Statistique de Maxwell-Boltzmann.

1 Cas de niveaux d'énergie distincts.

1.1 Loi de Boltzmann.

1.1.1 Les particules étudiées : id, ind, discernables.

1.1.2 Niveaux d'énergie - Dégénérescence.

Si plusieurs états pour un niveau d'énergie : dégénérescence g_i.

1.1.3 Complexions et macro-états d'un système.

Complexion : état de chacune des particules / Macro-état : nombre de particules par niveau d'énergie.

1.1.4 Probabilité d'un macro-état.

Toutes les complexions ont la même probabilité. Un macro-état est réalisé par W complexions. Pour un macro-état $\{N_i\}$: $\boxed{W = N! \cdot \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i}.}$

1.1.5 Macro-état le plus probable.

Pour $g_i \gg N_i$, on a : $\boxed{N_i = A \cdot g_i \cdot \exp\left(-\beta \cdot \varepsilon_i\right).}$ $\beta = \frac{1}{k \cdot T}$.

1.1.6 Etat d'équilibre macroscopique.

L'état d'équilibre est l'état le plus probable aux fluctuations près : $\frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.

1.1.7 Répartition de Boltzmann.

- Un niveau est d'autant plus peuplé qu'il est plus dégénéré.
- A l'équilibre, ε_i décroît $\Longrightarrow$ niveau peuplé.

1.1.8 Autres répartitions statistiques.

Statistique de Bose-Einstein. Particules indiscernables, et 2 particules peuvent occuper le même état quantique : $N_i = \frac{g_i}{B \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k_B \cdot T}\right) - 1}$.

Statistique de Fermi-Dirac. Particules indiscernables, mais principe d'exclusion de Paoli : $N_i = \frac{g_i}{B \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k_B \cdot T}\right) + 1}$.

Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée. Quand $N_i \ll g_i$: $N_i = \frac{1}{B} \cdot g_i \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B \cdot T}\right)$.

1.2 Énergie et entropie.

1.2.1 Énergie : $E = \sum_i N_i \cdot \varepsilon_i$.

1.2.2 Entropie.

Définition statistique : $\boxed{S = k_B \cdot \ln W.}$

Evolution d'un système isolé. Evolution d'un EI à un EF plus probable $\Longrightarrow$ $W_f > W_i$.

Lien avec l'entropie de Clausius. Dans le cas non-dégénéré, ie. $g_i = 1$. $W = \dfrac{N!}{\prod N_i!}$ donne S.

Variation de S entre 2 états. $\delta Q = \sum \varepsilon_i \cdot dN_i$, $\delta W = \sum N_i \cdot d\varepsilon_i$, $\beta = \dfrac{1}{k_B \cdot T}$.

1.3 Exemples.

2 Cas de niveaux d'énergie continus.

2.1 Du discret au continu.

2.1.1 Densité d'état.

Nombre d'états compris entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$. $\sum_{\varepsilon < \varepsilon_i < \varepsilon + d\varepsilon} g_i = g(\varepsilon) \cdot d\varepsilon$.

Nombre de particules entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$. $\sum_{\varepsilon < \varepsilon_i < \varepsilon + d\varepsilon} N_i = dN$.

2.1.2 Loi de Boltzmann.

$dN = A \cdot \exp\left(\dfrac{-\varepsilon}{k_b \cdot T}\right) \cdot g(\varepsilon) \cdot d\varepsilon.$

Il faut : $\Delta\varepsilon \ll k_B \cdot T$.

2.2 Exemples.

2.2.1 Expérience de Perrin.

Gomme-goutte dans de l'eau $\Longrightarrow$ concentration dépend de l'altitude. (a donné la première estimation du nombre d'Avogadro)

2.2.2 Théorie du paramagnétisme de Langevin.