

Recettes pour calculer les équations d'état d'un système arbitraire

♣ **Ensemble microcanonique:** $S(N, V, E) = k \ln(\Omega), \quad \Omega = \sum_{\ell} 1$
 (N, V, E fixés)

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \implies \left. \begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} \\ \frac{P}{T} &= \frac{\partial S}{\partial V} \\ \frac{\mu}{T} &= -\frac{\partial S}{\partial N} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Eliminer } E \text{ entre ces 2 équations (qui font intervenir } N, V, E) \\ \text{pour obtenir l'équation d'état pour la pression: } P = P(N, V, T) \end{array}$$

Ces formules donnent en réalité les **valeurs moyennes** $\langle T \rangle, \langle P \rangle, \langle \mu \rangle$, notées ici T, P et μ comme en thermo. Seuls N, V et E ne fluctuent pas.

♣ **Ensemble canonique:** $F(N, V, T) = -kT \ln(\mathcal{Z}), \quad \mathcal{Z} = \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}$
 (N, V, T fixés)

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \implies \begin{aligned} P &= -\frac{\partial F}{\partial V} && \leftarrow \text{équation d'état } P(N, V, T) \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ \mu &= \frac{\partial F}{\partial N} \end{aligned}$$

$$F = E - TS \implies E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}) \leftarrow \text{équation d'état } E(N, V, T)$$

♣ **Ensemble grand-canonique:** $J(\mu, V, T) = -kT \ln(\Xi), \quad \Xi = \sum_{\ell} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}$
 (μ, V, T fixés)

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu \implies \left. \begin{aligned} S &= -\frac{\partial J}{\partial T} \\ P &= -\frac{\partial J}{\partial V} \\ N &= -\frac{\partial J}{\partial \mu} \end{aligned} \right\} \text{Eliminer } \mu \text{ entre ces 2 équations pour obtenir } P = P(N, V, T)$$

$$J = E - TS - \mu N \implies E = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln(\mathcal{Z})$$

♣ **Autres ensembles, par exemple (N, P, T) fixés :** même démarche

Équivalence des ensembles:

Les calculs dans les différents ensembles donnent les mêmes résultats dans la **limite thermodynamique** définie par $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ avec $\rho = N/V$ fixé.

Remarque: Si N est petit, les propriétés du système ne sont pas tout à fait les mêmes dans les différents ensembles. Il convient alors de distinguer les grandeurs (entropie, pression, potentiel chimique, ...) définies dans les ensembles microcanonique, canonique et grand-canonique en leur attachant par exemple un label mc, c ou gc respectivement. L'entropie vaut $S = -k \sum_{\ell} P_{\ell} \ln(P_{\ell})$ dans tous les cas, mais les probabilités P_{ℓ} ne sont pas les mêmes dans différents ensembles.