

Chapitre 1

Introduction

On parle de mécanique ou de physique statistique lorsque l'on parle de l'étude ou de la compréhension des propriétés de systèmes *macroscopiques* (solides, liquides, gaz aimants (système de spins),...) avec un nombre $N \simeq N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ d'éléments.

Les atomes où molécules qui composent ce système sont :

- libres ou en interaction
- à l'équilibre ou hors équilibre

La Physique Statistique permet de passer du *Microscopique* au *Macroscopique* et permet d'expliquer le passage *d'actions élémentaires réversibles* à un *phénomène macroscopique irréversible*.

Vu le nombre d'atomes, il est impossible de décrire le système en suivant chaque particule, en effet :

- en pratique, on aurait $6N$ coordonnées (3 de positions initiales, 3 de vitesses initiales)
- il n'y a aucun intérêt de décrire le système si précisément

D'où un la nécessité d'un processus de moyennage, formalisé, que l'on a déjà étudié en thermodynamique.

Thermodynamique

La thermodynamique offre une description de ces propriétés directement en termes de variables macroscopiques (volume V , température T , pression P ,...), sans faire référence à une quelconque structure microscopique sous-jacente. Elle établit des équations phénoménologiques (gaz parfait,...) qui relient les variables macroscopiques entre elles.

Mécanique statistique

L'objectif est le même, mais on prend acte de la constitution microscopique de la matière. Boltzmann en a été le précurseur mais il fut poussé au suicide car son modèle microscopique ne plaisait pas à tout le monde (il a eu l'audace de supposer que la matière était faite d'atomes...). La mécanique statistique réalise le passage du microscopique au macroscopique.

D.1 États collectif à N particules.

Soit $\Psi(1 : I_1, 2 : I_2, \dots, N : I_N)$ un état collectif où I_k est le nombre quantique associé à un état individuel. L'état collectif doit être invariant par permutation (à une phase près) des états individuels :

$$|\Psi(1 : I_1, 2 : I_2, \dots, p : I_p, \dots, p' : I_{p'}, \dots, N : I_N)| = |\Psi(1 : I_1, 2 : I_2, \dots, p' : I_{p'}, \dots, p : I_p, \dots, N : I_N)|$$

Exemple à deux particules Ψ_{12} :

$\Psi_{21} = e^{i\alpha}\Psi_{12}$ car on a égalité à une phase près

$\Psi_{12} = e^{2i\alpha}\Psi_{12}$ par une seconde permutation

Donc $e^{2i\alpha} = 1$ et $e^{i\alpha} = \pm 1$ On distingue donc deux sortes de particules :

- les bosons : Ψ symétrique dans l'échange de deux états ($e^{i\alpha} = +1$)
- les fermions : Ψ antisymétrique dans l'échange de deux états ($e^{i\alpha} = -1$)

Prenons par exemple $\phi(I_1)$ et $\phi(I_2)$. Alors

$$\Psi(I_1, I_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(1 : I_1)\phi(2 : I_2) \pm \phi(1 : I_2)\phi(2 : I_1)]$$

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

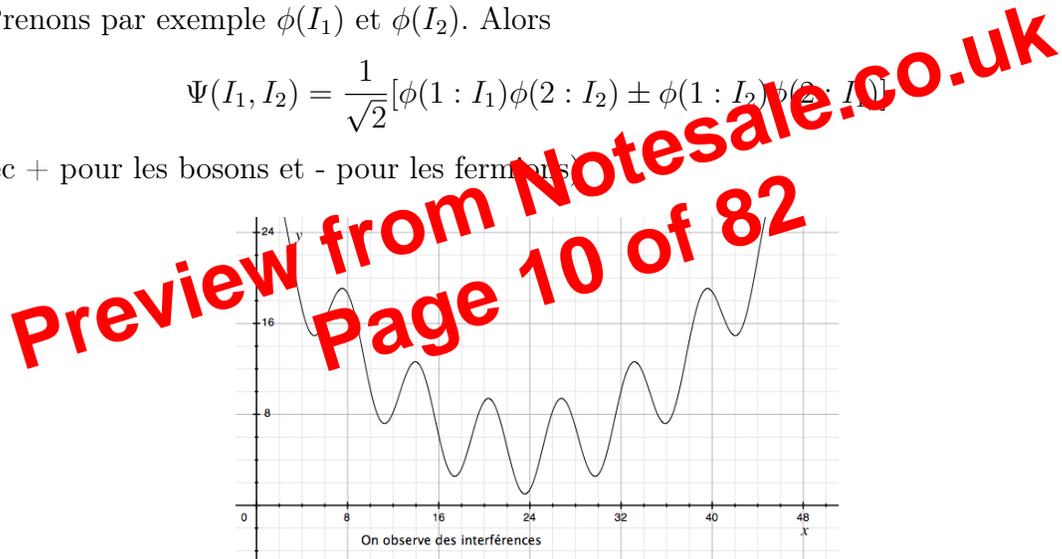


FIG. 2.2 – Interférences dues à l’indiscernabilité de particules passant par des trous d’Young : tout se passe comme si la particule passait par les deux trous à la fois

Théorème spin-statistique :

Les bosons sont des particules de spin entier ($s = 0, 1, -1$) et les fermions sont des spins 1/2 entiers ($s = 1/2, 3/2 \dots$)

Fermions :

Les fermions constituent la matière : leptons (e, ν, \dots), baryons (proton, neutron), quarks... Leur fonction d’onde est antisymétrique :

$$\Psi(I_1, I_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(1 : I_1)\phi(2 : I_2) - \phi(1 : I_2)\phi(2 : I_1)]$$

Symétries :

Exemple d'un système invariant par translation

$$L = L(q_i, \dot{q}_i, t) = L(\dot{q}_i, t)$$

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \text{cste, indépendante de } t$$

Comparaison avec la mécanique quantique :

$$\begin{aligned} T_a &= e^{\frac{ip \cdot a}{\hbar}} \\ &= e^{i \frac{a}{\hbar} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})} \\ &= e^{a \frac{\partial}{\partial x}} \end{aligned}$$

$$T_a f(x) = f(x + a)$$

Là aussi l'invariance par translation est liée à la dérivée $\frac{\partial}{\partial q_i}$.

E.2 Formalisme Hamiltonien

On définit 3N quantité $\{p_i\}$ par

Preview from Notesale.co.uk
Page 14 of 82

$$p_i = \left. \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right|_{\{q_j\} \text{ fixes}}$$

C'est l'impulsion généralisée qui donne une relation $\dot{q}_i = \dot{q}_i(\{q_j\}, \{p_j\}, t)$

On définit alors l'hamiltonien (par transformation de Legendre pour L pour éliminer la variable \dot{q}_i) :

$$H(\{q_j\}, \{p_j\}, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i(\{q_j\}, \{p_j\}, t) - L(\{q_j\}, \{\dot{q}_i(\{q_j\}, \{p_j\}, t)\}, t)$$

$$\begin{aligned} dH &= \sum_i (\dot{q}_i dp_i + p_i d\dot{q}_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i - \frac{dL}{d\dot{q}_i} d\dot{q}_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \\ &= \sum_i (\dot{q}_i dp_i - \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \end{aligned}$$

Or

$$dH = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i \right) + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

D'où par identification :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

Oscillateur harmonique à une dimension :

$$L(q, \dot{q}) = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2q^2$$

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = m\dot{q}$$

$$\Leftrightarrow \dot{q}(p) = \frac{p}{m}$$

$$H(p, q) = p\dot{q}(p) - L(q, \dot{q}(p))$$

$$= \frac{p^2}{m} - \frac{1}{2}m\left(\frac{p}{m}\right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$$

$$= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$$

$$\begin{cases} \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p/m \\ \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -m\omega^2q = -kq \end{cases}$$

q et p sont pratiquement symétriques

E.3 Crochets de Poisson

Soit deux grandeurs dépendant de $\{q_i\}$ et $\{p_i\}$:

$$A = A(\{q_i\}, \{p_i\})$$

$$B = B(\{q_i\}, \{p_i\})$$

Le crochet de Poisson de A et B est alors :

$$\{A, B\} \hat{=} \sum_i \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i}$$

Propriétés :

$$\{A, B\} = -\{B, A\}$$

$$\{A + B, C\} = \{A, C\} + \{B, C\}$$

$$\{\{A, B\}, C\} + \{\{B, C\}, A\} + \{\{C, A\}, B\} = 0$$

B Hypothèse et ensemble microscopique

Soit un système :

- à l'équilibre
- isolé : pas d'échange thermique ni d'échange de matière avec l'extérieur
- dont la seule constante pertinente est $H(\vec{p}, \vec{q})$

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \rho(H(\vec{q}, \vec{p}))$$

Pour un système isolé à l'équilibre thermodynamique, E est fixée à δE près. $H(\vec{p}, \vec{q}) = E$ est une hypersurface Γ_E dans l'espace des phases. De plus, $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ est constant sur le volume des états accessibles d'après le principe microcanonique. Par conséquent, on a un ensemble de systèmes distribués uniformément sur Γ_E :

$$\begin{cases} \rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Gamma_E} \text{ si } E \leq H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \delta E \\ \rho(\vec{q}, \vec{p}) = 0 \text{ ailleurs} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \int_{\text{espace des phases}} A(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}) \delta(H(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}) - E) d^{3N}q d^{3N}p \\ &= \frac{1}{\Gamma_E} \int_{H(\vec{q}, \vec{p}) \leq E + \delta E} A(\{q_i(t)\}, \{p_i(t)\}) d^{3N}q d^{3N}p \end{aligned}$$

Principe microcanonique Pour un système *isolé* à l'équilibre thermodynamique tous les états microscopiques accessibles sont *équiprobables*.

On en déduit :

- nombre de micro-états dans $d\vec{q}d\vec{p}$:

$$\frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}}$$

- nombre de micro-états accessibles :

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma_E} d\vec{q}d\vec{p} = \frac{\Gamma_E}{h^{3N}}$$

- probabilité d'un micro-état :

$$\frac{d\vec{q}d\vec{p}}{\Omega(E)h^{3N}} = \frac{d\Gamma}{\Gamma_E}$$

- densité de probabilité d'un micro-état :

$$\rho_m(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Omega(E)h^{3N}} = \frac{1}{\Gamma_E}$$

Variables et équilibre thermodynamique

Vocabulaire :

On considère un sous-système d'un système isolé caractérisé par des grandeurs thermodynamiques E, N, V, \dots . Il existe :

- des grandeurs *fixées* appelées *paramètres extérieurs* (E, N, V)
- des grandeurs *fluctuantes* appelées *variables internes* (Ω, N, V) comme E si le système est en contact avec un thermostat, ou comme z le centre de gravité. La valeur de ces variables internes ainsi que les fluctuations autour de la valeur moyenne caractérisent l'état d'équilibre.
- des *contraintes* (volume, pression fixées) que l'on va relâcher pour atteindre un nouvel état d'équilibre à déterminer

A Principe d'entropie maximale

A.1 Principe d'augmentation de l'entropie

Le relâchement d'une contrainte sur un système entraîne une augmentation du nombre de micro-états accessibles, donc de son entropie.

$$\Omega_i \xrightarrow{\text{relâchement d'une contrainte}} \Omega_f > \Omega_i \text{ à l'équilibre}$$

Exemple : Détente de Joule

$$V \mapsto V + \Delta V$$

$$E \mapsto E$$

$$\Omega(E, N, V) \mapsto \Omega(E, N, V + \Delta V)$$

$$\Omega(E, N, V) \sim V^N$$

$$S(E, N, V + \Delta V) > S(E, N, V) : S \text{ augmente}$$

On estime que l'Univers contient 10^{80} baryons. Si chaque baryon était transformé en photons à $3^\circ K$, l'entropie par baryon serait de $S_b = 10^8 / \text{baryons}$, d'où $S = 10^{88}$. Pour un gaz parfait sans interaction, l'état dispersé est l'état de plus basse entropie, alors que pour un gaz avec interaction gravitationnelle, le gaz entièrement en un point est l'état de plus haute entropie. Un univers avec une entropie maximale serait donc un trou noir (là où le désordre y serait maximal) et dans ce cas : $S_b = 10^{43} / \text{baryons}$ donc $S \simeq 10^{123}$. On en déduit :

$$\frac{\Omega_{max}}{\Omega_{3K}} = \frac{e^{10^{123}}}{e^{10^{88}}} = e^{10^{123}} \simeq 10^{10^{123}}$$

La probabilité d'être dans l'état actuel n'est donc que de :

$$P = \frac{1}{10^{10^{123}}!!!}$$

Dieu existe-il ?

Consulter le livre de R. Penrose : The road to reality

C Contact entre deux sous-systèmes

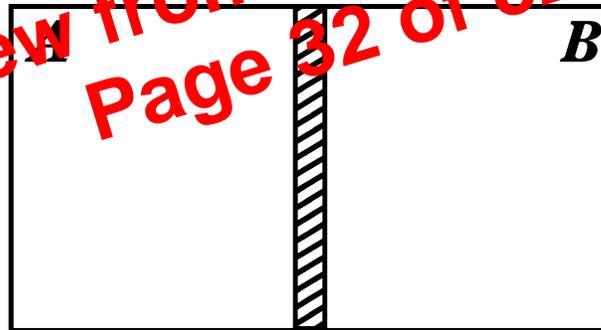


FIG. 4.4 – Contact entre deux sous-systèmes

Soit un réservoir de deux parties A et B séparées par une paroi adiabatique (isolante thermiquement, fixe et imperméable).

Etat initial :

$$A : (E_A, V_A, N_A) \rightsquigarrow \Omega(E_A, V_A, N_A)$$

$$B : (E_B, V_B, N_B) \rightsquigarrow \Omega(E_B, V_B, N_B)$$

C.1 Contact thermique

À $t=0$, la paroi devient diatherme et commence alors un échange de chaleur. On suppose qu'il y a une faible interaction entre A et B pour que ces états restent bien définis et distincts.

– A l'équilibre, $T_A = T_B$ or :

$$\frac{dS_T(E, E_A)}{dt} = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right) \frac{dE_A}{dt} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \frac{dE_A}{dt}$$

D'après le théorème de Boltzmann, $\frac{dS_t}{dt} > 0$ lors de l'établissement de l'équilibre. Donc si $T_B > T_A$, alors $\frac{dE_A}{dt} > 0$.

– Stabilité de l'équilibre : pour un système, on suppose B très petit devant A : $f_B \ll f_A$:

$$\ln(\Omega(E)) \sim f \ln(E) \Rightarrow \frac{\partial \ln(\Omega)(E)}{\partial E} \sim \frac{f}{E} \Rightarrow \frac{\partial^2 \ln(\Omega)(E)}{\partial E^2} \sim -\frac{f}{E^2} \sim -\frac{1}{f^1} < 0$$

$$\frac{1}{f_A} \ll \frac{1}{f_B} \Rightarrow \frac{\partial^2 S_A}{\partial E_A^2} \ll \frac{\partial S_B}{\partial E_B}$$

On a donc $\frac{\partial^2 S_T(E, E_A)}{\partial E_A^2} \Big|_{E_A} = \frac{\partial^2 S_A(E_A)}{\partial E_A^2} \Big|_{E_A} + \frac{\partial^2 S_B(E_B)}{\partial E_B^2} \Big|_{E_B} < 0$: l'équilibre est donc stable. On en déduit $\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) < 0 \Rightarrow -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} < 0 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial E} > 0$. T est une fonction croissante de l'énergie !

On définit C_v la capacité calorifique à volume constant.

$$\frac{1}{C_v} = \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_{V, N} \Leftrightarrow C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V, N}$$

$$\frac{\partial T}{\partial E} \sim \frac{1}{k} \frac{\partial kT}{\partial E} \sim \frac{1}{kT} \text{ lorsque } E \sim f kT \text{ donc } C_V \sim k f$$

Distribtion de probabilité de E_A :

$$\begin{aligned} P(E_A) &= C e^{\frac{1}{k} \left[S(\overline{E}_A) + \frac{\partial S}{\partial E_A} \Big|_{\overline{E}_A} (E - \overline{E}_A) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial E_A^2} \Big|_{\overline{E}_A} (E - \overline{E}_A)^2 \right]} \\ &= P(\overline{E}_A) e^{\frac{1}{2k} \left(\frac{\partial^2 S_A(E_A)}{\partial E_A^2} \Big|_{\overline{E}_A} + \frac{\partial^2 S_B(E_B)}{\partial E_B^2} \Big|_{\overline{E}_B = E - \overline{E}_A} \right) (E_A - \overline{E}_A)^2} \\ &= P(\overline{E}_A) e^{-\frac{1}{2\sigma^2} (E_A - \overline{E}_A)^2} \end{aligned}$$

avec $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{N, V} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_{N, V} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} \Big|_{N, V} = -\frac{1}{T^2 C_V}$ Donc

$$\sigma^2 = \frac{kT^2 C_A C_B}{C_A + C_B}$$

On définit donc pour un opérateur sa moyenne sur les différents états :

$$\overline{O}_i = \frac{1}{\Omega(E, x)} \int_E^{E+\delta E} dE' \sum_i \delta(E' - E_i) O_i$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} \right|_E &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\Omega(E, x) \left(-\frac{\partial \overline{E}_i}{\partial x} \right) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, x) \overline{X}(E, x)) \\ &= \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial E} \overline{X}(E, x) + \Omega(E, x) \frac{\partial \overline{X}(E, x)}{\partial E} \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial x} \right|_E = \frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial E} \overline{X}(E, x) + \frac{\partial \overline{X}(E, x)}{\partial E}$$

On définit la force généralisée :

En effet, $\overline{X}(E, x) \hat{=} \frac{\partial \overline{E}_i}{\partial x}$ est une longueur et $\overline{X}(E, x)$ est homogène à une force.

Interprétation :

Le nombre d'états $\Omega(E, x)$ varie lorsque x varie, car certains états de la couche d'énergie, $[E, E+dE]$ entrent alors dans l'espace des phases accessible alors que d'autres sortent. Ceci se voit bien sur l'exemple de l'oscillateur harmonique : si on augmente la taille de la boîte, on diminue l'écart entre les niveaux d'énergie et par conséquent on a plus d'états compris entre E et $E + \delta E$.

Il y a deux effets à noter :

1. les niveaux proches de $E + \delta E$ varient différemment avec x que les niveaux proches de E à cause du terme $\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial E_i}{\partial x} \right)$:

$$\left. \frac{\partial E_i}{\partial x} \right|_{E_i \simeq E+\delta E} \neq \left. \frac{\partial E_j}{\partial x} \right|_{E_j \simeq E}$$

2. La densité d'états dans $\Omega(E, x)$ varie avec E à cause du premier terme car $\Omega(E, x)$

Ordres de grandeur :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln(\Omega(E, x))}{\partial E} &\sim \frac{f}{E} \\ \frac{\partial X(E, x)}{\partial E} &\sim \frac{X}{E} \end{aligned}$$

En effet :

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

Pression

$$\begin{aligned} \bar{P} &= - \left. \frac{\partial E_i}{\partial V} \right|_{T,N} = - \frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} e^{-\beta E_i} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \sum_i \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_i} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \\ &= \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right|_{N,T} \end{aligned}$$

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right|_{N,T}$$

Force généralisée moyenne

$$\bar{X} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z)}{\partial x} \right|_{V,T,N}$$

Energie libre

On définit l'énergie libre, qui joue un rôle analogue à l'entropie en microcanonique :

$$F(T, V, N, \dots) = -kT \ln(Z[V, T, N, \dots])$$

F ne dépend pas de l'énergie E car l'énergie dérive de Z. On cherche une relation entre les autres grandeurs S, \bar{E}, T, \dots

– si on se place en classique, il faut $v \gg v_T$, alors

$$S \simeq Nk \ln \frac{v}{v_T} = k \ln \left(\frac{v}{v_T} \right)^N$$

Tout se passe comme si on avait un nombre total d'état $\Omega = e^{S/k} = \left(\frac{v}{v_T} \right)^N$ accessibles avec $\frac{v}{v_T}$ par particule.

$$\begin{cases} v > v_T & : S > 0 \\ v \rightarrow v_T & : S < 0 \text{ approximation classique incorrecte} \end{cases}$$

D Equipartition de l'énergie

Propriété : Pour un système classique uniquement, toute coordonnée ou impulsion entrant quadratiquement dans H contribue pour $\frac{1}{2}kT$ à l'énergie moyenne.

Démonstration : $H = A(y)x^2 + B(y)$ x, y : coordonnées ou impulsions, et A(y) : fonction linéaires des y.

$$\overline{A(y)x^2} = \frac{\int dx dy A(y) x^2 e^{-\beta[A(y)x^2 + B(y)]}}{\int dx dy e^{-\beta[A(y)x^2 + B(y)]}} = \frac{\int dx x^2 e^{-\beta A(y)x^2}}{\int dx dy e^{-\beta[A(y)x^2 + B(y)]}}$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\beta A(y)x^2} &= \underbrace{\left[x \frac{e^{-\beta A(y)x^2}}{-2\beta A(y)} \right]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\beta A(y)x^2}}{2\beta A(y)} dx \\ &= \frac{kT}{2A(y)} \int e^{-\beta A(y)x^2} dx \\ \Rightarrow \overline{A(y)x^2} &= \frac{1}{2}kT \end{aligned}$$

Exemple :

Pour un gaz monoatomique : $\overline{E} = 3N \times \frac{1}{2}kT$

Pour un gaz diatomique :

– 3 p^2 translations

– p^2, q^2 vibrations $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2$

– θ^2, ϕ^2 rotations

d'où $\overline{E} = \frac{7}{2}NkT$

Oscillateurs quantiques

Il existe deux modèles :

1. Modèle d'Einstein : $3N$ oscillateurs à $\forall i \omega_i = \omega_0$ (pas d'effets collectifs), et à basse température :

$$C_V \sim 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

2. Modèle de Debye :

$3N$ oscillateurs à ω_i sur un continuum de fréquence entre $\omega = 0$ et $\omega = \omega_D$ la fréquence de coupure ; on obtient :

$$C_v \underset{T \rightarrow 0}{\sim} T^3$$

Comportement de C_V à basse température

- Modèle d'Einstein

Preview from Notesale.co.uk
Page 58 of 82

$$z_{T \rightarrow 0} \approx g_0 e^{-\beta E_0} + g_1 e^{-\beta E_1} = e^{-\beta E_0} [g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta E}]$$

$g_0, g_1 \equiv$ dégénérescence

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(z) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(e^{\beta E_0} (g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta E})) \\ &= E_0 - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln((g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta E})) \\ &= E_0 + \frac{g_1 \Delta E e^{-\beta \Delta E}}{g_0 + g_1 e^{-\beta \Delta E}} \\ &= E_0 + \frac{g_1 \Delta E}{g_0 e^{\beta \Delta E} + g_1} \\ C_V &= -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \\ &= -\frac{1}{kT^2} \left[-\frac{g_1 (\Delta E)^2 g_0 e^{\beta \Delta E}}{(g_0 e^{\beta \Delta E} + g_1)^2} \right] \\ &\xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{1}{kT^2} \frac{g_1 g_0 (\Delta E)^2}{g_0^2} e^{-\beta \Delta E} \end{aligned}$$

On s'intéresse à la distribution des vitesses indépendamment des positions

$$\begin{aligned} dP(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_n) &= \frac{1}{Z} \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i \int \prod_{i=1}^N d\vec{q}_i e^{-\beta H(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\})} \\ &= C \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \\ dP(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n) &= C' \prod_{i=1}^N d\vec{v}_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2} \end{aligned}$$

Pour une molécule, on a :

$$dP(\vec{v}) = C'' e^{-\frac{\beta}{2m} m \vec{v}^2} d\vec{v}$$

Or $\int dP(\vec{v}) = 1$ d'où $C'' = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$. On en déduit la distribution de MAXWELL des vitesses :

$$dP(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{1}{2} m \vec{v}^2} d\vec{v}$$

On s'intéresse maintenant aux grandeurs moyennes

F.1 Nombre moyen de particules de vitesse comprises entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$

$$dN(\vec{v}) = N dP(\vec{v})$$

Ceci est vrai car on n'a pas de corrélation entre les vitesses des particules (il n'y a pas d'interaction entre les vitesses)

F.2 Distribution des vitesses

$dN(\vec{v})$ est isotrope (ne dépend que de \vec{v}^2).

$$dN(v_x) = dN(v_y) = \dots = dN(\vec{v} \cdot \vec{n})$$

$$\begin{aligned} dN(v_x) &= N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} dv_x \int dv_y dv_z e^{-\frac{\beta}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \\ &= N \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} dv_x e^{-\frac{\beta}{2} m v_x^2} \end{aligned}$$

On obtient une gaussienne centrée en $v_x = 0$, donc $\bar{v}_x = 0$: la distribution de vitesse est bien isotrope.