution d'équilibre  
de Maxwell-Boltzmann (corrigée)



# *Origine de la statistique classique*

$$n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Distribution d'équilibre  
de Maxwell-Boltzmann (corrigée)

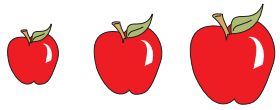


# Origine de la statistique classique

$$n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Distribution d'équilibre  
de Maxwell-Boltzmann (corrigée)

*À quel problème d'optimisation correspond cette statistique ?*



# Origine de la statistique classique

$$n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

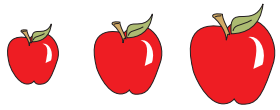
Distribution d'équilibre  
de Maxwell-Boltzmann (corrigée)

À quel problème d'optimisation correspond cette statistique ?

Hypothèse historique (classique): particules classiques **discernables**

$$W^{mb} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

⇒ L'entropie correspondante n'est pas extensive



# Origine de la statistique classique

$$n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Distribution d'équilibre  
de Maxwell-Boltzmann (corrigée)

À quel problème d'optimisation correspond cette statistique ?

Hypothèse historique (classique): particules classiques **discernables**

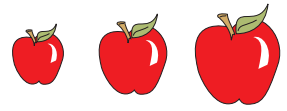
$$W^{mb} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

⇒ L'entropie correspondante n'est pas extensive

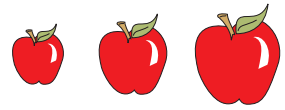
Hypothèse semi-classique : **indiscernabilité** des particules

$$W^{mb} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

En accord avec la limite des statistiques quantiques.



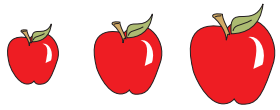
# *Interprétation thermodynamique*



# *Interprétation thermodynamique*

Constat de la thermodynamique classique

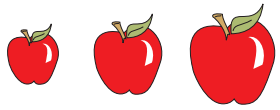




# *Interprétation thermodynamique*

Constat de la thermodynamique classique

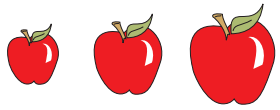
- 🍊 L'évolution irréversible d'un système thermiquement isolé conduit inéluctablement à l'augmentation de son entropie.



# *Interprétation thermodynamique*

Constat de la thermodynamique classique

- 🍊 L'évolution irréversible d'un système thermiquement isolé conduit inéluctablement à l'augmentation de son entropie.
- 🍓 L'état d'équilibre correspond à celui d'entropie maximale.

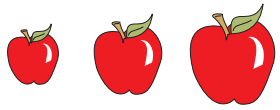


# *Interprétation thermodynamique*

Constat de la thermodynamique classique

- 🍏 L'évolution irréversible d'un système thermiquement isolé conduit inéluctablement à l'augmentation de son entropie.
- 🍓 L'état d'équilibre correspond à celui d'entropie maximale.

1876 Hypothèse de Boltzmann  $S = f(W)$



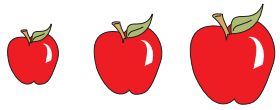
# Interprétation thermodynamique

Constat de la thermodynamique classique

- 🍏 L'évolution irréversible d'un système thermiquement isolé conduit inéluctablement à l'augmentation de son entropie.
- 🍓 L'état d'équilibre correspond à celui d'entropie maximale.

1876 Hypothèse de Boltzmann  $S = f(W)$

L'entropie est une grandeur extensive, pour deux systèmes isolés :  $S = S_1 + S_2$   
Alors que le nombre d'état se multiplie (indépendance) :  $W = W_1 W_2$



# Interprétation thermodynamique

Constat de la thermodynamique classique

- 🍏 L'évolution irréversible d'un système thermiquement isolé conduit inéluctablement à l'augmentation de son entropie.
- 🍓 L'état d'équilibre correspond à celui d'entropie maximale.

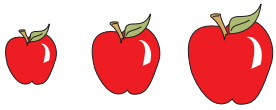
1876 Hypothèse de Boltzmann  $S = f(W)$

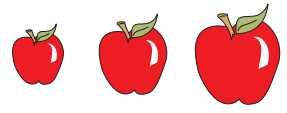
L'entropie est une grandeur extensive, pour deux systèmes isolés :  $S = S_1 + S_2$   
Alors que le nombre d'état se multiplie (indépendance) :  $W = W_1 W_2$

La seule possibilité est donc

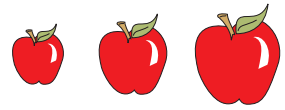
$$S = k \ln W \quad \text{avec} \quad k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$$

constante universelle de Boltzmann





# *Le paramètre $\beta$*

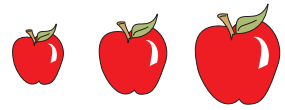


## *Le paramètre $\beta$*

 ne dépend que de l'énergie totale (conservée) ;

$\beta$  est le multiplicateur de Lagrange associé à cette conservation ...



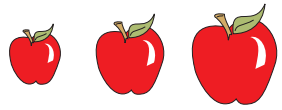


## *Le paramètre $\beta$*

 ne dépend que de l'énergie totale (conservée) ;

$\beta$  est le multiplicateur de Lagrange associé à cette conservation ...

 ne dépend pas de la composition du système ;



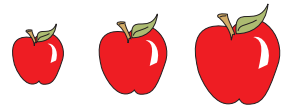
## *Le paramètre $\beta$*

 ne dépend que de l'énergie totale (conservée) ;

$\beta$  est le multiplicateur de Lagrange associé à cette conservation ...

 ne dépend pas de la composition du système ;

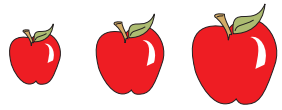
 ne dépend pas de la statistique considérée.



$U, S, Z$  **et**  $\beta...$

Gaz parfait classique : statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée

$$W^{mbc} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad \text{et } n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{avec } Z = cste = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$



## $U, S, Z$ et $\beta...$

Gaz parfait classique : statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée

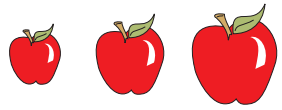
$$W^{mbc} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad \text{et } n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{avec } Z = cste = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

🍓 Énergie interne  $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$ , à l'équilibre on a donc

$$U = \sum_i \frac{N}{Z} g_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

On remarque que  $Z = Z(\beta, V)$  et on écrit

$$U = -N \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V \quad (1)$$



## $U, S, Z$ et $\beta...$

Gaz parfait classique : statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée

$$W^{mbc} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad \text{et } n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{avec } Z = cste = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

 Entropie

$$S = k \ln W^{mbc} = k \sum_i [n_i \ln g_i - \ln (n_i!)]$$

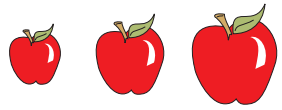
à l'équilibre un petit calcul donne

$$S = k\beta U + kN \left[ 1 + \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \right] \quad (1)$$

que l'on écrit

$$\begin{aligned} U &= \frac{S}{k\beta} - \frac{N}{\beta} \left[ 1 + \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \right] \quad \text{avec } F = -\frac{N}{\beta} \left[ 1 + \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \right] \\ &= \frac{S}{k\beta} + F \end{aligned}$$

Hypothèse : la quantité  $F$  ne dépend pas explicitement de l'entropie du système.



# $U, S, Z$ et $\beta...$

Gaz parfait classique : statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée

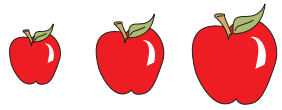
$$W^{mbc} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad \text{et } n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{avec } Z = cste = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Le second principe de la thermodynamique s'écrit

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{k\beta} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

dans ces conditions, on obtient

$$F = U - TS \quad \begin{array}{l} \text{Énergie libre} \\ \text{de Gibbs} \end{array}$$



# $U, S, Z$ et $\beta...$

Gaz parfait classique : statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée

$$W^{mbc} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad \text{et } n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{avec } Z = cste = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Le second principe de la thermodynamique s'écrit

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{k\beta} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

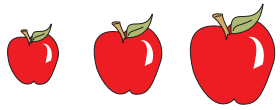
dans ces conditions, on obtient

$$F = U - TS \quad \begin{array}{l} \text{Énergie libre} \\ \text{de Gibbs} \end{array}$$

Vérification de l'hypothèse

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow dF = -SdT - PdV \Rightarrow F = F(T, V) \quad (1)$$

La statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée redonne la thermodynamique si à l'équilibre  $\beta = (kT)^{-1}$ , valide aussi pour les statistiques quantiques...



# Grandeurs thermodynamiques

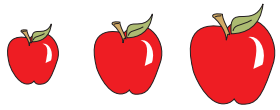
La physique statistique classique donne

$$F = -\frac{N}{\beta} \left[ 1 + \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \right] = F(T, V)$$

On en déduit toutes les grandeurs thermodynamiques ...

$$dF = -SdT - PdV$$





# Grandeurs thermodynamiques

La physique statistique classique donne

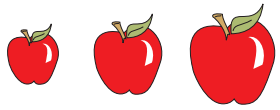
$$F = -\frac{N}{\beta} \left[ 1 + \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \right] = F(T, V)$$

On en déduit toutes les grandeurs thermodynamiques ...

$$dF = -SdT - PdV$$

 Pression :  $P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$

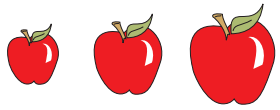
$$\begin{aligned} P &= \frac{N}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta \\ &= NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \tag{2}$$



# Grandeurs thermodynamiques

🍋 Enthalpie :  $H = U + PV = H(S, P)$

$$\begin{aligned} H &= \frac{N}{\beta} \left( V \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T - \beta \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right|_V \right) \\ &= NkT \left( V \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T + T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right|_V \right) \end{aligned}$$



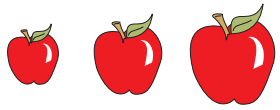
# Grandeurs thermodynamiques

 Enthalpie :  $H = U + PV = H(S, P)$

$$\begin{aligned} H &= \frac{N}{\beta} \left( V \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T - \beta \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right|_V \right) \\ &= NkT \left( V \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T + T \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right|_V \right) \end{aligned}$$

 Enthalpie libre  $G = H - TS = G(P, T)$

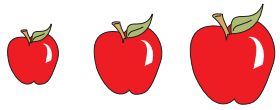
$$\begin{aligned} &= \frac{N}{\beta} \left( V \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T + \ln \left( \frac{N}{Z} \right) + 1 \right) \\ &= NkT \left( V \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T + \ln \left( \frac{N}{Z} \right) + 1 \right) \end{aligned}$$



# Grandeurs thermodynamiques

🍌 Capacité calorifique à volume constant  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$\begin{aligned} C_V &= Nk\beta^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V \\ &= NkT \left( 2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \Big|_V + T \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \Big|_V \right) \end{aligned}$$



# Grandeurs thermodynamiques

🍌 Capacité calorifique à volume constant  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$\begin{aligned} C_V &= Nk\beta^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V \\ &= NkT \left( 2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \Big|_V + T \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \Big|_V \right) \end{aligned}$$

🍓 Capacité calorifique à pression constante

$$\begin{aligned} C_P &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \\ &= \dots \end{aligned}$$