Physique moderne

14 octobre 2024 - Chimie Shanghai - 华东理工大学

Pascal Wang

email: pascal.wang.tao@ecust.edu.cn

Programme de la séance

0) Révisions sur les ensembles statistiques

- L'ensemble microcanonique (微正则系综)
- L'ensemble canonique (正则系综) - exemple de la distribution des vitesses de Maxwell

I) Théorème d'équipartition de l'énergie (均分定理)

II) Les capacités thermiques (热容量) du gaz parfait et des solides

1) Gaz parfait monoatomique (完美的单原子气体)
2) Gaz parfait diatomique (二原子)
3) Les solides
   a) Loi de Dulong et Petit (杜龙和佩蒂特定律)
   b) Modèle d'Einstein (爱因斯坦模型, reprise du cours de 范老师)

0) Révisions sur les ensembles statistiques

1) Comment savoir dans quel ensemble statistique se placer?

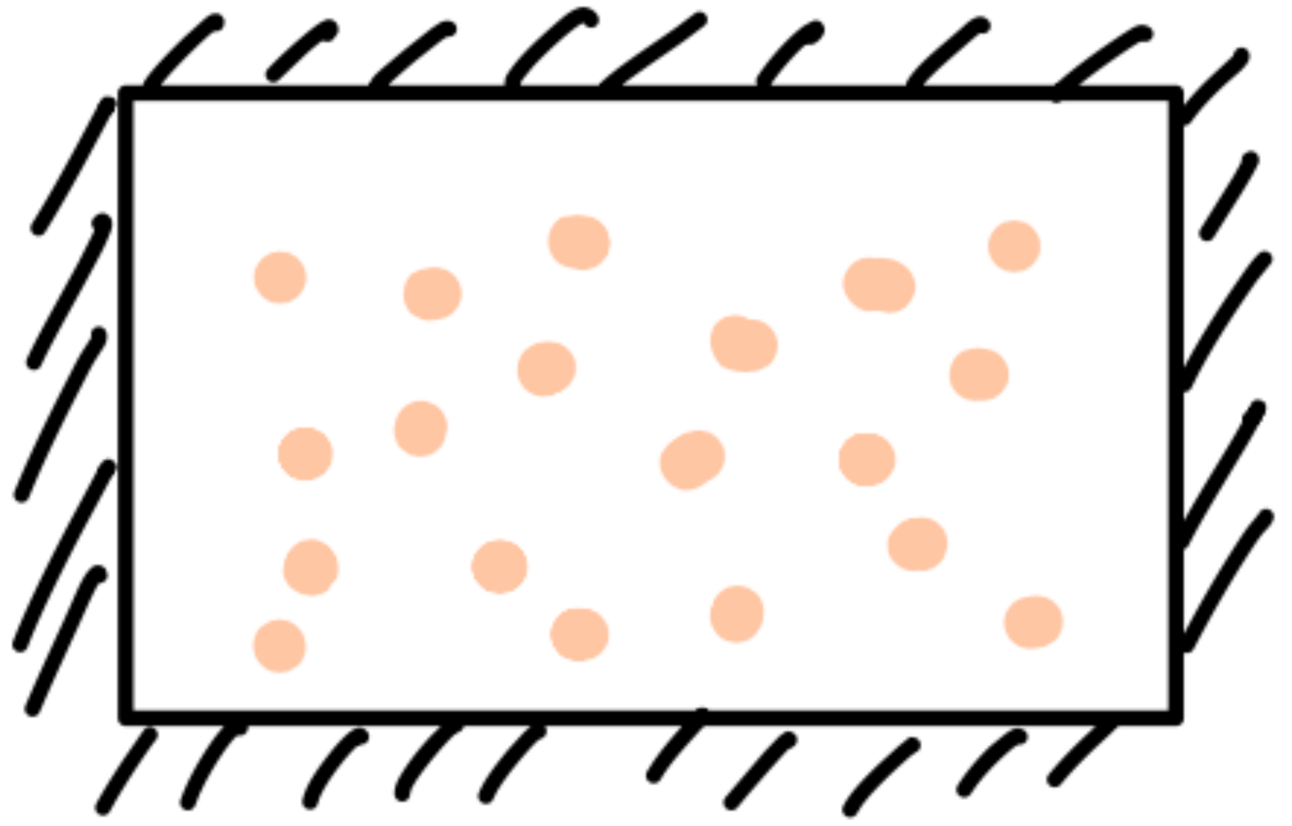
- Si le système est isolé, alors E, V, N sont fixés et on se place dans l'ensemble microcanonique (微正则系综)
- Si T, N, V sont fixés, alors on se place dans l'ensemble canonique (正则系综)
- Si T, μ, V sont fixés, on se place dans l'ensemble grand canonique (巨正则系综)

0) Révisions sur les ensembles statistiques

1) Comment savoir dans quel ensemble statistique se placer?

<u>Exemples</u>

a) un gaz dans une enceinte fermée et calorifugée (隔热)



L'enceinte est fermée donc N est fixé

L'enceinte est calorifugée donc E est fixé.

En fait le système est isolé.

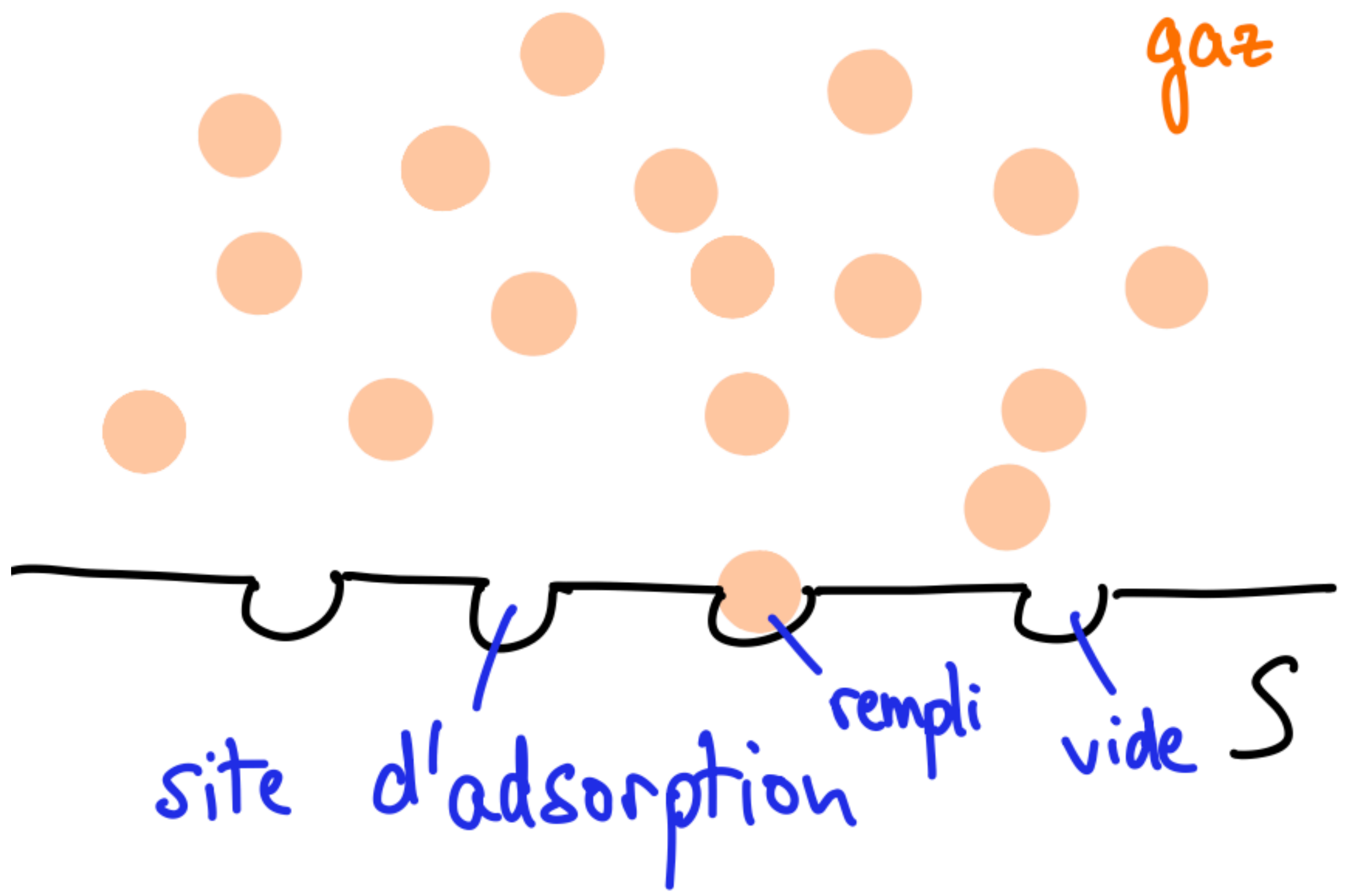
Donc, on travaille dans l'ensemble microcanonique (微正则系综)

0) Révisions sur les ensembles statistiques

1) Comment savoir dans quel ensemble statistique se placer?

<u>Exemples</u>

b) une surface S comportant des sites d'adsorption (吸附点) et qui est en équilibre (平衡) avec un gaz



Le nombre N de particules sur la surface S n'est pas fixé.
Le potentiel chimique μ (化学势) et la température T (温度) sont imposés par le gaz, qui agit comme un thermostat et un réservoir de particules.

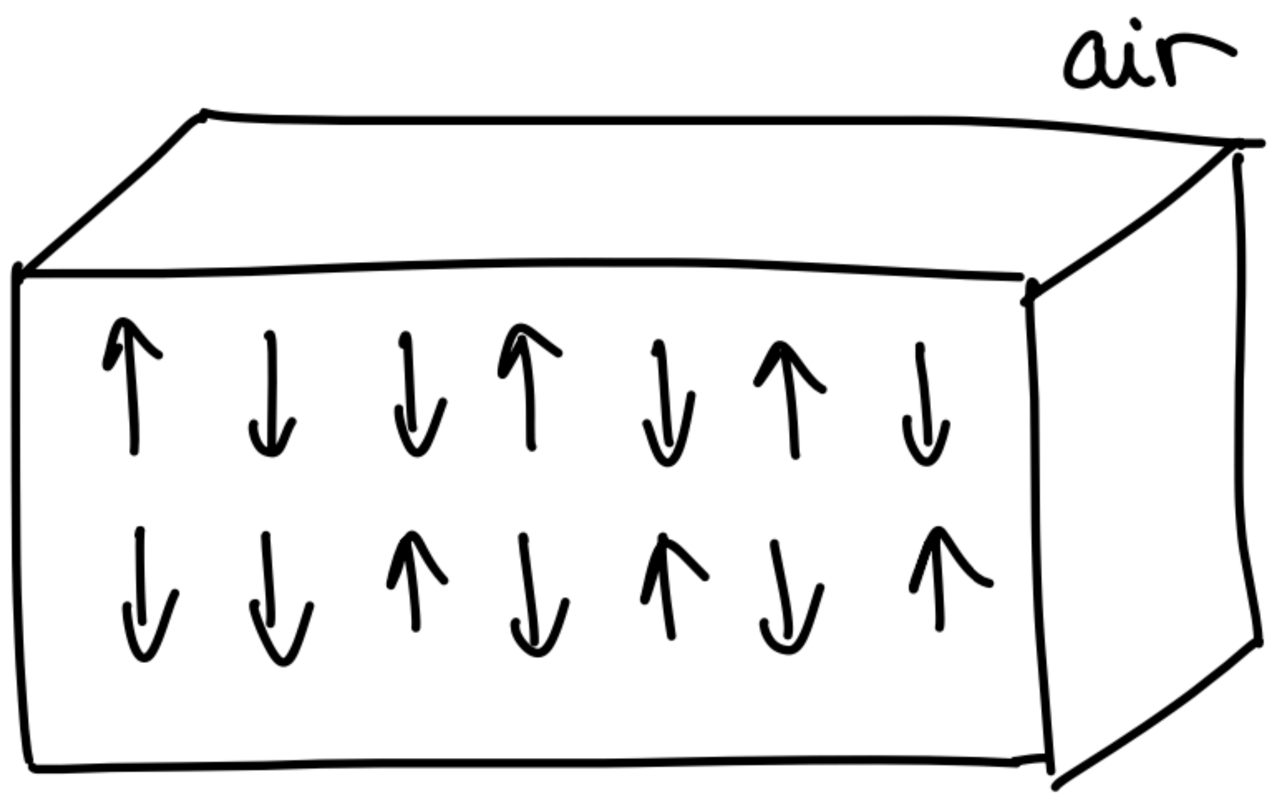
Donc on travaille dans l'ensemble grand canonique (巨正则系综)

0) Révisions sur les ensembles statistiques

1) Comment savoir dans quel ensemble statistique se placer?

<u>Exemples</u>

c) un matériau magnétique (磁性材料) comportant des spins (自旋) qui interagissent entre eux, en contact avec l'air (气).



Le nombre N de spins dans le matériau est fixé. La température T est imposée par l'air qui agit comme un thermostat.

Donc, on travaille dans l'ensemble canonique (正则系综).

0) Révisions sur les ensembles statistiques

2) L'ensemble microcanonique (微正则系综)

Le système est isolé (E, N, V sont constants) et à l'équilibre (平衡).

Le postulat microcanonique énonce que les micro-états (微观状态) sont équiprobables.

Un micro-état a donc une probabilité

$$p_i = \frac{1}{W(E)}$$ où $W(E)$ est le nombre de micro-états accessibles d'énergie E

L'entropie (熵) microcanonique est définie par $S = k_B \ln W(E)$

La température (温度) microcanonique est définie par $\left.\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$

0) Révisions sur les ensembles statistiques

2) L'ensemble microcanonique (微正则系综)

Le système est isolé (E, N, V sont constants) et à l'équilibre (平衡).

Le postulat microcanonique énonce que les micro-états (微观状态) sont équiprobables.

Un micro-état a donc une probabilité

$$p_i = \frac{1}{W(E)}$$ où $W(E)$ est le nombre de micro-états accessibles d'énergie E

0) Révisions sur les ensembles statistiques

3) L'ensemble canonique (正则系综)

Le système est à une température d'équilibre T.

La probabilité d'un micro-état i est proportionnelle au facteur de Boltzmann e^{-E_i/k_BT}

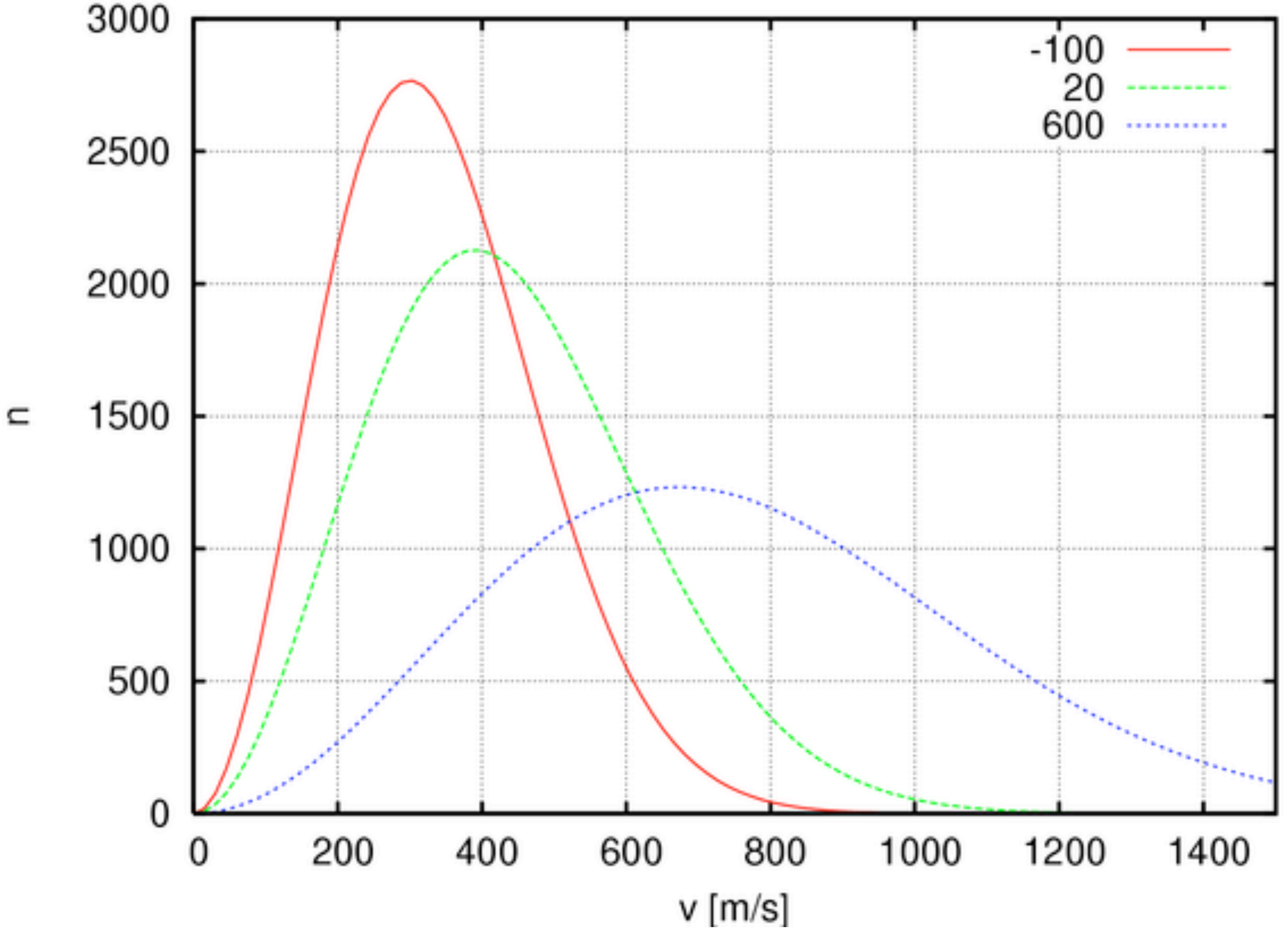
$$p_i = \frac{e^{-E_i/k_BT}}{Z} \text{ où } Z = \sum_{\{i\}} e^{-E_i/k_BT}$$ est la fonction de partition (配分函数)

Pour des niveaux d'énergie continus, on exprime

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, \rho(E)\, e^{-E/k_BT}$$ avec $\rho(E)$ la densité d'état (状态密度)

0) Révisions sur les ensembles statistiques

3) L’ensemble canonique (正则系综), distribution des vitesses de Maxwell



Comment expliquer la distribution (de la norme) des vitesses des molécules d’un gaz parfait?

Distribution des vitesses (速度分布) des molécules d'oxygène, à –100 °C, 20 °C et 600 °C.

Méthode dans l'ensemble canonique

Etape 1 : Déterminer l'ensemble statistique pertinent. Ici on se place dans l'ensemble canonique (正则系综) i.e. température (温度) T et nombre de particules N fixés

Etape 2 : Déterminer les micro-états (微观状态) et éventuellement leur dégénérescence $W(E)$ (简并度) ou la densité d'états $\rho(E)$ (状态密度)

Etape 3 : Calculer la fonction de partition (配分函数) Z en sommant sur les micro-états

Etape 4 : On déduit toutes les grandeurs thermodynamiques (热力学量) avec Z et ses dérivées (导数).

énergie (能量) $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z)$

énergie libre (自由能) $F = -k_B T \ln Z$

entropie (熵) $S = (\langle E \rangle - F)/T$

pression (压力) $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$

etc.

capacité thermique (热容量) $C_V = \left.\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_{V,N}$

potentiel chimique (化学势) $\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$

0) Révisions sur les ensembles statistiques

4) Récapitulatif

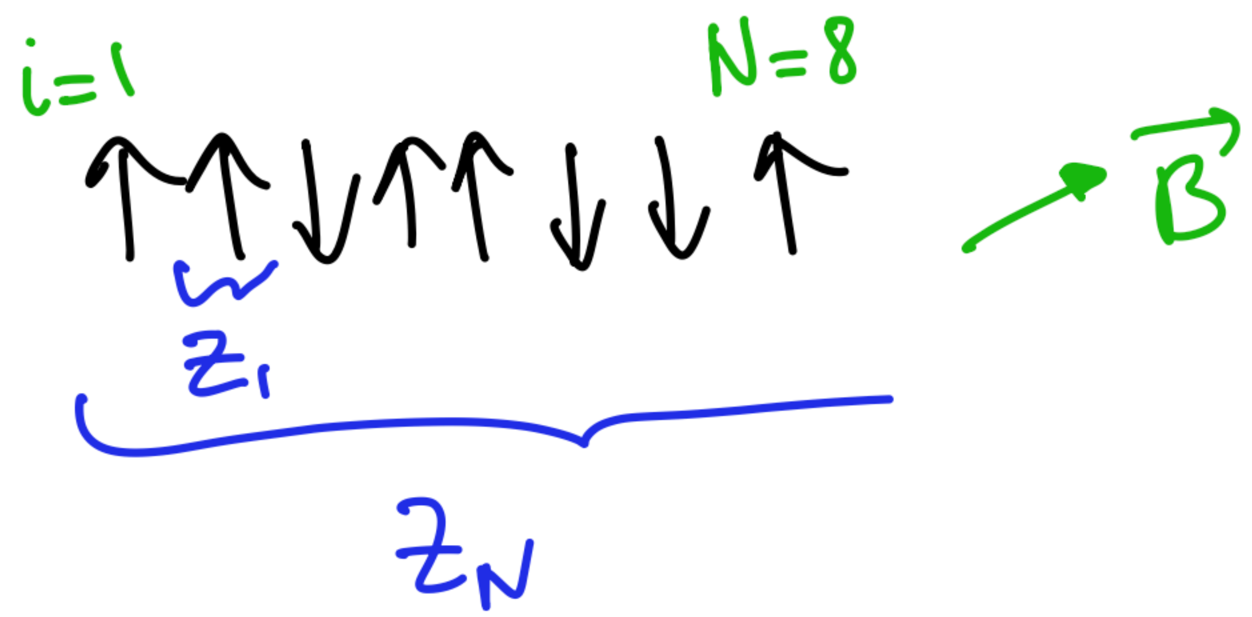
Ensemble	Microcanonique	Canonique	Grand canonique (abordé lundi prochain)
Paramètres fixes	E, N, V	T, V, N	T, μ, V
Probabilité d'un état (cas discret)	$p_i = \frac{1}{W}$	$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z}$	$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}}}{\mathcal{Z}}$
Fonction de partition	W	$Z = \sum_{\{i\}\ \text{micro états}} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$	$\mathcal{Z} = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}}$
Potentiel thermodynamique	$-S = -k_B \ln W$	$F = -k_B T \ln Z$	$J = -k_B T \ln \mathcal{Z}$

0) Révisions sur les ensembles statistiques

4) Récapitulatif

<u>Propriété importante</u> : Les fonctions de partition (配分函数) Z se multiplient pour des systèmes et des degrés de liberté (自由度) indépendants.

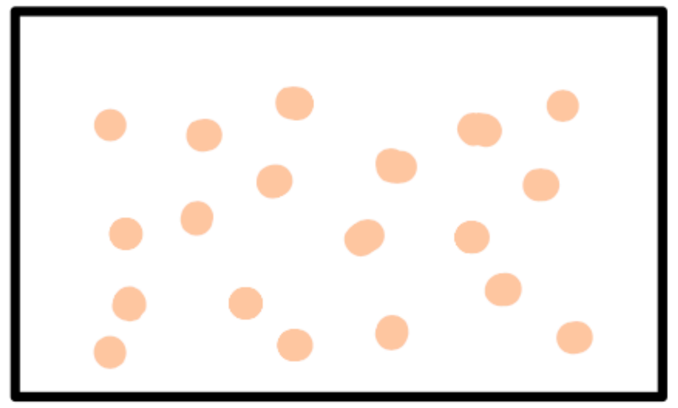
<u>Exemples</u>



matériau paramagnétique (顺磁材料) avec des spins indépendants et identiques dans un champ magnétique (磁场) $\vec{B}$

$$Z_N = \prod_{i=1}^{N} \underbrace{z_i}_{= z_1} = z_1^N \quad \text{(identiques)}$$

T,V,N



gaz parfait dans une enceinte : N particules indépendantes et indiscernables (不可区分的粒子)

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

I) Théorème d'équipartition de l'énergie

Hypothèses et énoncé du théorème d'équipartition de l'énergie (均分定理)

Dans l'ensemble canonique, chaque degré de liberté continu, classique, quadratique (二次) en énergie et indépendant

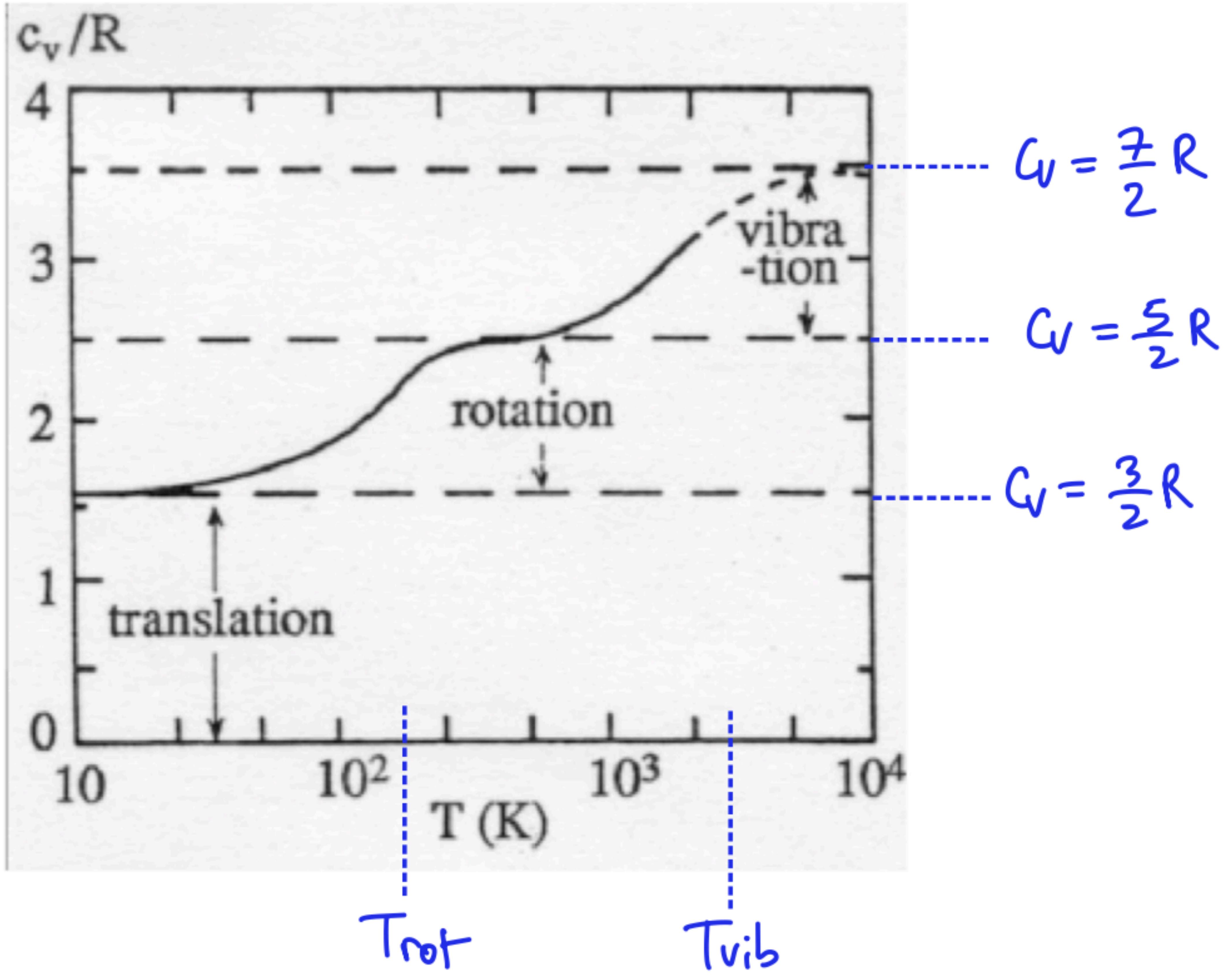
contribue pour $\frac{1}{2}k_B T$ à la valeur moyenne (平均值) de l'énergie.

Exemple : l'énergie cinétique (动能) d'une particule $E_c = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$

II) La capacité thermique des gaz et des solides

1) Le gaz parfait monoatomique (完美的单原子气体)

2) Le gaz parfait diatomique (二原子)

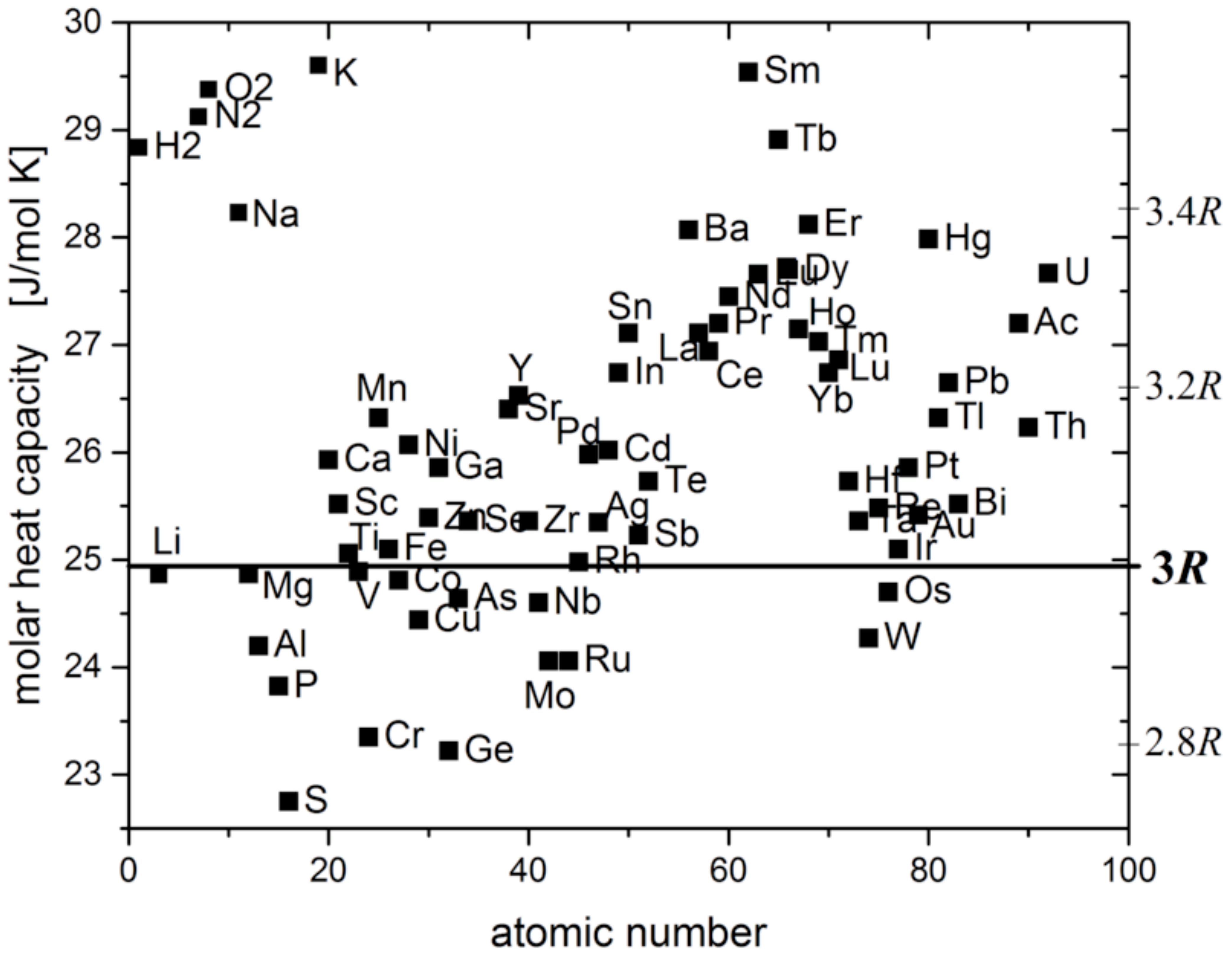


Source : BFR, Thermodynamique

II) La capacité thermique des gaz et des solides

3) Les solides

a) La loi de Dulong et Petit (杜龙和佩蒂特定律)



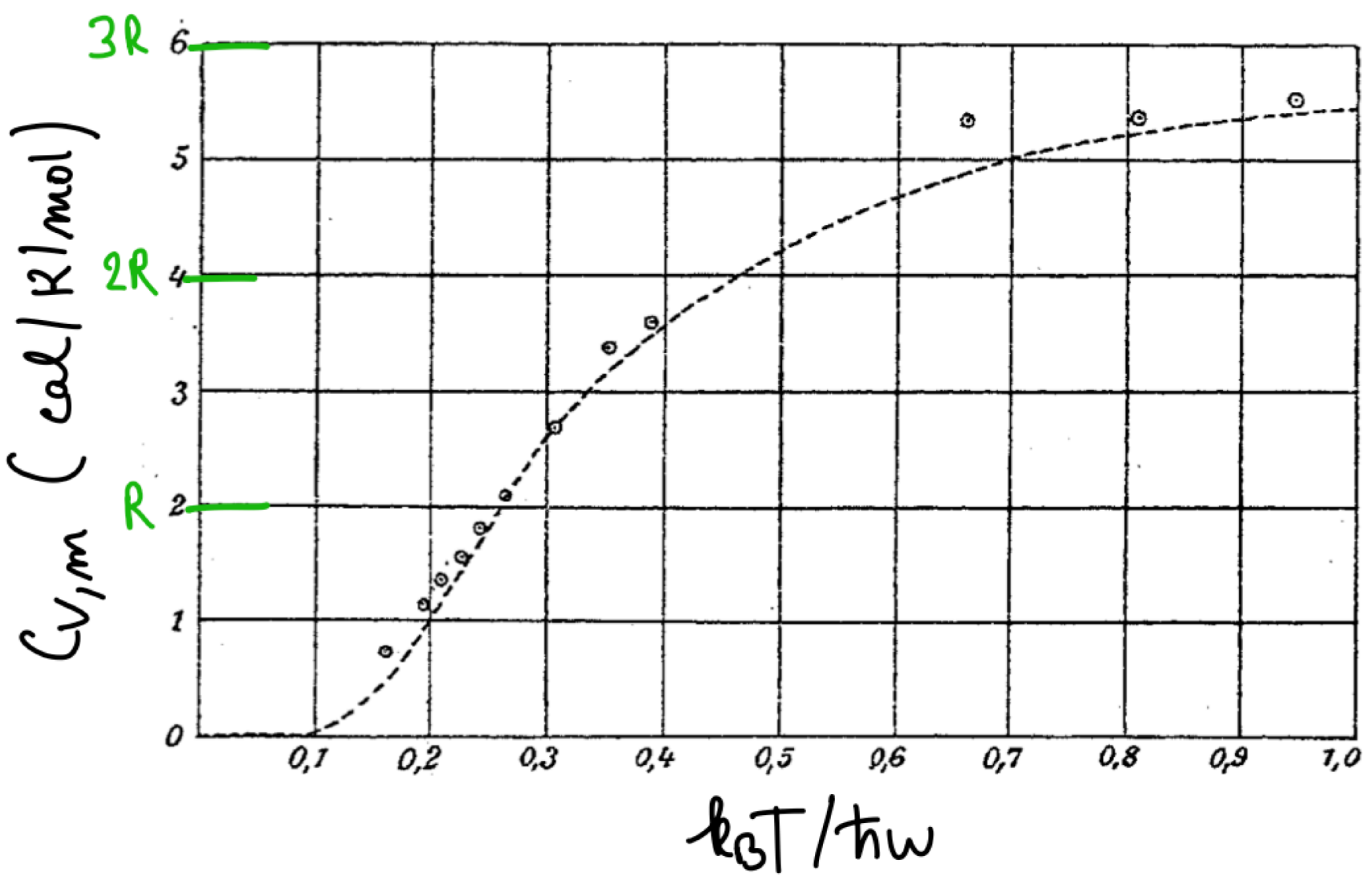
Capacité thermique molaire à 25°C.

Les valeurs se situent autour de $C_{v,m} = 3R$

II) La capacité thermique des gaz et des solides

3) Les solides

a) La loi de Dulong et Petit (杜龙和佩蒂特定律)



Points : mesure expérimentale (实验测量) de la capacité thermique molaire du diamant (钻) en fonction de la température (温度) réduite $k_BT/\hbar\omega$

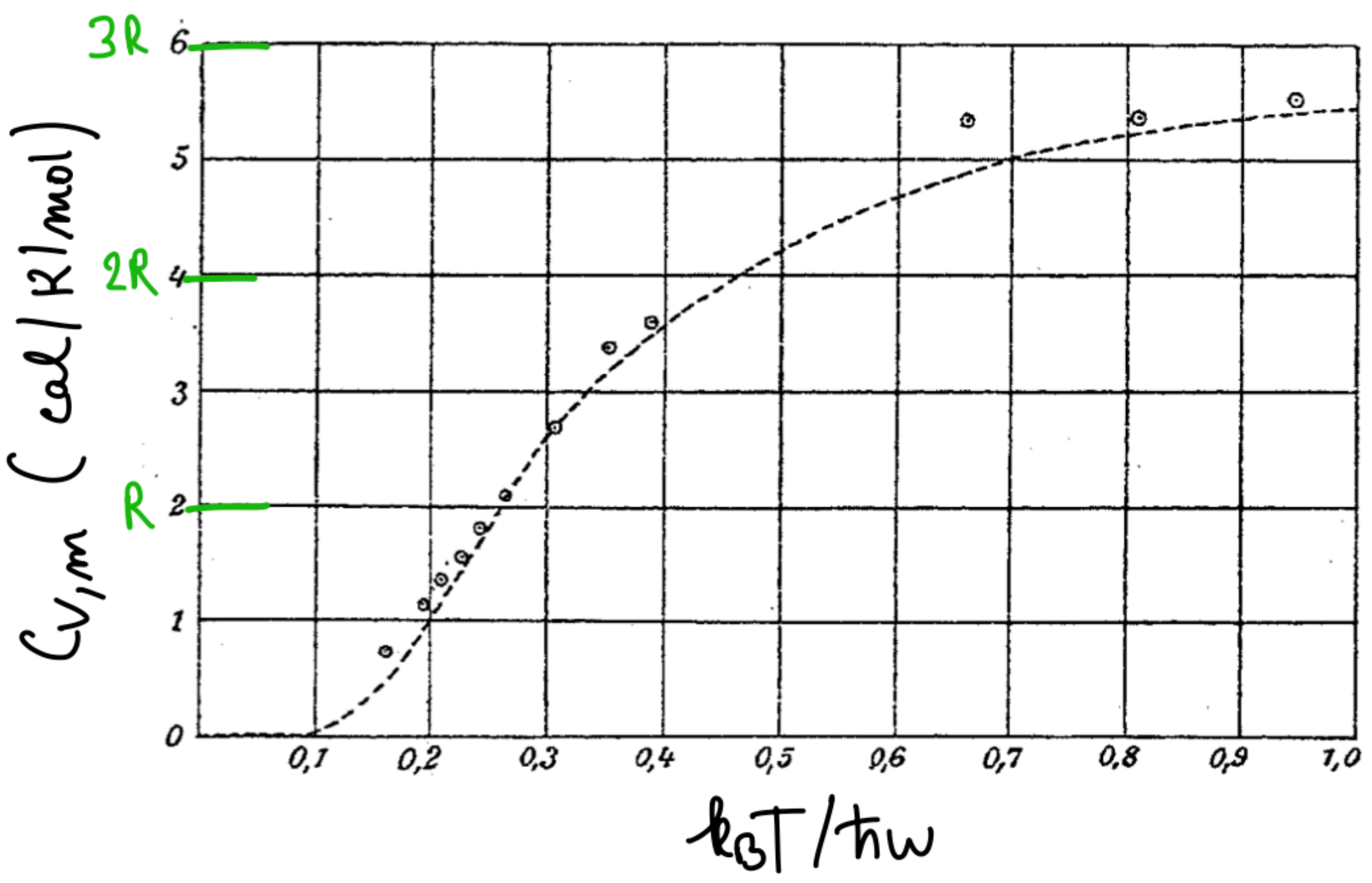
La loi de Dulong et Petit n'est pas vérifiée à basse température (低温) !

Figure extraite de l'article de 1907 d'Einstein

II) La capacité thermique des gaz et des solides

3) Les solides

b) Le modèle d'Einstein



Points : mesure expérimentale (实验测量) de la capacité thermique molaire du diamant (钻) en fonction de la température (温度) réduite $k_BT/\hbar\omega$

Pointillés : le modèle d'Einstein

Figure extraite de l'article de 1907 d'Einstein

Take-home messages

Récapitulatif

abordé lundi prochain

Ensemble	Microcanonique	Canonique	Grand canonique
Paramètres fixes	E, N, V	T, V, N	T, μ, V
Probabilité d'un état (cas discret)	$p_i = \frac{1}{W}$	$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z}$	$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}}}{\mathcal{Z}}$
Fonction de partition	W	$Z = \sum_{\substack{\{i\} \\ \text{micro} \\ \text{états}}} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$	$\mathcal{Z} = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}}$
Potentiel thermodynamique	$-S = -k_B \ln W$	$F = -k_B T \ln Z$	$J = -k_B T \ln \mathcal{Z}$

Take-home results

I) Théorème d'équipartition de l'énergie (均分定理)

Chaque degré de liberté continu, classique, quadratique (二次) en énergie et indépendant contribue pour $\frac{1}{2}k_B T$ à la valeur moyenne (平均值) de l'énergie.

II) Les capacités thermiques (热容量) du gaz parfait et des solides

1) Gaz parfait monoatomique — $C_{v,m}$ purement cinétique

2) Gaz parfait diatomique — degrés de liberté supplémentaires : vibration et rotation

3) Les solides
   a) Loi de Dulong et Petit valable à haute température : oscillateurs classiques
   b) Modèle d'Einstein : en considérant des oscillateurs quantiques

Prochain chapitre : l'ensemble grand canonique (巨正则系综)

Take-home messages

Recapitulatif

abordé lundi prochain

Ensemble	Microcanonique	Canonique	Grand canonique
Paramètres fixes	E, N, V	T, V, N	T, μ, V
Probabilité d'un état (cas discret)	$p_i = \frac{1}{W}$	$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z}$	$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}}}{\mathcal{Z}}$
Fonction de partition	W	$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ ($\{i\}$: micro états)	$\mathcal{Z} = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}}$
Potentiel thermodynamique	$-S = -k_B \ln W$	$F = -k_B T \ln Z$	$J = -k_B T \ln \mathcal{Z}$