

## ***\*Introduction\****

Le but de la physique statistique est de relier les équations microscopiques de la physique (telles que l'équation de Schrödinger ou la relation de Newton) aux situations observées macroscopiquement, telles que les lois de la thermodynamique classique, ce qui permettra de valider les deux approches, ou de calculer des quantités ou paramètres manquants à partir d'expériences ou de considérations fondamentales. En effet, au delà de deux particules considérées, les équations microscopiques ne sont pas en général solubles mathématiquement, et très difficilement solubles sur un ordinateur numérique ; les situations sont dites « ergodiques » ou chaotiques, c'est à dire que le comportement de chaque atome ou particule composant le système est pratiquement imprévisible, bien que les équations qui le décrivent soient déterministes dans le cas de la mécanique classique; cependant ces équations sont instables, et la moindre perturbation dans l'état initial du système résulte en une divergence complète des solutions (« effet papillon ») qui, finalement, explorent de façon aléatoire toutes les possibilités laissées par les lois de conservation telles que la loi de conservation de l'énergie. L'idée est alors de faire de cette faiblesse une force, et de calculer des grandeurs moyennes macroscopiques en supposant que les grandeurs microscopiques sont aléatoires. Pour cela, il nous faut commencer par quelques rappels de probabilités qui nous permettront de calculer des valeurs moyennes (ou espérances), technique essentielle à retenir dans ce cours avec les lois de probabilités usuelles de la physique (Boltzmann, Poisson, Gauss, Fermi-Dirac, Bose-Einstein) dont nous allons successivement établir les expressions.

### ***\*Rappels de probabilités\****

La probabilité  $P$  est définie dans la tradition française comme la limite de la fréquence d'un événement pour un nombre infini d'essais

$$P = \frac{w}{\Omega} ; w = \text{nombre des cas favorables}$$

$$\Omega = \text{nombre des cas possibles}$$

on distingue deux cas :

\*premier cas : cas dénombrable où  $\Omega = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_\Omega)$

\*deuxième cas : cas indénombrable où la variable  $x$  est aléatoire, dans ce cas  $P(X \leq x) = F(x)$  où  $F(x)$  est la cumulative telle que  $f(x) = \frac{dF(x)}{dx}$

$$P(x \in E) = \int_{x \in E} dF(x) = \int_{x \in E} f(x) dx$$

Dans la tradition anglo-saxonne (Bayésienne) la probabilité d'un événement est sa vraisemblance a priori. Ce type d'approche est plutôt réservée au traitement du signal.

### ***\*Loi des grands nombres\****

-L'espérance  $E(x)$  des observations tend vers la moyenne des valeurs. C'est la somme des valeurs pondérées par leurs probabilités.

$$\bar{X}_n = \frac{1}{n} (X_1 + X_2 + \dots + X_n) \text{ Moyenne}$$

$$E(x) = \int_x x dF(x) \text{ dans le cas continu}$$

$E(x) = \sum_i x_i f(x_i)$  en revenant au cas discret (par un peigne de Dirac)

### Exemple 1

Chercher l'espérance  $E(X)$  d'un dé

$$E(X) = \left(\frac{1}{6} + \frac{2}{6} + \frac{3}{6} + \frac{4}{6} + \frac{5}{6} + \frac{6}{6}\right) = 3,5$$

### Exemple 2

Chercher l'espérance  $E(X)$  d'une roulette qui rapporte « 36 fois la mise » ( la mise unité + 35 fois celle ci...le gain n'est donc que de 35 dans le cas favorable, et il y a un zéro qui rajoute une possibilité)

$$E(X) = \left(\frac{-1 \cdot 36}{37} + \frac{35}{37}\right) = -\frac{1}{37} \text{ donc plus on joue, plus on est sûr de perdre son argent}$$

La variance (écart type) est définie par

$$V(x) = E(x^2) - (E(x))^2$$

## **\*Distribution binômiale \***

Soit  $n$  expériences donnant un résultat « oui » ou « non » avec la probabilité  $p$ .

### Exemple

Considérons  $n$  lancers de dé. On veut compter le nombre de 1 avec  $p = \frac{1}{6}$  par exemple.

soit  $f(k, n, p)$  la probabilité d'avoir  $k$  succès de probabilité  $p$  (« oui ») ET  $n - k$  échecs de probabilité  $1 - p$ . L'ordre de ces succès n'a pas d'influence sur le résultat puisque l'addition est commutative ; on peut par exemple avoir un « 1 » sur le premier jet OU sur le dernier pour la même somme.

La probabilité composée (avec un 'ET') est le produit des probabilités de chaque événement s'ils sont indépendants (pour avoir  $k$  succès sur  $n$  lancers indépendants).

Dans le cas d'un 'OU' cette probabilité est la somme des probabilités de chaque événement : on regroupe les différentes possibilités par le facteur

$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$  nombre de combinaisons = nombre de façons d'avoir  $k$  succès pour  $n$  essais sans tenir compte de l'ordre. Finalement en multipliant les éléments du « et » ( succès au premier ET au deuxième essai par exemple) et en additionnant les éléments du « ou » (succès au premier ET au deuxième essai OU au deuxième et au troisième OU au premier et au dernier...etc)

$$f(k, n, p) = C_n^k p^k (1 - p)^{n-k}$$

Cette distribution est dite binômiale car elle rappelle le développement de  $(a + b)^n$

### Exercice

Calculer l'espérance  $E(x)$  de cette distribution.

$$E(x) = \sum_{k=0}^n kf(k, n, p)$$

$$E(x) = \sum_{k=0}^n kC_n^k p^k (1-p)^{n-k}$$

$$E(x) = \sum_{k=0}^n \left( \frac{k n! p^k (1-p)^{n-k}}{(n-k)! k!} \right)$$

$$E(x) = \sum_{k=0}^n \left( \frac{n! p^k (1-p)^{n-k}}{(n-k)! (k-1)!} \right)$$

$$E(x) = \sum_{k=0}^n \left( \frac{(n-1)! p^{(k-1)} (1-p)^{(n-k)}}{(n-k)! (k-1)!} \right)$$

$$E(x) = np$$

On utilise

$$(a + b)^n = \sum_k C_n^k a^k b^{(n-k)}$$

$$E(x^2) = \sum k^2 f(k, n, p)$$

on pose  $m = n-1$

$$k = s+1$$

$$E(x^2) = np((n-1)p + 1) - (np)^2$$

$$V(x) = E(x^2) - (E(x))^2$$

$$V(x) = np((n-1)p + 1) - (np)^2 - (np)^2$$

$$V(x) = np(1-p)$$

### \*Approximation normale\*

$f(k, n, p) = C_n^k p^k (1-p)^{n-k}$  avec  $k$  désormais supposé être une variable réelle proche de la valeur  $np$  (espérance)

On cherche le maximum de  $f$  ou de  $\ln(f)$

$$\ln(f) = \ln(C_n^k) + k \ln(p) + (n-k) \ln(1-p)$$

puisque  $C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$  et la formule de Stirling (pour le logarithme de la factorielle) donne approximativement  $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$  alors

$$\frac{d \ln(f)}{dk} = \ln(n-k) - \ln(k) + \ln(p) - \ln(1-p)$$

$$\text{si } k = np \text{ alors } \frac{d \ln(f)}{dk} = 0$$

donc  $k = np$  correspond au maximum de  $\ln(f)$ . En développant au deuxième ordre autour de la valeur  $np$

$$\ln(f(k)) = \ln(f(np)) + \frac{(k - np)^2}{2!} \frac{d^2 \ln(f(np))}{dk^2}$$

$$\frac{d^2 \ln(f(k))}{dk^2} = -\frac{1}{k} - \frac{1}{n-k}$$

$$\text{si } k = np \quad \frac{d^2 \ln(f(k))}{dk^2} = -\frac{1}{np(1-p)} = -\frac{1}{\text{Var}(x)}$$

donc  $f(k, n) = f(np) e^{\frac{-(k-np)^2}{2! \text{Var}(x)}}$  ce qui constitue l'approximation dite « normale » (courbe de Gauss).

Représentation graphique de la fonction  $f(k)$

**\* Loi de Poisson \***

Reprenons  $f(k, n) = C_n^k p^k (1 - p)^{n-k}$  et supposons désormais  $p \ll 1$  et  $n \gg 1$  (événement de faible probabilité, et expérience répétée un grand nombre de fois : par exemple, nombre de coups de pied de cheval reçus par des soldats dans l'armée prussienne, premier exemple historique d'application de cette loi, ou exemple de la désintégration radioactive).  
Alors :

$$\frac{f(k, n)}{f(k-1, n)} = \frac{C_n^k p^k (1-p)^{n-k}}{C_n^{k-1} p^{k-1} (1-p)^{n-k+1}} = \frac{p(n-k+1)}{k(1-p)}$$

si  $p \ll \ll 1$  et  $k \ll \ll n$  :  $\frac{f(k, n)}{f(k-1, n)} = \frac{pn}{k}$

or on a montré que l'espérance  $E = np$  alors :  $\frac{f(k, n)}{f(k-1, n)} = \frac{E}{k}$

par conséquent  $\frac{f(k-1, n)}{f(k-2, n)} = \frac{E}{k-1}$

or  $f(0, n) = (1-p)^n$  et donc  $f(k, n) = \frac{E^k (1-p)^n}{k!}$  (1)

d'autre part on a dit que  $p \ll \ll 1$  alors  $f(0, n) = (1-p)^n \approx 1 - np$

or  $(1 - np) \approx e^{-E}$  alors  $(1-p)^n \approx e^{-E}$  (2)

les deux équations (1) et (2) conduisent à :

$$f(k, n) = \frac{E^k e^{-E}}{k!} \text{ c'est la distribution de Poisson}$$

or  $e^E = 1 + E + \frac{E^2}{2!} + \dots + \frac{E^k}{k!} + \dots$

$\sum_{k=0}^{\infty} f(n, k) = e^E e^{-E} = 1$  : la condition de normalisation est satisfaite

représentation graphique de  $f(k, n)$  en fonction de  $k$

### \*Distribution d'états micro-canonique\*

Nous allons commencer par considérer une situation microscopique isolée, traitée d'abord en mécanique quantique, mais en supposant que les atomes ou molécules constituant le système sont certes identiques, mais « discernables » (Boltzmannions) dans le sens où on peut les suivre au cours du temps et les identifier individuellement (pas de recouvrement des fonctions d'onde quantiques).

On considère donc  $N$  atomes, molécules ou particules dont l'énergie totale  $E$  est fixée à  $dE$  près.

Ces  $N$  molécules identiques mais discernables sont distribuées par paquets de  $n_i$  sur des niveaux quantifiés d'énergie  $\varepsilon_i$  avec par convention  $\varepsilon_0 = 0$ . Par conséquent

$$N = \sum_i n_i \text{ et } E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

-On suppose que les  $n_i$  sont à l'équilibre (ne changent pas au cours du temps) ou proches de l'équilibre (petites fluctuations).

-On suppose que toutes les distributions donnant une même énergie  $E$  sont équiprobables.

On définit le poids  $W$  d'une distribution des molécules sur les niveaux :  $W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots}$ . Le lecteur est encouragé à prendre l'exemple de quelques petits systèmes (2 atomes sur 3 niveaux, 3 atomes sur 2 niveaux, etc) pour se convaincre de la validité de cette formule dans le cas de particules identiques mais discernables.

Cherchons la configuration dominante, ce qui correspond au maximum de  $W$  et donc au maximum de  $\ln(W)$ . Comme

$$\ln(W) = \ln(N!) - \sum_i \ln n_i!$$

d'après la formule de Stirling pour le logarithme :

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N$$

On a alors:  $\ln(W) = N \ln(N) - \sum_i n_i \ln(n_i)$  puisque  $N = \sum_i n_i$

L'extrémum serait a priori donné par  $d \ln(W) = (\sum_i \partial \frac{\ln W}{\partial n_i} dn_i) = 0$

On ne peut pas écrire directement que chacune des dérivées partielles est nulle car les  $dn_i$  ne sont pas indépendants (la somme des  $n_i$  est fixée à  $N$ , et de plus  $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$ ). On utilise donc la théorie des multiplicateurs de Lagrange, qui permet, en différenciant chacune de ces deux contraintes, en les multipliant par les facteurs  $\alpha$  et  $\beta$  d'obtenir des variations indépendantes des  $n_i$  en les rajoutant à l'équation de départ, soit

$$d \ln(W) = 0 \text{ alors } d \ln(W) = (\sum_i \partial \frac{\ln W}{\partial n_i} dn_i) + \alpha dn_i - \beta \varepsilon_i dn_i = 0$$

$$\sum_i \partial \left( \frac{N \ln(N) - n_i \ln(n_i) + \alpha - \beta \varepsilon_i}{\partial n_i} \right) dn_i = 0$$

alors:  $-\ln\left(\frac{n_i}{N}\right) + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \implies \ln\left(\frac{n_i}{N}\right) = \alpha - \beta \varepsilon_i$

donc  $\frac{n_i}{N} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}$

et comme  $\sum_i n_i = N$  on a donc  $\sum_i N e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} = N$

soit  $e^\alpha \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = 1$  ce qui fixe le premier multiplicateur de Lagrange  $e^\alpha = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$

Donc la probabilité  $P_i$  de trouver le système sur le niveau  $i$  est :  $P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$

C'est l'état le plus probable du système à l'équilibre. On reconnaît une distribution de Boltzmann déjà vue en théorie cinétique des gaz (distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses).

On définit la fonction de partition  $q$  (parfois notée  $z$  par :

$$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

avec la probabilité  $P_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q}$ . Nous verrons plus tard que  $\beta = \frac{1}{k_b T}$  avec:  $k_b$ : constante de Boltzmann égale au rapport de la constante des gaz parfaits et du nombre d'Avogadro, et  $T$  la température absolue (en Kelvin)

### Exemple 1

Soit un système à deux niveaux d'énergie  $\varepsilon_0 = 0$  et  $\varepsilon_1 = \varepsilon$ , calculer la probabilité  $P(\varepsilon_0)$  et  $P(\varepsilon_1)$  de trouver le système dans chacun des deux niveaux.

### Solution

La fonction de partition de ce système est :  $q(\varepsilon) = 1 + e^{-\beta \varepsilon}$

alors la probabilité vaut  $P(\varepsilon_i) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \implies P(\varepsilon_0) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_0}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} \implies P(\varepsilon_0) = \frac{1}{1 + e^{-\beta \varepsilon}}$

et  $P(\varepsilon_1) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_1}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}}$ . La somme des probabilités est bien égale à 1.

### Exemple 2

Chercher la fonction de partition d'un oscillateur harmonique quantique en fixant le premier niveau à 0 (en principe  $\varepsilon_i = \hbar \omega (i + \frac{1}{2})$ , mais on prendra  $\varepsilon_i = i \varepsilon$ ).

### Solution

La fonction de partition d'un oscillateur harmonique est :

$q = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\beta\varepsilon}$  On peut remarquer que c'est une suite géométrique de raison  $r = e^{-\beta\varepsilon}$  et de premier terme égal à 1

d'où  $q = \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}$ : fonction de partition d'un oscillateur harmonique

### Exemple 3

Calculer l'énergie moyenne  $\bar{E}$  d'un oscillateur harmonique quantique

Solution:

$$\bar{E} = \sum_{i=0}^{\infty} E_i \cdot P_i \text{ (espérance de l'énergie)}$$

$$\text{or } P_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \text{ et } E_i = \varepsilon_i \text{ alors } \bar{E} = \frac{1}{q} \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$\text{On remarque que } \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{de^{-\beta\varepsilon_i}}{d\beta} \implies \bar{E} = -\frac{1}{q} \frac{dq}{d\beta} \text{ d'où } \bar{E} = -\frac{d \ln(q)}{d\beta}$$

On a la fonction de partition d'un oscillateur harmonique:  $q = \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}$  déterminée précédemment

$$\text{Donc, pour } N \text{ oscillateurs harmoniques } \bar{E} = -N \frac{d \ln(q)}{d\beta}$$

donc l'énergie moyenne d'un système de  $N$  oscillateurs harmoniques vaut :  $\bar{E} = \frac{N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}}$ . On peut remarquer qu'à basse température ( grand  $\beta$ ) cette énergie moyenne se concentre sur le premier niveau.



## \*Étude d'un gaz parfait\*

On néglige les interactions entre les particules, alors l'énergie totale est purement cinétique. Pour une particule confinée dans une boîte de taille  $l$  par un potentiel infini le Hamiltonien vaut

$$H = T = \frac{p^2}{2m} \text{ avec } p \text{ sa quantité de mouvement}$$

### \*A une dimension

Posons l'équation de Schrödinger stationnaire

$$H\psi = E\psi; \text{ avec } E = \frac{p^2}{2m} \text{ et } p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \implies H\psi = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

-Les conditions aux limites fixes sont :

$$\psi(x=0) = 0 \text{ et } \psi(x=l) = 0$$

La solution de l'équation (1) s'écrit sous la forme:  $\psi = A \sin(Kx + \varphi)$

La première condition aux limites  $\psi(x=0) = 0$  donne  $\varphi = 0$

La deuxième condition aux limites  $\psi(x=l) = 0$  donne  $Kl = n\pi$

Condition de normalisation :

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$$

alors

$$\psi = A \sin(Kx + \varphi) = A \sin(Kx) \text{ car } \varphi = 0$$

On a donc en réinjectant dans l'équation de Schrödinger  $E = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 \implies E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2}$  et nous remarquons que l'énergie est quantifiée.

### A trois dimensions

Le hamiltonien  $H$  s'écrit sous la forme  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$

La fonction d'onde  $\psi = \psi_x \cdot \psi_y \cdot \psi_z$  peut être séparée suivant les trois directions de l'espace car l'équation est linéaire

L'énergie du système s'écrit  $E = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

### La fonction de partition du gaz parfait

L'équation  $E = \frac{\hbar^2}{8ml^2} n^2$  donne que l'énergie du gaz parfait unidimensionnel peut se mettre, en décalant l'indice d'un cran pour partir de 0, sous la forme:

$$\varepsilon_n = (n^2 - 1)\varepsilon \text{ avec } \varepsilon_1 = 0$$

la fonction de partition du gaz parfait vaut donc  $q = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n}$

En supposant que l'énergie  $\varepsilon$  varie d'une façon continue (ce qui est acceptable pour les grandes énergies) alors:  $q \approx \int_1^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} dn \implies q = \int_1^{\infty} e^{-\beta(n^2-1)\varepsilon} dn$

$$\implies q = \int_0^{\infty} e^{-\beta n^2 \varepsilon} dn$$

or  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$  donc par symétrie (fonction paire)  $q = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta \varepsilon}}$

D'autre part on a  $\varepsilon = \frac{h^2}{8ml^2} \implies q = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta h^2}} = \frac{l}{\Lambda}$  avec  $\Lambda = h \sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} = h \sqrt{\frac{1}{2\pi m k_b T}}$

$\Lambda$  est dite longueur d'onde thermique de de Broglie. Remarquons que cette longueur est caractéristique du côté quantique du système : pour un système de grandes dimensions par rapport à elle, le système est classique. Ceci se produit pour des petites valeurs de  $h$ , des grandes masses ou des températures élevées.

### Généralisation à 3 dimensions

La fonction de partition vaut  $q = \frac{V}{\Lambda^3}$  à partir de la forme de l'équation de Schrödinger.

Remarquons par exemple pour l'argon dans les conditions normales de température et de pression que cette longueur d'onde de de Broglie est très faible devant les distances moyennes interatomiques, donc les atomes d'argon dans ces conditions peuvent être traités par la mécanique classique. Par contre, pour l'hélium, plus léger, aux basses températures, ou pour des électrons d'un solide à température ambiante, confinés dans une maille cristalline, la longueur d'onde de de Broglie est plus grande que les dimensions caractéristiques du problème, ce qui implique un traitement purement quantique.

### Calcul de l'énergie moyenne d'un gaz parfait

En utilisant les formules vues précédemment

$$\sum n_i \varepsilon_i = \bar{E}$$

$$\bar{E} = N \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i P_i$$

$$\bar{E} = \frac{N}{q} \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\bar{E} = - \frac{N}{q} \frac{dq}{d\beta}$$

$$\bar{E} = -N \frac{d \ln(q)}{d\beta}$$

or  $q = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{V}{h^3 \left(\frac{\beta}{2m\pi}\right)^{\frac{3}{2}}}$  alors  $\ln(q) = \ln(V) - \frac{3}{2}(\ln(\beta) - 2\ln(h) + \ln(2m\pi))$ . En dérivant seul subsiste le terme en  $\beta$  donc

donc  $E = \frac{3}{2} N k_B T$  avec  $N$  le nombre de particules.

-Pour  $n$  moles, le nombre de particules est  $N = nN_A$  avec  $N_A k_B = R$ .

- la capacité calorifique vaut donc  $c_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V = \frac{3}{2} R$  pour le gaz monoatomique ce qui correspond à un résultat connu en thermodynamique classique. C'est un premier argument pour identifier le paramètre  $\beta$  avec la température thermodynamique  $T$
- pour le gaz diatomique nous verrons à la fin du cours que  $c_V = \frac{5}{2} R$

## Pression du gaz parfait en théorie cinétique

Dans un volume  $V$  égal à l'unité le nombre d'atomes de gaz parfait supposés obéir à la mécanique classique et ayant une vitesse comprise entre  $V_x$  et  $V_x + dV_x$  est proportionnel au facteur de Boltzmann suivant

$$dn \propto e^{-\beta \varepsilon} \text{ avec } \varepsilon = \frac{1}{2} m V_x^2 \implies \varepsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 \implies dn = C e^{-\beta \varepsilon} \text{ et donc } dn = C e^{-\frac{1}{2} \frac{m V_x^2}{k_B T}} dV_x$$

ou  $dn = C' e^{-\frac{1}{2} \frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x$  si on préfère exprimer en fonction des impulsions, la constante de normalisation étant différente (distribution de Maxwell-Boltzmann, établie au départ par Maxwell avec des arguments différents).

Soit  $N$  le nombre d'atomes présents dans le volume considéré

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} dn \text{ et on trouve que } C' = \frac{N}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \text{ en employant } \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \text{ formule à retenir.}$$

Considérons désormais une paroi orthogonale à l'axe  $Ox$  et comptons le nombre de chocs atomiques sur cette paroi, comme la quantité de mouvement transférée par chaque choc :

$\Delta \vec{p}_x = 2p_x$  par la règle du parallélogramme. Comme la relation de Newton s'exprime sous la forme

$$\vec{F} = m \vec{a} \text{ avec } \vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt}, \text{ ou } \vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

$$\vec{F} \simeq \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$$

La pression  $P$  qui s'exerce sur la paroi est la force moyenne par unité de surface. Seules les particules allant vers les  $x$  positifs vont frapper la paroi, à qui elles vont donc transférer par unité de temps  $\Delta t$  la quantité de mouvement  $\Delta \vec{p} = 2p_x$  et donc la force  $\vec{F}$ .

Par ailleurs, le nombre de chocs  $dz$  est proportionnel à la surface considérée, plus précisément au nombre de particules présent dans un petit volume de surface  $\Delta S$  et de longueur  $V_x \Delta t =$

$\frac{p_x}{m}$  Finalement

$$P = \int_0^{+\infty} -\frac{F_x}{\Delta S} dz = \int_0^{+\infty} -\frac{F_x p_x}{\Delta S m} \Delta S \Delta t dn \text{ soit}$$

$$P = \int_0^{+\infty} \frac{2p_x^2}{m} \frac{N}{\sqrt{2\pi m k_B T}} e^{-\frac{1}{2} \frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x$$

$$\text{or on sait que } \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\text{et en dérivant par rapport à } \alpha \int_0^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{3}{2}}$$

$$\implies P = \frac{2N}{m\sqrt{2\pi m k_B T}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{1}{2mk_B T}\right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{2N}{m(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \text{ ce qui conduit à } P = N k_B T =$$

$\frac{n}{V} RT$  pour un volume arbitraire et on retrouve bien la relation des gaz parfaits, ce qui est un

deuxième argument pour justifier la valeur de  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

## \*Entropie dans l'ensemble microcanonique \*

L'entropie, d'abord définie par Carnot et Clausius dans la première partie du XIXème siècle, est une quantité qui permet de prévoir le sens d'une réaction spontanée, par exemple le sens du transfert de chaleur entre deux objets à température différente mis en contact.

Soit  $S$  la fonction d'état dans un transfert thermique  $dS \geq \frac{dQ}{T}$

La théorie de Boltzmann permet de faire le lien entre l'entropie et le désordre.

A l'équilibre on définit  $S = k_B \ln \Omega$   $\Omega$  = nombre d'états accessibles au système ou encore

$$S = k_B \ln W$$

$W$  = poids de la configuration la plus probable vue au chapitre précédent. On définit encore  $S = \pm k_B \sum_i P_i \ln P_i$

avec  $P_i$  = probabilité de trouver le système dans l'état  $i$

Ici  $S$  représente la néguentropie (ou entropie avec le signe -) d'information, qui permet d'évaluer la quantité de désordre du système. Cette quantité est par exemple employée en traitement du signal, ou dans les logiciels de compression de données pour en évaluer l'efficacité.

Si le système est ordonné on a un état

$$P_1 = 1 \quad P_i = 0 \quad \text{si } i > 1 \quad \text{donc} \quad S = 0$$

Si le système est parfaitement désordonné toutes les probabilités sont égales et  $P_i = \frac{1}{\Omega}$

$S = k_B \ln(\Omega)$  et on retrouve la définition de Boltzmann.

Essayons de relier ces définitions entre elles : définition de thermodynamique classique, et définition de Boltzmann, par les résultats des chapitres précédents.

On avait trouvé pour l'énergie interne  $U = U(0) + \sum_i n_i \varepsilon_i$  avec l'énergie « de point zéro »  $U(0)$  constante.

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = \bar{E} \quad \text{et donc} \quad dU = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Le premier terme  $\sum_i n_i d\varepsilon_i$  permet de changer les valeurs des niveaux à populations constantes (typiquement en changeant la taille de la boîte de confinement pour un gaz parfait, par exemple revoir le résultat obtenu ci dessus  $\varepsilon_i = \frac{h^2}{8ml^2} i^2$ ), donc d'apporter de l'énergie sans modifier le désordre.

Par identification avec le premier principe cette quantité correspond à du travail ordonné  $\delta W = -PdV$  en présence de forces de pression uniquement

Le deuxième terme  $\sum_i \varepsilon_i dn_i$  permet de changer les populations à niveaux constants (changement d'énergie sans travail, donc uniquement thermique) correspondant à la quantité classique  $\delta Q = TdS$  dans le cas réversible.

$$\text{Finalement } dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\sum_i \varepsilon_i dn_i}{T} \quad \text{on pose } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{donc } dS = \sum_i k_B \beta \varepsilon_i dn_i$$

A partir de la définition de Boltzmann, par ailleurs

$$dS = d(k_B \ln W)$$

Rappelons nous que  $W = \frac{N!}{\prod_i n_i}$  comme démontré dans le chapitre précédent.

$$\ln(W) = \ln(N!) - \sum_i \ln n_i!$$

d'après la formule de Stirling pour le logarithme :

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N \text{ et } \ln(n_i!) = n_i \ln(n_i) - n_i$$

On a alors

$$S = k_B \ln W = k_B (\ln N! - \sum_i \ln n_i!) \approx k_B (N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i)$$

donc puisque  $N = \sum_i n_i = \text{fixe}$

$$S = k_B \ln(W) = k_B (N \ln(N) - \sum_i n_i \ln(n_i))$$

et comme  $\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$

comme établi précédemment, donc

$$dS = k_B d(\ln W) = k_B \sum_i \left( \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} dn_i \right) = \sum_i -k_B (\alpha - \beta \varepsilon_i) dn_i \text{ avec } N = \sum_i n_i = \text{fixe et } E =$$

$$\sum_i \varepsilon_i n_i = \text{fixe}$$

$$\text{on a bien: } dS = \sum_i k_B \beta \varepsilon_i dn_i$$

Si nous reprenons la définition de l'entropie d'information

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

$$\text{comme } P_i = \frac{n_i}{N}$$

or  $N = \sum_i n_i \implies S = k_B N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$  on retrouve encore une fois le résultat donc les définitions sont cohérentes.

D'autre part nous avons démontré que

$$P_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{q} \text{ donc } S = -k_B N \sum_i \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{q} (-\beta \varepsilon_i - \ln q)$$

$$S = k_B N \ln q + N \beta k_B \sum_i \varepsilon_i P_i \text{ avec } P_i = \frac{n_i}{N} \text{ et } \sum_i n_i \varepsilon_i = U - U(0) = \bar{E}$$

$$\text{soit } S = k_B N \ln q + \beta k_B \bar{E}$$

ou encore

$$S = k_B N \ln q + \beta k_B (U - U(0)) \text{ avec } U - U(0) = -\frac{N}{q} \left( \frac{dq}{d\beta} \right)$$

Remarquons que les quantités thermodynamiques  $S$  et  $U - U(0)$  peuvent être calculées à partir de la fonction de partition ; nous verrons que les autres quantités usuelles (pression, énergie libre...) pourront aussi être calculées à partir de cette même fonction.

Exemple: prenons le cas de l'oscillateur harmonique puis déterminons-en l'entropie

$$P_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q} \quad q = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}} \quad S = k_B N \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}}\right) + \beta k_B N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}} \quad \text{car}$$

$$U - U(0) = -\frac{N}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right) = N \frac{\partial \ln q}{\partial \beta}$$

$$S = -k_B N \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) + \beta k_B N \frac{\epsilon}{1 - e^{-\beta \epsilon}}$$

$$S = k_B N \left( \frac{\beta \epsilon}{1 - e^{-\beta \epsilon}} - \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) \right)$$

ce qui nous permet d'étudier la variation de l'entropie en fonction de la température.



## \*Ensemble Canonique\*

Le système appelé précédemment ensemble microcanonique (dont l'énergie est fixée à une petite variation près) ne nous permet pas facilement d'étudier les effets du nombre de particules sur les fonctions thermodynamiques. Cet ensemble correspond, en thermodynamique classique, à « l'univers ». Dans la plupart des cas usuels, il vaut mieux considérer un système bien plus petit, inclus dans le précédent, dont l'énergie totale n'est pas fixée mais la température l'est à une fluctuation près : un système thermostaté, inclus dans un grand thermostat isolé, dont l'énergie est fixée, et la taille suffisamment grande pour absorber les fluctuations de température du système. Cet ensemble, en physique statistique, est dit ensemble canonique.

Le coup de génie de **Gibbs** a ainsi été de considérer un ensemble imaginaire de systèmes micro-canoniques en interaction (d'où le nom d'« ensemble ») qui peuvent échanger entre eux par exemple de l'énergie (ici l'énergie de chaque système n'est pas fixée mais celle de l'ensemble l'est).

Soient  $N$  particules et  $\tilde{N}$  répliques formant un système micro-canonique, le poids d'une configuration est donné par la relation suivante:  $\omega = \frac{\tilde{N}!}{n_0!n_1!n_2!\dots!}$  avec  $n_i$  nombre de répliques qui ont une énergie  $i$ , comme vu dans le chapitre sur l'ensemble microcanonique.

La probabilité de trouver le système dans l'état  $i$  est de même  $P_i = \frac{n_i}{\tilde{N}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$  avec  $E_i$  l'énergie du système  $i$  et  $Q = \sum e^{-\beta E_i}$  fonction de partition canonique.

On suppose l'équipartition de l'énergie. En notant  $\bar{E} = \frac{\xi}{\tilde{N}}$  alors  $U = U(0) + \frac{\xi}{\tilde{N}}$

$$U = U(0) + \sum P_i E_i$$

$$U = U(0) + \sum E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$$

On admet que si on a  $N$  particules indépendantes on a:

$$\omega = W^N$$

$$S = k_B \ln \omega$$

$$S = k_B N \ln W$$

$$S = k_B \beta (U - U(0)) + N k_B \ln q$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q \text{ et là on admet à nouveau que } Q = q^N$$

Pour  $N$  particules on exprime l'énergie du système  $E_i$  telle que:

$$E_i = \varepsilon_i(1) + \varepsilon_i(2) + \dots + \varepsilon_i(\tilde{N}) \text{ avec } \varepsilon_i(\tilde{N}) \text{ l'énergie de la } \tilde{N}^{\text{ième}} \text{ réplique}$$

$$Q = \sum_i e^{-\beta(\varepsilon_i(1) + \varepsilon_i(2) + \dots + \varepsilon_i(\tilde{N}))}$$

$$Q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon(1)} \cdot e^{-\beta \varepsilon(2)} \dots e^{-\beta \varepsilon(\tilde{N})}$$

Comme chaque particule visite tous les états (ergodicité)

$$\implies Q = (\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}) \cdot (\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}) \dots (\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}) \implies Q = q^N$$

Dans le cadre de particules identiques mais obéissant à la mécanique classique nous verrons rigoureusement dans le chapitre sur les statistiques quantiques que  $Q = \frac{q^N}{N!}$

Exemple: prenons le gaz parfait à N particules

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} = \text{fonction de partition d'une particule} \quad Q = \frac{q^N}{N!}$$

*= fonction de partition pour N particules indiscernables*

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q$$

$$S = \frac{3}{2} k_B T N \cdot \frac{1}{T} + N k_B \ln q - k_B (N \ln N - N)$$

$$\implies S = \frac{3}{2} nR + nR \left( \ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln(nN_A + 1) \right)$$

si on pose  $\frac{3}{2} = \ln e^{\frac{3}{2}}$   $S = nR \ln \frac{e^{\frac{3}{2}} V}{\Lambda^3 n N_A}$

Gaz parfait  $\implies PV = nRT \implies S = nR \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} k_B T}{P \Lambda^3}$ : Formule de Sackur-Tetrode

Si on passe d'un volume  $V_1$  à un volume  $V_2$  à T constante, on a:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

On peut également résoudre le problème à l'aide du premier principe de la thermodynamique.

$$dU = dQ + dW = nC_V dT$$

$$dU = 0 \text{ car } T = \text{constante} \implies dQ = -dW$$

$$dQ = PdV$$

$$dQ = nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{Or } dQ = TdS$$

$$\implies dS = nR \frac{dV}{V} \implies S = nR \ln \frac{dV}{V}$$

On obtient également  $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

**\*Approche semi-classique\* (1880-1924)**

On définit l'espace des phases. Une particule est définie par deux coordonnées

$(q_i, \dot{q}_i)$ Lagrangien	soit	$(q_i, p_i)$ Hamiltonien
N particules	----->	6N Dimensions

La seule certitude étant que E est fixée

Exemple: Oscillateur harmonique à 1D

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \bar{E}$$

A partir de l'équation ci-dessus on déduit l'équation d'une ellipse à plusieurs degrés de liberté et chaotique.

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \text{ avec } a^2 = \frac{1}{2m\bar{E}} \text{ et } b^2 = \frac{1}{2\bar{E}}$$

Toute cellule d'aire dS va être parcourue en un temps fini

$$\bar{b} = \int dq_i \cdot dp_i \cdot b(q_i, p_i, t) \text{ on le transforme } \int F(q_i, p_i) \cdot b(q_i, p_i) dq_i dp_i$$

$$\bar{b} = \frac{1}{T} \int_0^T b(q_i(t), p_i(t)) dt \text{ avec } F \text{ le poids de } (q_i, p_i)$$

**Inégalité d'Heisenberg**  $dq_i \cdot dp_i \geq h$

En semi-classique on définit des cellules  $d\omega = h^3$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\Omega = \frac{dV}{h^3} \quad \text{avec} \quad V = \text{volume des espaces des phases} = \text{volume accessible}$$

(en 3D -----> 6 directions)

En micro-canonique l'énergie E est à dE près à quelle correspond dV.

Exemple: gaz parfait (mécanique quantique)

$$k^2 = \pi^2 \left( \frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)$$

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

Nombre de triplets fournissant une *énergie*  $\leq E$  et  $n_1, n_2, n_3 \geq 0$

1/8 de l'ellipsoïde

$$n_k = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi k^3}{3} \cdot \frac{l_1 \cdot l_2 \cdot l_3}{\pi^3} \text{ avec } V = l_1 \cdot l_2 \cdot l_3$$

$$n_k = \frac{V}{6\pi^2}$$

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad k = \left( \frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{dn}{dk} \cdot \frac{dk}{dE}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{V}{6\pi^2} \cdot 3k^2 \cdot \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \cdot \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E}$$

$$\text{D'où } dn = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} dE$$

En semi-classique on s'intéresse au nombre de cellules entre E et E+dE

$$dn = \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

Si on a un gaz parfait, les particules sont libres et indépendantes, donc on a une sphère dans l'espace des phases.

$$dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z = dp^3 = p^2 \sin(\theta) dp d\theta d\varphi = 4\pi p^2 dp \text{ Car } \sin(\theta) d\theta d\varphi = 4\pi$$

$$\implies dn = \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p^2 dp$$

$$\text{or } E = \frac{p^2}{2m} \implies p = \sqrt{2mE} \implies dp = \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} dE$$

Donc:

$$dn = \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi \cdot 2mE \cdot \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} dE$$

$$dn = \frac{V}{h^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} dE \quad \text{avec } h = 2\pi\hbar$$

$$\implies dn = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^2} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} dE$$

Cette expression doit-être multipliée par  $(2S+1)$  pour tenir compte du spin.

### \*L'ensemble Grand canonique\*

Dans le Grand Canonique,  $\mu$  (potentiel chimique),  $V$  et  $T$  sont fixés.

$$V_1 + V_2 = V \text{ Volumeducanonique}$$

$$N = N_1 + N_2$$

Soit  $P_1$  la probabilité de trouver le Grand Canonique dans l'état considéré.

$$P_1 \propto e^{\frac{S}{k_B}}$$

$$S = S(E, N) \text{ à } V \text{ constant}$$

$$S = S_0 - E_c \frac{\partial S}{\partial E_c} - N_1 \frac{\partial S}{\partial N_1}$$

$$\text{or } dE = dQ + dW = dQ = TdS \text{ à } V \text{ constant et } N \text{ constant}$$

A V constant, S constante et N variable  $\implies dE = -\mu dN$

$$S = S_0 - \frac{E_c}{T} + \mu \frac{N_1}{T}$$

$$P_1 \propto e^{\frac{1}{k_B} (S_0 - \frac{E_c}{T} + \mu \frac{N_1}{T})}$$

On introduit la Grande fonction de partition:

$$\mathcal{E} = \sum e^{-\left(\frac{E-\mu N}{k_B T}\right)} \quad P = \frac{e^{-\left(\frac{E_i-\mu N_i}{k_B T}\right)}}{\mathcal{E}} \quad \text{avec} \quad \sum_i P_i = 1$$

$$\mathcal{E} = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\beta \mu N} \cdot \sum_{E, N \text{ fixé}} e^{-\beta E}$$

$$\mathcal{E} = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\beta \mu N} \cdot Q_N \quad \text{avec} \quad Q_N \text{ la fonction de partition}$$

$$\mathcal{E} = \sum_{N=0}^{+\infty} z^N \cdot Q_N \quad z = \text{fugacité de la molécule} = e^{\beta \mu}$$

Pour un gaz parfait  $z = 1$

Dans le chapitre sur l'entropie on a montré que :

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q$$

$$F = U - TS$$

$$F = -k_B T \ln Q$$

$$dF = dU - TdS$$

$$dF = dW + dQ - TdS \text{ or } dQ = TdS \implies dF = dW = -PdV$$

$$\text{Donc } P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T=\text{constant}}$$

Si on connaît P on peut déduire H et G à partir des équations suivantes:

$$H = U + PV \text{ et } G = F + PV$$

Si maintenant on pose:  $\Omega = -k_B T \cdot \ln \mathcal{E} \Omega = \text{Grand potentiel}$

Comment peut-on calculer le nombre de particules moyen?

$$\bar{N} = \sum N \cdot P(N) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{N e^{-\beta(E-\mu N)}}{\mathcal{E}}$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{\mathcal{E}} \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta(E-\mu N)}$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{E} \cdot \frac{1}{\mathcal{E}}$$

$$\bar{N} = k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{E}$$

$$\bar{N} = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$$

### \*Statistiques quantiques\*

#### Rappels importants

$$\sum_i n_i = N$$

$$E = \sum \varepsilon_{i\alpha} n_{\alpha}$$

$$W = \frac{N!}{\pi_{\alpha} n_{\alpha}!}$$

Il existe deux types de particules:

- les bosons (BOSE)
- les fermions (FERMI)

En mécanique quantique, on tient compte de la probabilité de présence entre  $x$  et  $x+dx$ .  
Soit  $\rho(x)dx = \text{la probabilité de présence}$

$$\rho = |\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x) \quad \text{avec } \Psi \text{ complexe et } \rho \text{ étant une réalité physique.}$$

$|\Psi\rangle$  Peut décrire plusieurs particules.

$$\text{Soit } |\Psi\rangle = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle \neq |\Psi(\vec{r}_1)\rangle \cdot |\Psi(\vec{r}_2)\rangle$$

Les deux particules peuvent-être soit:

- Différentes

(ex: un électron et un proton, ...) pas de problème on utilise la la théorie de Boltzmann.

- Identiques

(ex: 2 électrons)

Dans ce cas, il y a deux possibilités, soit les particules sont:

----> discernables

ex: boules de loto avec numéros, 2 électrons séparés avec un dossard

----> indiscernables

On introduit l'opérateur permutation  $P_{12}$  des deux électrons, sous l'effet duquel la densité de probabilité de présence ne doit pas changer si les particules sont indiscernables.

$$P_{12}\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Pour la fonction d'onde cela donne donc  $P_{12}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$  ou  $P_{12}|\Psi\rangle = +|\Psi\rangle$  et  $P_{12}P_{21} = 1$

Le signe « - » définit les fermions et « + » les bosons

### **Théorème spin-statique**

Il se trouve que le spin est quantifié. Soit il est entier, soit il est demi-entier (par quanta de  $\hbar$  ou  $\frac{1}{2}\hbar$ ).

Le spin entier correspondant aux bosons et le demi-entier aux fermions.

Comme médiateurs, nous avons:

-Spin « 0 »: ce sont des photons (ne transportent pas de rotation de façon intrinsèque).

-Spin « 1 »: médiateur des 2 forces nucléaires (force faible W et force forte Z)

-Spin « 2 »: graviton (médiateur de la gravitation).



Et comme particules, nous avons:

Spin « 1/2 »:

- les baryons (neutrons et protons)
- les leptons (électrons)

Il est à noter qu'on peut associer des particules qui vont à leur tour composer leurs spins ; ainsi, en associant des fermions (typiquement deux électrons dans le cas de la supraconductivité, ou un noyau ayant un certain nombre de hadrons associés à un certain nombre d'électrons périphériques comme dans le cas du rubidium) on peut obtenir un boson.

Exemple: pour 2 électrons

on considère  $|\Psi\rangle = \frac{1}{2} (|\Psi_1(\vec{r}_1)\rangle \cdot |\Psi_2(\vec{r}_2)\rangle - |\Psi_1(\vec{r}_2)\rangle \cdot |\Psi_2(\vec{r}_1)\rangle)$

Attention la fonction d'onde ainsi composée, sans pour autant forcément décrire exactement la réalité, n'est donc pas un produit de fonctions d'onde individuelles qui serait une approximation encore plus mauvaise ! Pour plus de détails, se référer aux chapitres concernant la méthode de Hartree-Fock et ses extensions dans le cours de physique/chimie quantique ou de modélisation microscopique de la matière.

Soit  $P_{12}$ : fonction de permutation

on a donc:  $P_{12}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$ .

Si on considère deux niveaux (2 électrons)

si  $|\Psi_1\rangle = |\Psi_2\rangle$   $|\Psi\rangle = 0$  Inacceptable!

C'est la règle de HUND, qui dit que deux électrons ne peuvent pas occuper la même configuration quantique (si on ne tient compte des spin +1/2 et -1/2), mais on peut en mettre deux au plus si on ne tient pas compte du spin.

On peut établir l'expression du poids  $W$  d'une conformation en tenant en plus compte de la dégénérescence éventuelle  $g_i$  d'un niveau (c'est à dire qu'on peut classer les niveaux par « numéro », mais regrouper les niveaux de même énergie sous la même étiquette ; dans le cas de l'atome d'hydrogène, en première approximation, le niveau  $n_i$  est dégénéré  $2n_i^2$  fois.

-Dans le cas des Boltzmannions (particules discernables)

l'expression du poids  $W$  s'écrit :  $W = \frac{\prod_i g_i^{n_i} N!}{\prod_i n_i!}$

-Dans le cas des Fermions l'expression du poids  $W$  s'écrit :  $W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$

-Dans le cas des Bosons l'expression du poids  $W$  s'écrit :  $W = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - n_i)!}$

Considérons l'exemple de deux particules à répartir sur deux configurations quantiques d'énergie 0 et  $\varepsilon$  non dégénérées.

. Dans le cas des Boltzmannions, toutes les possibilités sont autorisées, et il y a deux façons, les particules étant discernables, d'obtenir l'énergie  $\varepsilon$ , et une seule façon d'obtenir les énergies 0 et  $\varepsilon$ .

Dans le cas des Fermions, une seule possibilité est autorisée si on ne veut pas que deux particules soient sur le même niveau. Pour les Bosons, toutes les possibilités sont autorisées mais les particules étant indiscernables il n'y a qu'une seule façon d'obtenir l'énergie  $\varepsilon$ . Résumons les valeurs de la fonction de partition dans ces trois cas :

Deux boltzmannions

$$W = \frac{N!}{\pi \cdot n_\alpha!}$$

$$Q = 1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}$$

$$Q = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^2 = q^2$$

dans ce seul cas la  
factorisation est possible

Deux fermions

$$Q = e^{-\beta\varepsilon}$$

$$Q \neq (1 + e^{-\beta\varepsilon})^2$$

Deux bosons

$$Q = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}$$

$$\text{ici } Q \neq (1 + e^{-\beta\varepsilon})^2$$

Formule générale

Pour les Boltzmannions  $Q = \sum_{n_\alpha} \frac{N!}{\pi_\alpha \cdot n_\alpha!} \cdot e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha}$

$$Q = [\sum_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha}]^N \text{ comme déjà vu et constaté sur l'exemple.}$$

Pour les Fermions ou les Bosons nous suffit de passer au grand canonique

$$\mathcal{E} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N$$

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n_\alpha} e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha} \text{ avec } N = \sum_\alpha n_\alpha$$

$$\mathcal{E} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_\alpha} \pi_\alpha (ze^{-\beta \varepsilon_\alpha})^{n_\alpha}$$

$$\mathcal{E} = \pi_\alpha \sum_{N_\alpha=0}^{\infty} (ze^{-\beta \varepsilon_\alpha})^{n_\alpha}$$

Dans le cas des bosons

$n_\alpha$  va de 0 à l'infini puisque toutes les conformations quantiques sont autorisées.

$\mathcal{E} = \pi_\alpha \cdot \frac{1}{1 - ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}}$  car on reconnaît la somme d'une progression géométrique.

Le nombre moyen de particules vaut  $N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln(\mathcal{E})$

$$\implies N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln\left(\pi_\alpha \cdot \frac{1}{1 - ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}}\right) \implies N = -z \frac{\partial}{\partial z} \sum n_\alpha \ln(1 - ze^{-\beta \varepsilon_\alpha})$$

$$\text{D'où } N = \sum_\alpha \left( \frac{ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}}{1 - ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}} \right)$$

### Dans le cas des fermions

$n_\alpha$  ne peut valoir que 0 ou 1 donc la fonction de partition s'écrit sous la forme :  $\mathcal{E} = \pi_\alpha \cdot (1 + ze^{-\beta \varepsilon_\alpha})$

Par conséquent le nombre moyen de particules est :  $N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln(\pi_\alpha \cdot (1 + ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}))$

$$\implies N = z \frac{\partial}{\partial z} \sum n_\alpha \ln(1 + ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}) \text{ d'où } N = \sum_\alpha \left( \frac{ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}}{1 + ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}} \right)$$

Le nombre moyen de particules sur un niveau est donné par :  $\bar{n}_\alpha = \frac{1}{\mathcal{E}} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum n_\alpha n_\alpha e^{-\beta n_\alpha \varepsilon_\alpha}$

$$\implies \bar{n}_\alpha = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_\alpha} \ln \mathcal{E}$$

Dans le cas des fermions on a  $\bar{n}_\alpha = \frac{ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}}{1 + ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}}$  et dans le cas des bosons on a  $\bar{n}_\alpha = \frac{ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}}{1 - ze^{-\beta \varepsilon_\alpha}}$ . En factorisant on obtient le facteur quantique :  $f(\varepsilon_\alpha) = \frac{1}{1 \pm \frac{1}{z} e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}} \implies f(\varepsilon_\alpha) = \frac{1}{1 \pm e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}}$

« + » dans le cas des fermions et « - » dans celui des bosons

\*Dans le cas des bosons on parle de la distribution de Bose-Einstein (1924)

\*Dans le cas des fermions on parle de la distribution de Fermi-Dirac (1927)

si  $1 \ll e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}$  alors le facteur quantique  $f(\varepsilon_\alpha) \approx e^{\beta \mu} e^{-\beta \varepsilon_\alpha}$   
donc on retrouve la distribution de Boltzmann dans les deux cas.

Dans le cas de la distribution de Fermi-Dirac le facteur quantique peut également s'écrire sous la forme  $f(\varepsilon_\alpha) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_\alpha - E_F)}}$  avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $E_F$  appelé « Energie de Fermi », identifié au potentiel chimique, et correspondant à l'énergie du dernier électron « empilé » à température nulle.

- Représentation de la variation du facteur quantique en fonction de  $\varepsilon_\alpha$ :

Dans le cas où les particules sont des bosons le facteur quantique s'écrit sous la forme :  $f(\epsilon_\alpha) = \frac{1}{1 - e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}}$

Pour les fermions, si la température est nulle  $T \rightarrow 0$  alors  $\beta \rightarrow \infty$  donc: si  $\epsilon_\alpha < \epsilon_F$ :  $f(\epsilon_\alpha) \rightarrow 1$

$$\epsilon_\alpha > \epsilon_F: f(\epsilon_\alpha) \rightarrow 0$$

On a défini la fugacité de la molécule par  $z = e^{\beta\mu}$

si  $z \ll 1$  alors  $\frac{1}{z} \gg 1 \implies f(\epsilon_\alpha) \approx ze^{-\beta\epsilon_\alpha}$  On retrouve la distribution de Maxwell-Boltzmann

Le nombre moyen des particules s'écrit:  $N = \sum_\alpha n_\alpha = z \sum_\alpha e^{-\beta\epsilon_\alpha} = zq$

Pour le gaz parfait, la fonction de partition est:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \text{ avec } \Lambda = h \left( \frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ longueur d'onde de de Broglie comme déjà vu.}$$

$$\text{alors } N = \frac{zV}{\Lambda^3}$$

$$z = \frac{N\Lambda^3}{V} = n\Lambda^3 \text{ n: densité volumique de particules}$$

La condition  $z \ll 1$  donne  $n\Lambda^3 \ll 1$

On définit la température de dégénérescence par :  $n\Lambda^3 = 1$  avec  $\Lambda = h \left( \frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$

$$\implies nh^3 \left( \frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{3}{2}} = 1 \implies 2m\pi k_B T = (nh^3)^{\frac{2}{3}} \text{ d'où } T = \frac{h^2 n^{\frac{2}{3}}}{2m\pi k_B}$$

### Exemple

On considère le cas de l'hélium dont le paramètre de maille  $a = 4\Lambda$ . On trouve que la température vaut  $T \approx 3K$  et la longueur d'onde thermique  $\Lambda \approx 5\Lambda$

La grande fonction de partition  $\mathcal{E} = \sum_{N=0}^{+\infty} z^N \cdot Q_N$ ,  $z = \text{fugacité de la molécule} = e^{\beta\mu}$

$Q_N = \text{la fonction de partition de l'ensemble canonique}$

On suppose que  $N \approx N \implies \ln(\mathcal{E}) = \ln(Q_N) + N \ln(z)$

$\implies \ln(Q_N) = \ln(\mathcal{E}) - N \ln(z) = \pm \sum_\alpha \ln(1 \pm ze^{-\beta\epsilon_\alpha}) - N \beta\mu$   
tel que (+): dans le cas des fermions

(-): dans le cas des bosons

On suppose que  $z \ll 1$   $\ln(Q_N) = \pm \sum_{\alpha} (\pm z e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}) - N\beta\mu = \sum_{\alpha} (z e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}) - N\beta\mu$

Or  $q = \sum_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} \implies \ln(Q_N) = zq - N\beta\mu$

D'autre part :  $N = \sum_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{\alpha} z e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} = zq \implies \ln(Q_N) = N - N \ln N + N \ln q$   
 $\implies \ln(Q_N) = N - N\beta\mu$  or  $z = e^{\beta\mu} \rightarrow \beta\mu = \ln(z)$  et  $z = \frac{N}{q}$

d'où  $\ln(Q_N) = N - N \ln(N) + N \ln(q) = \ln(N!) + \ln(q^N)$  et donc  $Q_N = \frac{q^N}{N!}$

$Q_N$ : diminue du fait que les particules sont indiscernables

On poursuit le développement:

$$\ln(\mathcal{E}) = \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l+1} \frac{z^l}{l} \sum_{\alpha} e^{-\beta l \epsilon_{\alpha}}$$

-Dans ce cas (+) pour les bosons

-Et (-) pour les fermions

Dans le cas du gaz parfait  $\sum_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} = \frac{V}{\lambda^3}$

\*Calcul du nombre moyen de particules.

$$N = z \frac{\partial \ln(\mathcal{E})}{\partial z}$$

Pour le gaz parfait:  $n = \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l+1} \frac{z^l}{l}$  et  $\ln(\mathcal{E}) = \frac{PV}{k_B T}$  (1)

A l'ordre 1

$n = \frac{z}{\lambda^3}$   $\ln(\mathcal{E}) = zq = \frac{zV}{\lambda^3}$  or  $z = n\lambda^3 \implies \ln(\mathcal{E}) = nV$  (2)

(1) et (2) donnent que  $\frac{PV}{k_B T} = nV$  alors  $P = nk_B T$   $P = N_A N k_B \frac{T}{V} = \frac{NRT}{V}$

n: nombre de molécules par unité de volume

N: nombre de moles par unité de volume

Donc  $PV = nRT$  à l'ordre 1, on retrouve la relation de thermodynamique.

A l'ordre 2

$n = \frac{1}{\lambda^3} (z \pm \frac{z^2}{2}) V \implies nV = zq = \frac{zV}{\lambda^3} = \frac{PV}{k_B T}$  d'où  $z = \frac{\lambda^3 P}{k_B T}$

$$\text{Donc } \frac{PV}{k_B T} = \frac{1}{\Lambda^3} \left( \frac{\Lambda^3 P}{k_B T} \pm \frac{\Lambda^6 P^2}{k_B^2 T^2 \frac{5}{2}} \right) = n \pm \frac{n^2 \Lambda^3}{\frac{5}{2}} \implies \frac{PV}{n k_B T} = 1 \pm \frac{n \Lambda^3}{\frac{5}{2}}$$

(+) pour les fermions et (-) pour les bosons.

Quand les particules sont quantiques alors il y a correction de pression.

Pour un système dégénéré, il faut tenir compte de la densité d'état :  $g(\epsilon)$

Le nombre de particules  $N = \int_0^\infty g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$

Pour un gaz parfait, la densité d'état est donnée par  $g(\epsilon) = \frac{(2s+1)}{h^3} \cdot 2\pi V \sqrt{\epsilon} (2m)^{\frac{3}{2}}$

Avec  $s = \text{spin}$  et  $h^3 = \text{la taille de la cellule de l'espace de phase}$

Généralisation de l'expression de  $g(\epsilon)$

$$g(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)+b}}$$

$b=0$  : Maxwell Boltzmann

$b=1$  : Fermi - Dirac

$b=-1$  : Bose- Einstein

$$\text{Pour les électrons } N = \int_0^{\epsilon_F} \left( \frac{2V}{h^3} \sqrt{\epsilon} 2\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \right) d\epsilon = \frac{8\pi}{3h^3} V (2m\epsilon_F)^{\frac{3}{2}}$$

alors  $\epsilon_F = \frac{1}{2m} \left( \frac{3Nh^3}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = c\rho^{\frac{2}{3}}$  avec  $\rho = \frac{N}{V}$  la densité du système. On constate que l'énergie de Fermi est une fonction de la densité électronique ; la théorie dite de la « fonctionnelle de la densité », très utilisée aujourd'hui en physique et chimie quantique, procède d'une généralisation de ce type de remarque dans le cas des gaz de fermions réels.

Revenons au cas des bosons ; le nombre total de particules peut être divisé en :

$$N = N_0 + N'$$

$N_0$ : nombre de particules dans le condensat de Bose-Einstein

$$N' = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \cdot d\varepsilon N' = \int_0^\infty \left( \frac{2\pi V \varepsilon^{\frac{1}{2}} (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 (e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1)} \right) d\varepsilon \text{ dans le cas du gaz parfait}$$

on pose  $\varepsilon = \frac{x}{\beta} \implies d\varepsilon = \frac{dx}{\beta} = k_B T dx$  alors  $N' = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \left( \frac{x^{\frac{1}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{e^{(x-\beta\mu)} - 1} \right) dx$

$$\text{donc } N' = \frac{2V}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \left( \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{(x-\beta\mu)} - 1} \right) dx$$

On définit une nouvelle fonctionnelle que  $F_{\frac{3}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left( \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{(x+\alpha)} - 1} \right) dx$  avec  $\alpha = -\beta\mu$

$\implies$

$$D'où  $N' \leq V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2,612$$$

$N'$  est proportionnel à  $T^{\frac{3}{2}}$

En dessous de la température critique  $T_c$ ,  $N_0$  va commencer à augmenter pour satisfaire  $N = N_0 + N'$

$$\frac{N'}{V} = 2,612 \left( \frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

### Cas de l'hélium

$$\text{si } \rho = 0,15 \text{ g/cm}^3 \quad T_c = 3,24 \text{ K}$$

En pratique on mesure  $T_c$  et on trouve que  $T_c = 2,19 \text{ K}$  donc cette théorie approximative (hypothèse du gaz parfait) donne un résultat tout de même satisfaisant.

### Calcul de l'énergie interne U

$$U = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$U = \int_0^\infty \frac{2\pi V}{h^3} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

On pose  $\varepsilon = \frac{x}{\beta} \implies d\varepsilon = \frac{dx}{\beta}$  d'où l'énergie interne

$$\text{tel que } F_{\frac{5}{2}}(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left( \frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{(\alpha+x)} - 1} \right) dx$$

$$\text{or } F_{\frac{5}{2}}(\alpha) \leq F_{\frac{5}{2}}(0)$$

D'autre part  $F_{\frac{5}{2}}(0) \approx 1,341 \implies U \leq \left( \frac{3k_B T V (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{2h^3} \right) 1,341$

Calcul de la capacité calorifique

$$C_V = \left( \frac{\partial U_{max}}{\partial V} \right)_V$$

L'énergie maximale est donnée par  $C_V = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \cdot 1,341$

Or  $T_C^{\frac{3}{2}} \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} 2,612 = \frac{N}{V} \implies C_V = \frac{15}{4} \cdot \frac{1,341}{2,612} k_B N T_C^{\frac{3}{2}} T_C^{-\frac{3}{2}} = \frac{15}{4} \cdot \frac{1,341}{2,612} R n \left( \frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}}$

Donc  $C_V = 1,93 R n \left( \frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}}$

-La capacité calorifique pour les métaux est : Loi de Dulong et Petit

-Représentation de la courbe du variation de  $\frac{C_V}{nR}$  en fonction de  $\frac{T}{T_C}$

Dans ce cas on a transition de phase du deuxième ordre

\_\_\_\_\_



## \*Bilan sur l'exemple des gaz parfaits et des gaz réels\*

### Approximation de Born-Oppenheimer

Par ordre de précision croissant dans l'approximation :

-Les électrons étant au moins 1836 fois plus légers que les noyaux, on peut considérer les noyaux immobiles quand on étudie les molécules.

-On peut considérer que les électrons suivent les noyaux.

-Les électrons sont quantiques et les noyaux classiques.

-La fonction d'onde se factorise  $\Phi = \Phi_e \cdot \Phi_n$ .

avec  $\Phi_e$ : fonction d'onde des électrons et  $\Phi_n$ : fonction d'onde des noyaux

- Pour les positions données des noyaux, il faut résoudre les équations de Schrodinger  $H_e \Phi_e = \varepsilon_j^e \Phi_e$  (à noyaux fixes)

Finalement on peut dans cette approximation écrire de façon approchée l'énergie de la molécule sous la forme  $\varepsilon_j = \varepsilon_j^T + \varepsilon_j^R + \varepsilon_j^V + \varepsilon_j^e$

$R \rightarrow$  Rotation  $T \rightarrow$  Translation  $V \rightarrow$  Vibration  $e \rightarrow$  Electronique

La fonction de partition s'écrit:

$$q = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_j} = q^T \cdot q^R \cdot q^V \cdot q^e \text{ avec } q^T = \frac{V}{\Lambda^3} \text{ et } q^R = \sum_j (2j+1) e^{-\beta h c B j(j+1)}$$

Avec  $B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$  et  $I =$  moment d'inertie. On trouve que  $B = 10,591 \text{ cm}^{-1}$  pour HCl.

On somme sur les premiers niveaux (3 à 4) et on trouve  $q^R = 19,9$  à  $T = 300 \text{ K}$

$$q^R \approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-A j^2} dj \approx \frac{1}{hc\beta B}$$

On peut généraliser l'expression de  $q^R$  par  $q^R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{ABC}\right)^{\frac{1}{2}}$

Pour une molécule polyatomique: A, B, C sont des moments d'inertie.

et  $q^V = q^V(1)q^V(2)\dots\dots$  (une par mode).

Mais on peut également généraliser l'expression de  $q^V$  par  $q^V \approx (q^V)^{3N-6}$  avec N le nombre d'atomes.

L'énergie de vibration est  $E_V = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega = (v + \frac{1}{2})hc\tilde{\nu}$  la fonction de partition  $q^V$  s'écrit sous la forme  $q^V = \frac{1}{1 - e^{-\beta h c \tilde{\nu}}} \approx 1$

A haute température:  $q^V = \frac{1}{\beta h c \tilde{\nu}}$

On définit la fonction de partition électronique dans le cas du Fermi-Dirac par:  $q^E = g_E (1 - e^{-\beta \varepsilon})$   
 $g_E$ : dégénérescence des niveaux les plus bas

## La capacité calorifique

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = -k_B \beta^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} \text{ et } \varepsilon = \frac{-1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V$$

Représentation de la variation de la capacité calorifique en fonction de la température

### Remarque

- On parle de gaz réel lorsqu'il y a des interactions entre les particules.
- Le gaz parfait est idéal quand on se rapproche des faibles densités.

Du point de vue macroscopique:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \text{ tel que } \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \text{ sont des corrections.}$$

### Au premier ordre

$$P(V_m - b) = RT \text{ avec } b = \frac{B}{V_m}$$

### Au second ordre

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT: \text{ Équation de Van der waals } PV_m = RT + B$$

A haute température  $PV_m = RT$

Représentation de la variation du pression en fonction du volume :  $P = f(V)$

Pour un gaz parfait la fonction de partition s'écrit:  $Q = \frac{Z}{\Lambda^{3N}}$  avec  $Z = \frac{V^N}{N!}$  N=nombre d'atomes (3D).

Pour un gaz réel

$Z = \frac{1}{N!} \int (e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N)$  avec  $V_N = \text{énergie potentielle d'interaction des } N \text{ atomes}$  Mais

dans le cas du gaz parfait  $V_N = 0$  et l'énergie cinétique  $E_C = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} \right)$

Il est annoté que  $V_N$  dépend de toutes les coordonnées.

Pour les métaux, on a des électrons quasi-libres qui participent à la conductivité électrique et assurent la liaison chimique.

Pour les isolants, on peut décomposer  $V_N$  en plusieurs potentiels de 2,3,4 corps :

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_j(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \frac{1}{8} \sum_{i,j,k} V_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

$$\frac{1}{8} \sum_{i,j,k} V_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = \text{liaisons moléculaires}$$

Pour un système monoatomique, soit il est:

- ionique
- covalent
- gaz rare

Exemple des gaz rare (He); Ne; Ar ;Kr

Dans le cas des gaz rares,  $V_N$  s'écrit sous la forme:  $V_N = \sum_{i<j} V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$

et  $V_{ij}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-12} - \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-6} \right]$

### Gaz réel

Soit  $Z_2 = \frac{1}{2} \int e^{-\frac{V_2}{k_B T}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$

on introduit

$$B = -\frac{N_A}{2V} \int f d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \text{ et } f = e^{\frac{-V_2}{k_B T}} - 1$$

Si  $V_2 = 0$  on trouve le cas du gaz parfait

$V_2 = \text{potentiel à 2 corps}$  dépend seulement de  $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$

Le facteur  $B = -2\pi N_A \int_0^\infty f(r) r^2 dr$  et  $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$

On rappelle que la pression du gaz s'écrit sous la forme  $P = k_B T \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right)_T$

Or pour un gaz parfait la fonction de partition  $Q$  est:  $Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \implies P = \frac{k_B T N}{V}$

Pour un gaz réel, la fonction de partition est  $Q = \frac{Z}{\Lambda^{3N}} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} Z_2 \implies P = k_B T \left( \frac{N}{V} + \frac{\partial \ln(Z_2)}{\partial V} \right)$  donc

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + \frac{\partial \ln(Z_2)}{\partial V} = 1 + \frac{VB}{NV_m}$$

-Pour les gaz de sphères dures:  $V_2 \rightarrow \infty$  pour  $r < \sigma$

$$V_2 = 0 \text{ pour } r > \sigma$$

Représentation de la variation de  $V_2$  en fonction de  $r$

$$B = 2\pi N_A \int_0^\sigma r^2 dr = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 B = \text{Volume exclu}$$

En utilisant l'équation de Van Der Waals  $P(V_m - b) = RT$  on a:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} \implies PV_m - Pb = RT \implies \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT} = 1 + \frac{b}{RT} \cdot \frac{RT}{V_m}$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{V_m \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} \implies \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{V_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{V_m}\right)$$