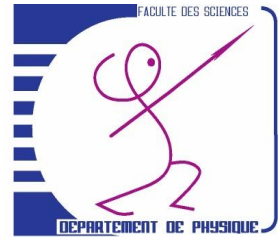




UNIVERSITÉ D'ANTANANARIVO
Domaine sciences et
TECHNOLOGIES
MENTION PHYSIQUE ET
APPLICATIONS



**COURS
DE
TERMODYNAMIQUE PHYSIQUE
STATISTIQUE**

Parcours : Mathématiques Semestre 4

Année Universitaire 2021 2022

COURS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

La thermodynamique est l'étude des systèmes matériels macroscopiques (formés d'un grand nombre de particules) . Son but est double :

- décrire les états d'équilibre des systèmes (température, pression , volume , énergie ,) ,
- prévoir le sens d'évolution des systèmes, donc les variations des grandeurs physiques, lorsque l'on modifie les conditions extérieures.

La thermodynamique "classique" a pu prévoir certaines propriétés globales de la matière, sans tenir compte de sa structure particulaire ; elle doit donc être complétée par l'étude de la thermodynamique "statistique", qui s'appuie essentiellement sur la description microscopique de la matière (formée de particules en mouvement perpétuel) et sur la mécanique statistique .

C'est ainsi que les états d'équilibre définis par la thermodynamique "classique" ne sont que des états d'équilibre statistiques : c'est seulement la valeur moyenne des grandeurs physiques qui garde une valeur constante, car les particules sont continuellement soumises à l'agitation thermique

I – MODÈLE CINÉTIQUE D'UN GAZ PARFAIT

Un gaz est formé de particules (atomes , molécules ou ions) en mouvement incessant , dont la vitesse croît avec la température du gaz .

1) Définition du gaz parfait

Un gaz ; composé de N particules de même masse m_0 , à la température T, est dit «parfait» si :

- les particules qui le composent sont ponctuelles (dimensions négligeables) ,
- les particules sont sans interaction (forces intermoléculaires négligeables) .

2) Distribution des vitesses. Vitesse quadratique

- Le nombre dN de particules du gaz dont la vitesse est comprise entre v et v + dv est, en proportion

relative : $\frac{dN}{N} = f(v) \cdot dv$

où f(v) est la fonction de distribution des vitesses moléculaires.

- Le carré de la vitesse quadratique moyenne u est défini comme la moyenne du carré des vitesses, soit

$$u^2 = \frac{1}{N} \cdot \int v^2 \cdot dN = \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) \cdot dv \Rightarrow u = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_0}}$$

où T est la température absolue (liée à la température Celsius θ par $T = \theta + 273,15$) et k est la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{SI}$).

3) Énergie et température du gaz parfait monoatomique

- L'énergie cinétique moyenne d'une particule est

$$e_c = m_0 \cdot u^2 = \frac{3 \cdot k \cdot T}{2} \quad (\text{pour 1 particule})$$

- L'énergie cinétique d'une mole (N_A molécules) de gaz parfait est donc :

$$E_C = N_A \cdot e_c = \frac{3 \cdot k \cdot N_A \cdot T}{2}$$

N_A est le nombre d'Avogadro = nombre de molécules dans 1 mole = $6,023 \cdot 10^{23}$.

On pose $R = k \cdot N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, il vient :

$$E_C = \frac{3 \cdot R \cdot T}{2} \quad (\text{pour 1 mole})$$

- L'énergie interne U du gaz parfait, qui se confond avec son énergie cinétique, ne dépend que de sa température absolue T ; si le gaz est monoatomique

$$U = E_C = \frac{m_0 \cdot u^2}{2} = \frac{3 \cdot k \cdot N \cdot T}{2} \quad (\text{pour } N \text{ particules})$$

4) Pression cinétique du gaz parfait

- La pression p en un point M d'un gaz parfait est la force par unité de surface $\frac{dF}{dS}$ exercée par les particules qui heurtent la paroi du manomètre placé en ce point M : dF est l'intensité de la force qui agit normalement sur la surface dS .
- Cette pression (dite cinétique), due à l'agitation thermique, est :

$$p = \frac{n \cdot m_0 \cdot u^2}{2} = n \cdot k \cdot T$$

n est la densité moléculaire (nombre de particules par unité de volume) du G.P. .

Remarque : La pression macroscopique du gaz parfait se confond avec sa pression cinétique.

II – DIFFUSION DE PARTICULES. LOIS DE FICK

Si la concentration des particules n'est pas homogène (n'a pas la même valeur en tout point du système), un transport de matière se produira dans le système dans un sens qui tend à uniformiser les concentrations . On aura ainsi un courant de diffusion de particules, régi par les lois de Fick.

1) Diffusion unidirectionnelle. Lois de Fick

a) Définition

On appelle densité de flux de molécules diffusantes suivant la direction Ox, à l'abscisse x, le nombre moyen de molécules qui traversent par unité de temps l'unité de surface du plan $x = \text{cte}$.

b) Première loi de Fick

La densité de flux de molécules, notée j_n est proportionnelle en chaque point au gradient de la concentration suivant la direction de diffusion : $j_n = -D \cdot \frac{\partial n}{\partial x}$ (D : coefficient de diffusion)

- Le signe $-$ indique que la diffusion s'effectue dans le sens des concentrations décroissantes.
- Le flux de molécules ou nombres de molécules qui diffusent par seconde à travers une surface (S)

d'aire S normale à Ox est donc : $S \cdot j_n = -S \cdot D \cdot \frac{\partial n}{\partial x}$

c) Deuxième loi de Fick : équation de diffusion

La conservation du nombre de particules, jointe à la 1ère loi de Fick, permet d'établir l'équation de diffusion d'un gaz, si D est supposé constant : $\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$

2) Libre parcours moyen L et coefficient de diffusion D

Si on attribue un diamètre d non nul aux molécules d'un gaz, on démontre que la distance parcourue par une molécule entre deux chocs successifs, ou libre parcours moyen, est : $L = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot s}$

n : concentration moléculaire du gaz ; $n = \frac{p}{k.T}$

S : section efficace ; $S = \pi.d^2$

On peut établir que le coefficient d'autodiffusion d'un gaz est proportionnel au libre parcours moyen L et à la vitesse moyenne u des molécules :

$$D = \frac{L.u}{3} \quad \text{avec} \quad u = \sqrt{\frac{8.R.T}{\pi.M}}$$

Ainsi D est proportionnel à $T^{3/2}$ et inversement proportionnel à la pression du gaz.

III – ETATS MICROSCOPIQUES ET MACROSCOPIQUES D'UNE ASSEMBLEE DE PARTICULES IDENTIQUES

1) Description du système

Dans une assemblée de N particules identiques, d'énergie totale U , chaque particule peut se trouver dans l'un des niveaux d'énergie permis u_1, u_2, u_3, \dots

L'état microscopique du système est décrit par la connaissance, à chaque instant, du niveau d'énergie de chaque particule, prise individuellement.

L'état macroscopique du système est défini par la connaissance, pour chaque niveau d'énergie u , du nombre n de particules possédant cette énergie, sans se soucier de quelle particule il s'agit. Cette description est donc moins détaillée que la première.

Il faudra tenir compte de deux conditions :

- la conservation du nombre de molécules $N = \sum_i n_i$ (1)
- la conservation de l'énergie totale $N = \sum_i n_i \cdot u_i$ (2)

2) Nombre d'états microscopiques

Par suite de l'agitation thermique perpétuelle, les particules passent sans cesse d'un niveau d'énergie à un autre et les états microscopiques possibles sont donc modifiés à chaque instant.

Déterminons le nombre d'états microscopiques possibles :

Il y a $N!$ permutations possibles de N particules de l'assemblée, mais pour ces $N!$ états microscopiques, les $n_1!$ états obtenus en permutant les n_1 particules ayant la même énergie u_1 sont identiques ; de même les $n_2!$ états obtenus en permutant les n_2 particules ayant la même énergie u_2 sont identiques,

Le nombre d'états microscopiques est donc :

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i!} = \frac{N!}{\prod n_i!}$$

Comme Ω est grand, on préfère écrire : $\text{Log } \Omega = \text{Log } N! - \sum_i \text{Log } n_i!$ (4)

$\text{Log } n! = n \cdot \text{Log } n - n \approx n \cdot \text{Log } n$ si n est grand (Formule de Stirling)

On peut donc caractériser l'agitation thermique par ce nombre Ω d'états microscopiques. Un postulat admet que tous ces états d'équilibre ont la même probabilité de se réaliser.

3) Exemple

Soit un système constitué par quatre particules A, B, C et D, d'énergie totale $10 \cdot u$, chaque particule ne pouvant occuper que les niveaux d'énergie $u, 2 \cdot u, 3 \cdot u, 4 \cdot u$.

En supposant d'abord les particules indiscernables, on obtient cinq états macroscopiques : M_1, M_2, M_3, M_4 et M_5 (qui obéissent aux relations (1) et (2) : $\sum_i n_i = 4$ et $\sum_i n_i \cdot u_i = 10 \cdot u$)

Energie	État M1	État M2	État M3	État M4	État M5
u	•		• •		•
$2 \cdot u$		• • •		• •	•
$3 \cdot u$	• • •			• •	•
$4 \cdot u$		•	• •		•

A l'état macroscopique M_1 (une particule d'énergie u et trois particules d'énergie $3.u$) correspondent 4 états microscopiques , car

$$\Omega_1 = \frac{4!}{1!.0!.3!.0!} = 4$$

A l'état macroscopique M_2 correspondent 4 états microscopiques, car

$$\Omega_2 = \frac{4!}{0!.3!.0!.1!} = 4$$

A l'état macroscopique M_3 correspondent 6 états microscopiques, car

$$\Omega_3 = \frac{4!}{2!.0!.0!.2!} = 6$$

A l'état macroscopique M_4 correspondent également 6 états microscopiques, car

$$\Omega_4 = \frac{4!}{0!.2!.2!.0!} = 6$$

Enfin , à l'état macroscopique M_5 correspondent 24 états microscopiques, car

$$\Omega_5 = \frac{4!}{1!.1!.1!.1!} = 24$$

Le nombre total d'états microscopiques (ou nombre de complexion) est donc :

$$\Omega = \sum_{i=1}^5 \Omega_i = 44$$

Représentons les états microscopiques correspondant aux états macroscopiques M1 , M2 et M3

	M1				M2				M3					
<i>u</i>	A	B	C	D					A	A	A	B	B	C
									B	C	D	C	D	D
<i>2.u</i>					A	B	A	A						
					B	C	C	B						
					C	D	D	D						
<i>3.u</i>	B	A	A	A					C	B	B	A	A	A
	C	C	B	B					D	D	C	D	C	B
	D	D	D	C										
<i>4.u</i>					D	A	B	C						

IV – RECHERCHE DE L'ETAT D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME ISOLE – FONCTION DE PARTITION

1) Loi de répartition

L'état d'équilibre thermique correspond à la distribution la plus probable , celle pour laquelle le nombre d'états microscopiques Ω est maximal (dans l'exemple précédent , cette condition était réalisée pour l'état M5), ce qui se traduit par la relation $d(\text{Log } \Omega) = 0$, pour toute variation des n_i

Donc les n_i degrés d'occupation de la distribution la plus probable doivent obéir à l'équilibre aux trois relations :

• Nombre de particules constant : $\sum_i n_i = N \Rightarrow \sum_i dn_i = 0$ (5)

• Énergie constante : $\sum_i n_i \cdot u_i = U \Rightarrow \sum_i u_i \cdot dn_i = 0$ (6)

• Ω maximal : $d(\text{Log } \Omega) = 0 \Rightarrow \sum_i \text{Log}(n_i \cdot dn_i) = 0$ (7)

d'après la relation (4) et la relation approchée $d(\text{Log } n!) = \text{Log } n \cdot dn$.

En multipliant la relation (5) par α et la relation (6) par β et en additionnant membre à membre les deux relations obtenues et la relation (7), on obtient :

$$(8) \sum (\alpha + \beta \cdot u_i + \text{Log } n_i) \cdot dn_i = 0$$

Cette relation doit être vraie quelles que soient les variations dn_i du degré d'occupation n_i du niveau énergétique ; on en déduit :

$$\alpha + \beta \cdot u_i + \text{Log } n_i = 0 \Rightarrow n_i = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot u_i} \quad (9)$$

$$\text{La relation (1) s'écrit alors : } N = \sum_i n_i = \sum_i e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot u_i} = e^{-\alpha} \cdot \sum_i e^{-\beta \cdot u_i} \quad (10)$$

En divisant membre à membre les relations (9) et (10), on obtient la loi de répartition à l'équilibre:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot u_i}}{\sum_i e^{-\beta \cdot u_i}}$$

c'est-à-dire la probabilité de trouver une particule dans l'état d'énergie.

Le dénominateur $Z = \sum_i e^{-\beta \cdot u_i}$ s'appelle *fonction de partition*, on en déduit :

$$n_i = \frac{N \cdot e^{-\beta \cdot u_i}}{Z}$$

Remarque : Ces résultats se généralisent au cas d'un système non isolé.

2) Entropie

L'entropie, mesure du désordre, est donc une fonction croissante du nombre d'états microscopiques Ω qui correspond à un état macroscopique donné $S = f(\Omega)$.

Si le système est formé de deux parties indépendantes A et B, le nombre d'états microscopiques de l'ensemble sera :

$$\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B \quad (11)$$

L'entropie (fonction additive) sera :

$$S = S_A + S_B \quad \Rightarrow \quad f(\Omega) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B) \quad (12)$$

Les relations (11) et (12) admettent la solution :

$$S = k \cdot \text{Log } \Omega \quad (13)$$

k est la constante de Boltzmann .

3) Détermination du paramètre β

On fera appel aux deux principes de la thermodynamique "classique" pour déterminer β . Au cours d'une transformation élémentaire, la différentielle de l'énergie interne d'un système est, d'après le premier principe :

$$dU = \delta W + \delta Q = \sum_i n_i \cdot du_i + \sum_i u_i \cdot dn_i$$

Par identification , on obtient : $\delta W = \sum_i n_i \cdot du_i$

(ce terme correspond à un changement du_i de niveau d'énergie , sans modifier la population , donc

à un travail mécanique) et $\delta Q = \sum_i u_i \cdot dn_i$

(ce terme correspond à une variation dn_i de population d'un niveau d'énergie donné , donc à un transfert de chaleur).

D'après le 2^e principe , la différentielle de l'entropie est : $S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\sum_i u_i \cdot dn_i}{T}$ (14)

Or , d'après la relation (13) , on a : $S = k \cdot \text{Log } \Omega \Rightarrow dS = k \cdot d(\text{Log } \Omega)$

Comme , $\text{Log } \Omega = \text{Log } N! - \sum_i \text{Log } n_i! \Rightarrow d(\text{Log } \Omega) = -d(\sum_i n_i \cdot \text{Log } n_i - n_i)$

puisque $N = \text{cte}$

Si x est grand $\Rightarrow \text{Log } x! = x \cdot \text{Log } x - x \approx x \cdot \text{Log } x$ (Formule de Stirling)

$d(\text{Log } \Omega) = d(N \cdot \text{Log } N - N - (\sum_i n_i \cdot \text{Log } n_i - n_i)) = -d(\sum_i n_i \cdot \text{Log } n_i)$

$d(\text{Log } \Omega) = - \sum_i (n_i \cdot \text{Log } n_i + \underbrace{n_i d(\text{Log } n_i)}_{\sum_i dn_i = 0}) = - \sum_i n_i \cdot \text{Log } n_i \cdot dn_i$

(8) $\Rightarrow \sum_i (\alpha + \beta \cdot u_i + \text{Log } n_i) \cdot dn_i = 0 \Rightarrow - \sum_i (\text{Log } n_i \cdot dn_i) = \sum_i (\alpha + \beta \cdot u_i) \cdot dn_i \Rightarrow$

$$d(\text{Log } \Omega) = \sum_i \alpha \cdot dn_i + \sum_i \beta \cdot u_i \cdot dn_i = \sum_i \beta \cdot u_i \cdot dn_i \Rightarrow dS = k \cdot d(\text{Log } \Omega) \Rightarrow$$

$$dS = k \cdot d(\text{Log } \Omega) = k \cdot \beta \cdot \sum_i u_i \cdot dn_i \quad (15)$$

$$(14) \text{ et } (15) \Rightarrow \beta = \frac{1}{k \cdot T}$$

Cette importante relation fait le lien entre la thermodynamique classique et la thermodynamique statistique et permet de définir la température T .

4) Expression des fonctions d'état

La loi de partition s'écrit : $\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot u_i}}{\sum_i e^{-\beta \cdot u_i}}$ avec $Z = \sum_i e^{-\beta \cdot u_i}$: *fonction de partition* ,

(c'est la probabilité de trouver une particule dans l'état d'énergie U_i)

- *L'énergie interne* est donc :

$$\frac{dZ}{dT} = \frac{\sum_i u_i e^{-\beta \cdot u_i}}{k \cdot T^2} \Rightarrow U = N \cdot k \cdot T^2 \cdot \frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial T} \quad (16)$$

- *L'entropie* est : $S = k \cdot \text{Log } \Omega$

$$(4) \Rightarrow S = k \cdot (N \cdot \text{Log } N - \sum_i n_i \cdot \text{Log } n_i) \text{ avec } n_i = \frac{N \cdot e^{-\beta \cdot u_i}}{\sum_i e^{-\beta \cdot u_i}} = \frac{N \cdot e^{-\beta \cdot u_i}}{Z} \Rightarrow$$

$$(4) \Rightarrow \text{Log } \Omega = \text{Log } N! - \sum_i \text{Log } n_i! = N \cdot \text{Log } N - N - (\sum_i n_i \cdot \text{Log } n_i - n_i) \Rightarrow$$

$\text{Log } \Omega \approx N \cdot \text{Log } N - \sum_i n_i \cdot \text{Log } n_i$ puisque N et n_i sont grands.

Avec $n_i = \frac{N \cdot e^{-\beta \cdot u_i}}{Z} \Rightarrow \text{Log } \Omega \approx N \cdot \text{Log } N - \sum_i n_i \cdot (\text{Log } N - \text{Log } Z - \frac{u_i}{k \cdot T})$

$$\text{Log } \Omega \approx \underbrace{N \cdot \text{Log } N - \text{Log } N \sum_i n_i}_{=0} + \underbrace{\text{Log } Z \cdot \sum_i n_i}_{=N} + \frac{1}{kT} \cdot \sum_i n_i \cdot u_i = N \cdot \text{Log } Z + \frac{U}{kT}$$

$$S = k \cdot \text{Log } \Omega = k \cdot N \cdot \text{Log } Z + \frac{U}{T} \quad (17) \quad \text{et avec (16)} \Rightarrow S = N \cdot k \cdot \left[\text{Log } Z + T \cdot \frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial T} \right]$$

• *L'énergie libre* $F = U - T \cdot S$ est :

$$F = U - T \cdot S = N \cdot k \cdot T^2 \cdot \frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial T} - T \cdot k \cdot N \cdot \left[\text{Log } Z + T \cdot \frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial T} \right]$$

$$F = -k \cdot N \cdot T \cdot \text{Log } Z$$

• *La pression*

Si le système ne reçoit du travail que de la part des forces de pression, on a déjà établi, en thermodynamique "classique", la relation :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = N \cdot k \cdot T \cdot \left(\frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial V} \right)_T$$

Remarque : Dans le cas d'un gaz parfait, on trouve $\left(\frac{\partial(\text{Log } Z)}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V} \Rightarrow P = \frac{N \cdot k \cdot T}{V}$

Donc, on retrouve l'équation d'état relative à une mole de gaz parfait $p \cdot V = R \cdot T$, en posant

$k = \frac{R}{N_A}$, N_A étant le nombre d'Avogadro.

Une mole de gaz renferme $N = N_A$ molécules.

On comprend donc l'importance de la fonction de partition Z en thermodynamique, pour la détermination des paramètres d'état.

V – DISTRIBUTION DE BOLTZMANN

Les hypothèses faites dans ce paragraphe permettent de déduire la distribution de Boltzmann, c'est-à-dire la probabilité pour qu'un système, dans un état S d'énergie E_s , interagissant avec le milieu extérieur, à la température T , soit en équilibre thermodynamique avec ce dernier.

1) Distribution canonique

Considérons un système (S), macroscopique ou microscopique, en relation avec un autre système, le milieu extérieur (S_{ext}), beaucoup plus grand que lui. Supposons que l'énergie E_0 de l'ensemble (S_0) puisse se mettre sous la forme de la somme des énergies E_s et E_{ext} de chaque partie (Fig. 15.10).

$$E_0 = E_s + E_{ext}$$

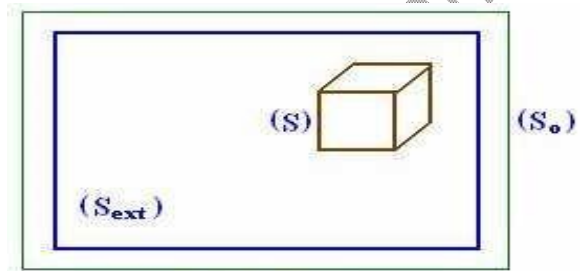


Fig.15.10

Cherchons la probabilité $P(E_s)$ pour que le système (S) soit dans un état d'énergie E_s .

L'ensemble étant un système isolé d'énergie E_0 , la probabilité $P(E_s)$ est proportionnelle au nombre d'états microscopiques de (S_{ext}) compatibles avec la valeur E_s de l'énergie de (S):

$$P(E_s) = \text{Cte} \cdot \Omega_{ext} \quad \text{avec} \quad E_s = E_0 - E_{ext}$$

En prenant le logarithme et en introduisant l'entropie $S_{ext} = k \cdot \text{Log} \Omega_{ext}$ de (S_{ext}), on obtient

$$\text{Log}[P(E_s)] = \text{Log}(\text{Cte}) + \text{Log}(\Omega_{ext}) = \text{Log}(\text{Cte}) + \frac{S_{ext}}{k}$$

Puisque $E_s \ll E_0$, il vient, en développant E_{ext} , qui est une fonction de $E_{ext} = E_0 - E_s$, dans le voisinage de E_0 :

$$\text{Log}[P(E_s)] = \text{Log}(\text{Cte}) + \text{Log} \frac{S_{ext}(E_0)}{k} - \frac{1}{k} \cdot \left(\frac{\partial S_{ext}}{\partial E_{ext}} \right)_0 \cdot E_s$$

Or, d'après la définition de la température T du thermostat, on a $\left(\frac{\partial S_{ext}}{\partial E_{ext}} \right)_0 = \frac{1}{T}$

Par conséquent, en posant $\text{Log } C = \text{Log}(Cte) + \frac{S_{\text{ext}}(E_0)}{k}$ et en introduisant $\beta = \frac{1}{k.T}$, on

obtient ; $\text{Log}[P(E_s)] = \text{Log } C - \beta.E_s \Rightarrow \mathbf{P(E_s) = Cte.e^{(-\beta.E_s)}}$

La constante s'obtient en sommant sur tous les états :

$$\sum_s P_s = Cte. \sum_s \exp(-\beta. E_s) = 1 \Rightarrow \frac{1}{Cte} = Z = \sum_s \exp(-\beta. E_s) \Rightarrow$$

La probabilité de trouver un système, microscopique ou macroscopique, en équilibre avec un thermostat qui maintient sa température T, dans un état d'énergie E_s , est de la forme :

$$P_s = \frac{\exp(-\beta.E_s)}{\sum_s \exp(-\beta.E_s)} = \frac{\exp(-\beta.E_s)}{Z}$$

Remarque :

La sommation concerne les états et non les énergies. Si l'on désigne par g_i le nombre d'états de même énergie E_i , appelé dégénérescence du niveau d'énergie, *la fonction de partition* Z a pour expression :

$$Z = \sum_s \exp(-\beta. E_s) = \sum_s g_i \exp(-\beta. E_s)$$

Remarque :

Si le système (S) est constitué de deux sous – systèmes (S1) et (S2) en contact thermique, de telle sorte que $E_s = E_{s1} + E_{s2}$, la fonction de partition Z se met sous la forme du produit des fonctions de partition Z1 et Z2 des deux sous – systèmes. En effet :

$$Z = \sum_{s_1, s_2} \exp[-\beta(E_{s_1}, E_{s_2})] = \sum_{s_1} \exp(-\beta. E_{s_1}) = \sum_{s_2} g_i \exp(-\beta. E_{s_2}) = Z_1. Z_2$$

2) Énergie interne U, entropie S et énergie libre F

a) Expression de U

L'énergie interne, qui s'identifie ici à l'énergie totale, est la valeur moyenne de l'énergie d'un état sur l'ensemble de tous les états s :

$$U = \sum_s P_s \cdot E_s$$

En dérivant partiellement Z par rapport à β , les autres variables étant maintenues constantes, on fait apparaître U

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_s \exp(-\beta \cdot E_s) \cdot (-E_s) = -Z \cdot \sum_s P_s \cdot E_s = -Z \cdot U \Rightarrow U = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial \beta} \Rightarrow$$

$$U = -\frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta} = k \cdot T^2 \cdot \frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial \beta} \text{ puisque } \frac{\partial \beta}{\beta} + \frac{\partial T}{T} = 0$$

b) Expression de S

Comme, $S = -k \cdot \sum_s P_s \cdot \text{Log} P_s$ avec $P_s = \frac{\exp(-\beta \cdot E_s)}{Z}$ et $Z = \sum_s \exp(-\beta \cdot E_s) \Rightarrow$

$$S = -\frac{k}{Z} \cdot \sum_s \exp(-\beta \cdot E_s) \cdot (-\beta \cdot E_s - \text{Log} Z) = k \cdot \beta \cdot U + k \cdot \text{Log} Z = k \cdot \left(\text{Log} Z - \beta \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \Rightarrow$$

$$S = k \cdot \left(\text{Log} Z - \beta \cdot \frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial \beta} \right) = k \cdot \left(\text{Log} Z + T \cdot \frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial T} \right) \Rightarrow$$

$$S = k \cdot \left(\frac{\partial(T \text{Log} T)}{\partial T} \right)$$

c) Expression de F

$$\text{comme } F = U - T \cdot S \Rightarrow F = k \cdot \frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial \beta} = -k \cdot T \cdot \left(\text{Log} Z - \beta \cdot \frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial \beta} \right) \Rightarrow$$

$$F = -\frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial \beta} - \frac{1}{\beta} \text{Log} Z + \frac{\partial(\text{Log} Z)}{\partial \beta} = -\frac{1}{\beta} \text{Log} Z \Rightarrow$$

$$F = -k \cdot T \cdot \text{Log} Z$$

Remarque :

On peut déduire aisément de ce qui précède les expressions de la *pression* p et de l'*enthalpie libre* G

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k.T. \left(\frac{\partial(\text{Log}Z)}{\partial V} \right)_T \Rightarrow$$

$$G = F + p.V = -k.T.\text{Log}Z + k.T. \left(\frac{\partial(\text{Log}Z)}{\partial V} \right)_T \Rightarrow$$

$$G = k.T. \left[V. \left(\frac{\partial(\text{Log}Z)}{\partial V} \right)_T - \text{Log}Z \right]$$

Thermodynamique Physique Statistique Maths S4