

## plan du cours de thermodynamique statistique

### introduction à la thermodynamique statistique

#### I. SYSTÈMES À SPECTRE DISCRET D'ÉNERGIE :

##### 1. Expression de la loi de Boltzmann :

La probabilité  $p_i$  pour une particule  $i$  d'être dans un état d'énergie  $E_i$  est :

$$p_i = \frac{1}{z} \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

où :  $z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$  est un facteur de normalisation appelé fonction de partition du système

##### 2. Énergie moyenne d'une particule :

notation-définition :  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  est la température inverse du système

les résultats du paragraphe précédent peuvent alors se réécrire :

$$p_i = \frac{1}{z} \sum_i \exp(-\beta E_i) ; z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

définition : la valeur moyenne  $\bar{\varepsilon}$  de l'énergie d'une particule est l'espérance de la variable aléatoire : énergie :

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i p_i E_i = \sum_i p_i E_i = \sum_i \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) E_i = \sum_i \frac{1}{z} \exp(-\beta E_i) E_i$$

théorème : 
$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta} = +k_B T^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T}$$

##### 3. Ecart quadratique énergétique pour une particule

définition : l'écart quadratique énergétique  $\Delta\varepsilon$  pour une particule est :

$$\Delta\varepsilon = \sqrt{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \sqrt{\sum_i p_i (E_i - \bar{E})^2}$$

théorème :  $(\Delta\varepsilon)^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2 \ln z}{\partial \beta^2}$

4. Système contenant un grand nombre de particules discernables indépendantes ; limite thermodynamique :

principe : si les N particules du système sont indépendantes, alors la fonction de partition du système est :  $Z_{\text{total}} = \prod_i z_i$

où  $z_i = \sum_j \exp(-\beta E_j(k_i))$  est la fonction de partition de la particule i

remarque : dans le cas où les particules ne sont pas discernables, on a :

$$Z_{\text{total}} = \frac{1}{N!} \prod_i z_i$$

définition : l'écart quadratique énergétique  $\Delta E_{\text{total}}$  pour un ensemble de N particules est :

$$\Delta E_{\text{total}} = \sqrt{E_{\text{total}}^2 - (\overline{E_{\text{total}}})^2}$$

théorème :  $\frac{\Delta E_{\text{total}}}{E_{\text{total}}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$

les fluctuations diminuent beaucoup si la taille du système augmente

5. Capacité thermique à volume constant d'un système

rappel : définition générale :  $C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

## II. CAS DES SYSTÈMES À DEUX NIVEAUX D'ÉNERGIE :

1. Probabilité d'un état :

pour un système dont les particules peuvent avoir deux valeurs de l'énergie (on dit qu'elles peuvent être dans deux états ou encore qu'on a un système "à deux niveaux") 1 et 2 (avec  $E_1 < E_2$  par exemple) :

$$p_1 = \frac{\exp\left(\frac{W}{k_B T}\right)}{2\text{ch}\left(\frac{W}{k_B T}\right)}$$

théorème :

$$p_2 = \frac{\exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right)}{2\text{ch}\left(\frac{W}{k_B T}\right)}$$

## 2. Énergie moyenne

théorème :  $\bar{E} = -W \cdot \text{th}\left(\frac{W}{k_B T}\right)$

## 3. Capacité thermique

théorème :  $C_V = \frac{NW^2}{k_B T^2} \left(1 - \text{th}^2\left(\frac{W}{k_B T}\right)\right)$

remarque : théorème de fluctuation-dissipation :  $\Delta E_{\text{total}} = k_B T^2 C_V$

# **III. CAPACITÉS THERMIQUES CLASSIQUES DES GAZ PARFAITS ET DES SOLIDES :**

1. Rappel : définition de  $C_V$  :  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

## 2. Thermodynamique statistique des gaz parfaits classiques

### a) Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann :

la probabilité pour une molécule d'avoir la vitesse  $(v_x, v_y, v_z)$  à  $(dv_x, dv_y, dv_z)$  près est :

$$dp = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$$

### b) Vitesse quadratique moyenne

définition :  $v^* = \sqrt{v^2}$

théorème :  $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

### 3. Théorème d'équipartition de l'énergie

théorème : lorsque l'énergie classique d'une particule fait intervenir de manière indépendante le carré d'une coordonnée ou de la dérivée d'une coordonnée par rapport au temps, alors la moyenne de ce terme énergétique, pour la particule indépendante au contact d'un thermostat de température T, est :  $\frac{1}{2}k_B T$

### 4. Capacités thermiques des gaz parfaits :

a) Gaz monoatomiques :  $C_{v\text{mol}} = \frac{3}{2}R$

b) Gaz diatomiques :  $C_{v\text{mol}} = \frac{5}{2}R$

### 5. Capacités thermiques des solides

## IV. GÉNÉRALISATION DE L'ÉTUDE :

### 1. Système dont l'énergie totale est fixée : distribution microcanonique

définition : un ensemble microcanonique est une collection de systèmes isolés correspondant à une énergie totale E donnée

### 2. Système dont l'énergie moyenne est fixée : distribution canonique :

définition : un ensemble canonique est une collection de systèmes en équilibre avec un thermostat à température T

### 3. système pouvant échanger de la chaleur et de la matière avec un réservoir : distribution grand canonique :

définition : un ensemble grand-canonique est une collection de systèmes en équilibre avec un thermostat à température T et un réservoir de particules