

ENSEMBLE ISOTHERME ISOBARE - ELEMENTS DE SOLUTION

1.

$$p(E_1, V_1) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E - E_1, V - V_1)}{\Omega_{total}}$$

$$\rho(V_1, r, p) = \text{const} \times \exp(-\beta H(r, p) - \beta P V_1)$$

$$Q_N(P, T) = \int dV \exp(-\beta P V) Q_N(V, T)$$

$$\langle V_1 \rangle = -k_B T \frac{\partial \ln Q_N}{\partial P}$$

$$\langle E_1 \rangle + P \langle V_1 \rangle = -\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta}$$

2.

$$P(V_1) = \frac{1}{Q_N(P, T)} Z_N(V_1, T) \exp(-\beta P V_1)$$

Le volume le plus probable V_1^* est obtenu en résolvant $(-dF/dV_1 = P)$. L'enthalpie libre peut être définie par $G(P, T) = Q_N(P, T) \simeq F(V_1^*, T) + P V_1^*$

3. $\sigma_V = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$

4. Exprimer l'enthalpie H du système comme une moyenne sur l'ensemble isotherme-isobare.

$$H = \langle E \rangle + P \langle V \rangle = \frac{d \ln Q_N(P, T)}{d\beta}$$

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{d^2 \ln Q_N(P, T)}{d\beta^2}$$

qui peut être lié aux fluctuations d'enthalpie

$$C_P = \frac{1}{k_B T^2} \sigma_H$$

6. Application au gaz parfait:

$$G = k_B T (N + 1) \log(\beta P \Lambda^3)$$

(en prenant Λ^3 comme discrétisation du volume.

Formulaire:

$$I_n = \int_0^{+\infty} dx x^n e^{-ax} = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (1)$$

¹Jean-Louis Barrat; 04 72 44 85 65; barrat@dpm.univ-lyon1.fr ; <http://dpm.univ-lyon1.fr/~barrat>