

# Physique Statistique

## Chapitre 3

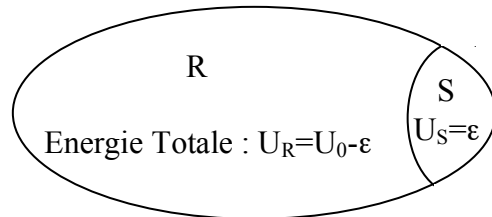
### Distribution de Boltzmann : distribution canonique

#### 1 – Facteur de Boltzmann

Soit un système **S** en contact thermique avec un très gros système **R** appelé réservoir.  
Le système **S** a une énergie  $\epsilon \ll U_0$

$$U_R + U_S = U_0 = \text{Cte}$$

$$\text{Avec } U_R \gg U_S$$



L'ensemble a une énergie totale  $U_0 = \text{Cte}$ . Les états accessibles du système **S** ont des énergies  $\epsilon_s$ . L'énergie du réservoir est alors  $U_0 - \epsilon_s$ .

#### 1.1 – Probabilité pour que le système **S** ait l'énergie $\epsilon_s$

**Nombre d'états accessibles du système **R+S****

$$g_{R+S} = \sum_s g_R(U_0 - \epsilon_s) \cdot g_S(\epsilon_s)$$

Si le système **S** est dans l'état spécifique **s** d'énergie  $\epsilon_s$  alors :

$$g_S(\epsilon_s) = 1 \text{ donc } g_{R+S} = \sum_s g_R(U_0 - \epsilon_s) \cdot g_S(\epsilon_s) = \sum_s g_R(U_0 - \epsilon_s)$$

**Quelle est la probabilité pour que **S** en équilibre thermique avec **R** se trouve dans l'état **s** ?**

$$P(\epsilon_s) = \frac{\text{Nombre.d'états.accessibles.de.R.quand.S.à.l'énergie.}\epsilon_s}{\text{Nombre.total.d'états.accessibles.de.(R+S)}}$$

$$P(\epsilon_s) = \frac{g_R(U_0 - \epsilon_s)}{\sum_s g_R(U_0 - \epsilon_s) \cdot 1} \quad P(\epsilon_s) = \frac{g_R(U_0 - \epsilon_s)}{\sum_s g_R(U_0 - \epsilon_s)} \quad \text{avec } \sum_s g_R(U_0 - \epsilon_s) = \text{Cte}$$

Si on choisit deux situations de **S** avec les énergies respectives :  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ .

$$\text{Alors : } \frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \frac{g_R(U_0 - \epsilon_1)}{g_R(U_0 - \epsilon_2)} = \frac{\exp(\sigma_R(U_0 - \epsilon_1))}{\exp(\sigma_R(U_0 - \epsilon_2))}$$

$$\text{avec } \sigma_R = \ln g_R \text{ on aura : } \sigma_R(U_0 - \epsilon_1) = \ln g_R(U_0 - \epsilon_1)$$

$$\text{donc } g_R(U_0 - \epsilon_1) = \exp \sigma_R(U_0 - \epsilon_1)$$

$$\frac{P(\epsilon_1)}{P(\epsilon_2)} = \exp[\sigma_R(U_0 - \epsilon_1) - \sigma_R(U_0 - \epsilon_2)]$$

$$\frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \exp[\Delta\sigma_R] \quad \text{avec} \quad \Delta\sigma_R = [\sigma_R(U_0 - \varepsilon_1) - \sigma_R(U_0 - \varepsilon_2)]$$

Le développement de Taylor est :

$$f(x_0 - a) = f(x_0) - a \left( \frac{df}{dx} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{2} a^2 \left( \frac{d^2f}{dx^2} \right)_{x=x_0} + \dots \text{avec } a \ll x_0$$

On peut donc développer de la même manière :

$$\sigma_R(U_0 - \varepsilon) = \sigma_R(U_0) - \varepsilon \left( \frac{\partial \sigma_R}{\partial U} \right)_{V,N} + \dots = \sigma_R(U_0) - \frac{\varepsilon}{\tau} + \dots \quad \text{car} \quad \left( \frac{\partial \sigma_R}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{\tau} \quad (\text{vu au chapitre 2})$$

$$\sigma_R(U_0 - \varepsilon) - \sigma_R(U_0) = \frac{-\varepsilon}{\tau} \quad \text{en négligeant les termes d'ordre supérieur}$$

$$\text{donc: } \Delta\sigma_R = [\sigma_R(U_0 - \varepsilon_1) - \sigma_R(U_0 - \varepsilon_2)] = - \left[ \frac{\varepsilon_1}{\tau} - \frac{\varepsilon_2}{\tau} \right]$$

On en déduit :

$$\Delta\sigma_R = - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\tau}$$

$$\text{Par ailleurs} \quad \frac{P(\varepsilon_1)}{P(\varepsilon_2)} = \exp(\Delta\sigma_R) = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_1}{\tau}\right)}{\exp\left(\frac{-\varepsilon_2}{\tau}\right)}$$

Donc :  $P(\varepsilon)$  proportionnel à  $\exp\left(\frac{-\varepsilon}{\tau}\right)$ , c'est la fonction de Boltzmann

## 1.2 Fonction de partition

$$\text{Si on pose } Z(\tau) = \sum_s \exp\left(\frac{-\varepsilon_s}{\tau}\right)$$

C'est une sommation sur tous les états  $s$  du système.

$$\text{Alors, } P(\varepsilon_s) = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_s}{\tau}\right)}{Z}$$

$$\text{Ceci est vrai, puisque} \quad \sum_s P(\varepsilon_s) = \frac{\sum_s \exp\left(\frac{-\varepsilon_s}{\tau}\right)}{Z} = 1$$

Donc à une température  $T$  donnée :

$$P(\varepsilon_s) = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_s}{kT}\right)}{Z}$$

$P(\epsilon_s)$  est la distribution canonique ou de Boltzmann, et  $Z$  est la fonction de partition canonique du système.

### 1.3 Energie moyenne $U$ d'un système en équilibre thermique

$$U = \langle \epsilon_s \rangle = \sum_s \epsilon_s P(\epsilon_s)$$

$$U = \sum_s \frac{\epsilon_s \cdot \exp\left(\frac{-\epsilon_s}{\tau}\right)}{Z} = \sum_s \frac{\epsilon_s \cdot \exp\left(\frac{-\epsilon_s}{\tau}\right)}{\sum_s \exp\left(\frac{-\epsilon_s}{\tau}\right)}$$

On va montrer que :

$$U = \tau^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \tau},$$

en effet

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} = \frac{\frac{\partial Z}{\partial \tau}}{Z} = \frac{\sum_s \frac{\epsilon_s}{\tau^2} \exp\left(\frac{-\epsilon_s}{\tau}\right)}{Z} = \frac{1}{\tau^2} \frac{\sum_s \epsilon_s \cdot \exp\left(\frac{-\epsilon_s}{\tau}\right)}{Z} = \frac{1}{\tau^2} U$$

Donc 
$$U = \tau^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \tau}$$

## 2 - Pression

### 2.1 Expression en fonction de $U$ , à $\sigma$ constant

Soit un système donné dans un état  $s$ , d'énergie  $\epsilon_s$ , enfermé dans un volume  $V$  à  $N$  particules en équilibre thermique  $T$ . On suppose une légère diminution de  $V$  produite par des forces extérieures. La variation de volume est très lente (réversible), ce qui fait que le système reste dans l'état  $s$ , faisant passer le volume de  $V$  à  $V - \Delta V$  avec  $\Delta V > 0$ .

Pour un petit déplacement  $\Delta x$  réversible du piston :

$$\Delta V = A \Delta x \quad A \text{ est l'aire du cylindre}$$

La force par unité d'aire dans le cylindre est  $P_s$  (pression)

On en déduit :

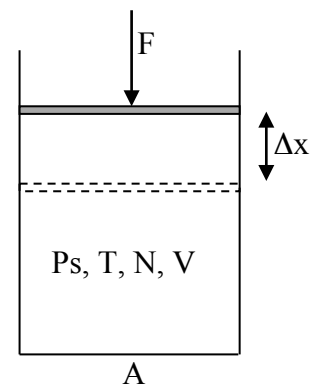
$$\Delta(\epsilon_s) = P_s A \Delta x = P_s \Delta V \quad (1)$$

Le développement de Taylor :

$$\epsilon_s(V - \Delta V) = \epsilon_s(V) - \left(\frac{d\epsilon_s}{dV}\right) \Delta V + \dots$$

$$\epsilon_s(V - \Delta V) - \epsilon_s(V) = -\left(\frac{d\epsilon_s}{dV}\right) \Delta V$$

$$\Delta(\epsilon_s) = -\left(\frac{d\epsilon_s}{dV}\right) \Delta V \quad (2)$$



en identifiant (1) et (2) on en déduit :  $P_s = -\frac{d\varepsilon_s}{dV}$

Pour avoir la pression, on fait la moyenne sur tous les états s.

$$\boxed{P = \langle P_s \rangle = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma} \quad \text{avec } U = \langle \varepsilon_s \rangle$$

La dérivée est à  $\sigma$  constante car le nombre d'états n'a pas changé. L'entropie est constante.

## 2.2 Expression de $P$ en fonction de $\sigma$ à $U$ constant

Pour un système donné à nombre de particules  $N$  constant, le nombre d'états  $g$ , et donc  $\sigma$  (ou  $S$ ) ne dépend que de  $U$  et  $V$ .

$$\text{Donc } d\sigma(U, V) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U dV$$

Si on choisit  $dU$  et  $dV$  tels que le terme de droite soit nul, c'est à dire  $\sigma = Cte$ , alors

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V (\delta U)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U (\delta V)_\sigma$$

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U$$

$$\left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_\sigma \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \quad \text{et d'autre part } \frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V$$

$$\text{donc } 0 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U$$

$$\text{or } -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma$$

$$P = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U = kT \left(\frac{\partial(S/k)}{\partial V}\right)_U$$

$$\text{Donc } \boxed{P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U}$$

## 2.3 Identité thermodynamique

$$\text{On a vu que : } \sigma(U, V) \Rightarrow d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U dV$$

$$\text{Or : } \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{\tau} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{\tau}$$

$$\text{Donc } d\sigma = \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV$$

$$\text{et } dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad \text{car } \sigma = S/k \quad \text{et } \tau = kT$$

$$\tau d\sigma = dU + p dV$$

$$T dS = dU + p dV$$

$$dU = T dS - p dV \quad T dS = dQ \quad \text{et } dW = -p dV$$

On retrouve la première loi de la thermodynamique :  $dU = dQ + dW$

$dQ > 0$  si le système reçoit de la chaleur

$dW > 0$  si le système reçoit du travail

### 3 – Energie libre de Hemoltz

Soit la fonction :

$$\boxed{F \equiv U - \tau\sigma = U - TS}$$

$F$  est appelée l'énergie libre de Hemoltz. Cette fonction a le rôle de  $U$  en physique statistique à température constante dans les processus mécaniques ordinaires qui sont à entropie constante (pas de changement interne autorisé).

L'énergie libre règle le conflit entre minimum d'énergie et maximum d'entropie pour un système  $S$  en contact thermique avec un réservoir  $R$  si le volume de  $S$  reste constant.

#### *Extremum de $F$*

Soit le système  $S$  à l'équilibre thermique avec un réservoir  $R$ .

$R+S$  forment le système total isolé. Il y a transfert réversible de chaleur de  $R$  vers  $S$ .

$$dF_s = dU_s - \tau d\sigma_s \quad \text{à } \tau \text{ ou } T \text{ constant}$$

Pour avoir un extremum, il faut  $dF_s = 0$  à  $T$  et  $V$  constant, ce qui permet de trouver l'extremum.

### 4 – Relations différentielles

#### 4.1 Pression en fonction de $F$ .

$$F = U - \tau\sigma$$

$$\text{donc : } dF = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau$$

$$\text{or } dU = \tau d\sigma - p dV$$

$$\text{d'où } dF = -p dV - \sigma d\tau$$

$$dF = -p dV - S dT$$

$$\text{de même } dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau dV + \left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V d\tau$$

$$\text{On en déduit : } p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau \quad \text{et} \quad \sigma = - \left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V$$

$$F = U - \tau\sigma$$

$$\text{donc } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + \tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau$$

$$\boxed{p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + \tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau}$$

Si  $\sigma$  est constant, on retrouve :

$$\boxed{P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\tau, \sigma}}$$

#### 4.2 F en fonction de Z

$$F = U - \tau\sigma \quad \text{ou} \quad F = U - TS$$

$$\text{avec } \sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V \quad \text{d'où} \quad F = U + \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V$$

$$U = F - \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = -\tau^2\left(\frac{\partial(F/\tau)}{\partial \tau}\right)_V$$

$$\text{Démonstration :} \quad -\tau^2\left(\frac{\partial(F/\tau)}{\partial \tau}\right)_V = -\tau^2\frac{\tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V - F}{\tau^2} = F - \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = U$$

$$\text{Donc : } \frac{-U}{\tau^2} = \left(\frac{\partial(F/\tau)}{\partial \tau}\right)_V$$

$$\text{Or } U = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \quad \text{d'où} \quad \frac{-U}{\tau^2} = \left(\frac{\partial(F/\tau)}{\partial \tau}\right)_V = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \tau}$$

$$\text{Par identification :} \quad \frac{F}{\tau} = -\ln Z$$

$$\boxed{F = -\tau \ln Z = -kT \ln Z}$$

### 5 – Gaz parfait monoatomique (première approche)

#### 5.1 Système à un atome (monoatomique)

C'est un système sans vibration, ni rotation, sans spin. Il n'existe que le mouvement de translation.

Soit un atome de masse  $m$  dans une boîte cubique de côté  $L$ , libre de s'y déplacer.

$$H\Psi = E\Psi$$

Nous avons vu au chapitre 1 que pour le cas d'une particule dans une boîte :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)\right]\Psi = E\Psi$$

Ici  $V(x,y,z)=0$  donc  $E\Psi = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi$

On démontre que  $\Psi = A \sin \frac{n_x \pi x}{L} \cdot \sin \frac{n_y \pi y}{L} \cdot \sin \frac{n_z \pi z}{L}$  avec  $n_x, n_y, n_z$  entiers  $>0$

On démontre en mécanique quantique que :

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Comme  $V=L^3$ , Les niveaux se rapprochent quand  $V$  augmente.

**Fonction de partition d'un atome dans une boîte (N=1)**

$$Z_1 = \sum_{\epsilon_n} \exp\left(\frac{-\epsilon_n}{kT}\right) = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp\left(-\alpha^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right)$$

avec  $\alpha^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 \frac{1}{kT}$

Si le spectre est très dense, on remplace les sommes par des intégrales :

$$Z_1 = \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \cdot \exp\left(-\alpha^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right)$$

Mais comme le système est isotrope dans les trois directions :

$$Z_1 = \left[ \int_0^\infty \exp(-\alpha^2 n_x^2) dn_x \right]^3$$

On pose  $\alpha n_x = X$  donc  $\alpha dn_x = dX$

Donc :  $Z_1 = \left[ \int_0^\infty \frac{dX}{\alpha} e^{-X^2} \right]^3$  or  $\int_0^\infty e^{-X^2} dX = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

$$Z_1 = \left( \frac{1}{\alpha} \right)^3 \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)^3$$

$$Z_1 = \frac{L^3}{(2\pi\hbar^2 / mkT)^{3/2}}$$

Le volume  $V=L^3$  et la concentration pour un seul atome sera  $n = \frac{1}{V}$

On pose  $n_q = \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = Cte$  à  $T=Cte$   $Z_1 = \frac{n_q}{n}$

$n_q$  = Concentration quantique, dépend de la nature des particules, et est indépendant du volume.

$n_q$  = un atome dans un volume de dimension  $\lambda_B^3$  avec  $\lambda_B$  la longueur d'onde de de Broglie

**Démonstration :**

$\lambda_B =$  longueur d'onde de de Broglie

$$p = mv = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda_B} \text{ d'où } \lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{mv}$$

$$\text{Or } \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad \lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{3mk_B T}}$$

$$\lambda_B^3 = \frac{(4\pi^2\hbar^2)^{3/2}}{(3mk_B T)^{3/2}} \quad \frac{1}{\lambda_B^3} = \left(\frac{3mk_B T}{4\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$n_q$  est du même ordre de grandeur que  $\frac{1}{\lambda_B^3}$

On peut donc écrire que :  $n_q \approx \frac{1}{\lambda_B^3}$

*Exemple : Cas de l'hélium à la pression atmosphérique et température ambiante*  
 Une mole occupe 22,4 litres, soit  $6 \cdot 10^{23}$  atomes.

$$n = \frac{6 \cdot 10^{23}}{22,4 \cdot 10^3} = 3 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$$

$$n_q = \frac{1}{\lambda_B^3} = \left(\frac{mk_B T}{4\pi^2\hbar^2}\right)^{3/2} \approx 10^{25} / \text{cm}^3 \quad \lambda_B \approx 10^{-8} \text{ cm}$$

Donc :  $\frac{n}{n_q} \approx 10^{-6}$  on est donc dans les conditions d'un gaz parfait, pas d'interaction entre les atomes.

En général si  $\frac{n}{n_q} \ll 1$  on est dans le régime des gaz parfaits

**Quelle est l'énergie d'un atome en mouvement de translation ?**

Nous avons vu au § 1.3 que :

$$U_1 = \langle \varepsilon_1 \rangle = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau}$$

Nous savons que  $Z_1 = n_q V$  or  $n_q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$

Donc :  $Z_1 = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} = \frac{3}{2} \frac{\partial \ln \tau}{\partial \tau} = \frac{3}{2} \frac{1}{\tau}$$

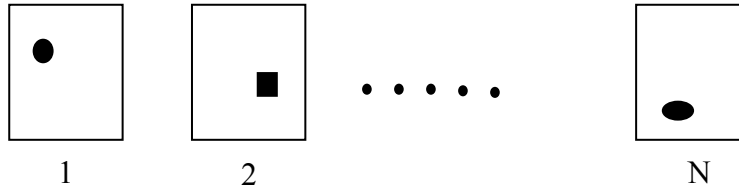
Donc  $U_1 = \frac{3}{2} \tau = \frac{3}{2} kT$   $\frac{1}{2} kT$  par degré de liberté



## 5.2 Système à N particules

### *Particules discernables différentes*

On considère N boîtes avec chacune une particule



La fonction de partition de N boîtes différentes sera :

$$Z_N = Z_\alpha(1) \cdot Z_\beta(1) \cdot \dots \cdot Z_\xi(1) \quad (1)$$

Donc l'énergie totale sera la somme des énergies :

$$\varepsilon_N = \varepsilon_\alpha(1) + \varepsilon_\beta(2) + \dots + \varepsilon_\xi(N) \quad (2)$$

Si à la place on a N particules qui n'interagissent pas entre elles, et qui sont discernables, la fonction de partition sera identique, puisqu'il n'y a pas de différence entre des particules dans des boîtes séparées ou ces mêmes particules dans une seule boîte, et sans interactions entre elles. Donc :

$$Z_N = Z_\alpha(1) \cdot Z_\beta(1) \cdot \dots \cdot Z_\xi(1) \quad (3)$$

De même :

$$\varepsilon_N = \varepsilon_\alpha(1) + \varepsilon_\beta(2) + \dots + \varepsilon_\xi(N) \quad (4)$$

Si toutes les particules ont la même masse, alors :  $Z_N = Z_1^N$

### *Particules indiscernables identiques*

Un des états sera comme précédemment :

$$\varepsilon_N = \varepsilon_\alpha(1) + \varepsilon_\beta(1) + \dots + \varepsilon_\xi(1)$$

Si on inverse 1 et 2 il n'y a pas de différence entre les deux états d'énergie :

$$\varepsilon_N = \varepsilon_\alpha(1) + \varepsilon_\beta(1) + \dots + \varepsilon_\xi(1)$$

Au total, on compte N ! états de trop.

On doit donc corriger avec le facteur de Gibbs  $\frac{1}{N!}$

Donc :

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$$

## 5.3 Energie moyenne de N particules identiques (mouvement de translation)

$$U_N = \tau^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \tau} \quad \text{avec} \quad Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$$

$$U_N = \tau^2 \frac{\partial (N \ln Z_1 - \ln N!)}{\partial \tau} = \tau^2 \frac{\partial (N \ln Z_1)}{\partial \tau} - \tau^2 \frac{\partial (\ln N!)}{\partial \tau}$$

$$\text{Or} \quad \frac{\partial (\ln N!)}{\partial \tau} = 0$$

$$\text{Donc } U_N = N\tau^2 \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \tau} = NU_1$$

$$U_N = \frac{3}{2} NkT$$

Soit N fois l'énergie d'une particule

#### 5.4 Energie libre

$$F = U - TS = U - \tau\sigma$$

$$\text{Or, } F = -\tau \ln Z_N \quad \text{et} \quad Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$$

$$\text{Donc : } F = -\tau \ln Z_1^N + \tau \ln N!$$

Pour N grand, la formule de Sterling :  $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\text{Or } Z_1 = n_q V \quad \text{avec } n_q = \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$\text{Donc } F = -\tau N \ln Z_1 + \tau \ln N!$$

$$F = -\tau N \left[ \ln \left( \frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} + \ln V \right] + \tau (N \ln N - N)$$

#### 5.5 Pression d'un gaz parfait

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right) = \frac{\tau N}{V}$$

Donc :

$$pV = N\tau = NkT$$

Pour une mole, N= Nombre d'Abogadro=6.10<sup>23</sup>

k=1,38.10<sup>-23</sup> J/K

On a R=Nk=8,32 J/K.mole, on retrouve pour une mole :

$$pV = RT$$

#### 5.6 Entropie d'un gaz parfait-Equation de Sakur-Tetrode

$$\sigma = - \left( \frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_V$$

$$F = -\tau \ln Z_1^N + \tau \ln N!$$

$$\text{avec } Z_1 = n_q V = \left( \frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V$$

$$\sigma = N \ln \left[ \left( \frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right] + \tau N \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \ln \tau^{3/2} + \ln \left( \frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right] - N \ln N + N$$

$$\sigma = N \ln \left[ \left( \frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right] + \tau N \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \ln \tau^{3/2} + \ln \left( \frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right] - N \ln N + N$$

$$\sigma = N \left[ \ln \frac{n_q}{n} + \frac{5}{2} \right] \quad \text{avec } n = \frac{N}{V} \text{ la concentration}$$

On peut écrire aussi :

$$S = kN \left[ \ln \left( \left( \frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{n} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

### 5.7 Chaleur spécifique d'un gaz parfait (mouvement de translation)

On a  $dU = TdS - pdV$

Et  $dU = dQ + dW$

Si on maintient les autres variables constantes, si on apporte  $\delta Q$ , la température va varier de  $\delta T$

#### a) Première loi

$dU = dQ + dW = dQ - pdV$

Si le volume est constant alors  $\delta Q = \delta U$

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left( \frac{\delta U}{\delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{donc : } C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

#### b) Gaz parfait monoatomique à 3 dimensions

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} NkT \right)_V = \frac{3}{2} Nk, \text{ cela correspond au mouvement de translation}$$

Pour une mole d'un gaz parfait  $C_V = \frac{3}{2} R = 12,5 J / K / mole$

#### c) Degrés de liberté

$$U = \frac{1}{2} kT \text{ par degré de liberté de translation}$$

Dans le cas général :

$$U = \frac{3}{2} kT + \text{rotations} + \text{vibrations}$$