

Physique Statistique

CHAPITRE 3

Systemes à spectre discret d'énergie

Dr N'CHO Janvier Sylvestre

Distribution de probabilité

L'ensemble canonique correspond à un système pour lequel on a fixé :

- T la température ;
- V le volume ;
- N le nombre de particules.

En pratique, la « bonne » variable thermodynamique associée à l'ensemble canonique est l'énergie libre F .

Pour l'ensemble canonique, la probabilité de trouver un système dans un état quantique α d'énergie E est proportionnelle à $e^{-E_\alpha/k_B T}$

$$\boxed{P_{T,V,N}(E_\alpha) \propto e^{-\beta E_\alpha}} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

β est appelée température inverse

Fonction de partition

Définition (1)

Par définition, la somme des probabilité doit être égale à 1 :

$$\sum_{\{\alpha\}} P_{T,V,N}(E_\alpha) = \sum_{\{E_\alpha\}} g(E_\alpha) P_{T,V,N}(E_\alpha) = 1$$

$g(E_\alpha)$ la dégénérescence associée à E_α . Cette condition de normalisation fait apparaître une nouvelle grandeur :

$$Z = \sum_{\{\alpha\}} e^{-\beta E_\alpha} = \sum_{\{E_\alpha\}} g(E_\alpha) e^{-\beta E_\alpha}$$

Z est appelée fonction de partition

Définition (2)

Toutes les énergies sont référencées par rapport à l'état fondamental du système considéré. Cette grandeur ne dépend pas des états possibles du système car elle résulte de la sommation sur l'ensemble de ces derniers. Par contre, **elle dépend de la température T . La fonction de partition résulte de la « compétition » entre le facteur de Boltzmann et la dégénérescence associée à l'énergie correspondante.** Le facteur de Boltzmann fait rapidement tendre vers zéro le terme $g(E_\alpha)P_{T,V,N}(E_\alpha)$.

Cependant, la dégénérescence $g(E_\alpha)$ peut être extrêmement

Définition (3)

grande et faire en sorte que même des états d'énergie très supérieure à $k_B T$ aient une contribution non négligeable dans la fonction de partition. Connaissant Z on peut déterminer **la probabilité d'occupation d'un état d'énergie par** :

$$P(E_\alpha) = \frac{1}{Z} g(E_\alpha) e^{-\beta E_\alpha}$$

Cette loi correspond au cas à $g(E_\alpha)$ états quantiques d'énergie E_α , on parle **d'états dégénérés**.

Dans le cas où $g(E_\alpha) = 1$, on parle **d'états non dégénérés** et dans ce cas :

$$P(E_\alpha) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\alpha}$$

Définition (4)

La probabilité pour que l'énergie de α soit comprise entre E_α et $E_\alpha + dE_\alpha$ est alors

$$dP(E_\alpha) = \frac{1}{Z} \rho(E_\alpha) e^{-\beta E_\alpha} dE_\alpha$$

Où $\rho(E_\alpha)$ est le nombre de micro-états d'énergie comprise entre E_α et $E_\alpha + dE_\alpha$.

La relation de normalisation

$$\int_{E_0}^{\infty} dP(E_\alpha) = 1 \Rightarrow Z = \int_{E_0}^{\infty} \rho(E_\alpha) e^{-\beta E_\alpha} dE_\alpha$$

Définition (5)

Où E_0 est l'énergie de son niveau fondamental.

NB: Si les niveaux sont dégénérés, c'est-à-dire que certains niveaux ont la même énergie, il faut prendre en compte le facteur de dégénérescence c'est-à-dire le nombre de niveaux dégénérés dans les calculs.

Prenons l'exemple d'un spin soumis à un champ magnétique. Sa direction est soit la même que le champ, soit l'opposée et l'énergie vaut alors $E = \pm\mu B$. On peut calculer la fonction de partition associée : $Z = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh(\beta\mu B)$. Cependant dans l'hypothèse où le niveau d'énergie moins élevé serait dégénérée deux fois : $Z = 2 \times e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$. Le facteur 2 est important, le calcul des probabilités doit en tenir compte.

Population d'un état quantique

Le nombre n_α de particules sur le niveau E_α est donné par la relation :

$$n_\alpha = \frac{N}{Z} g(E_\alpha) e^{-\beta E_\alpha}$$

Considérons deux niveaux dont les énergies sont $E_1 = -E$ et $E_2 = +E$, $g_1 = g_2 = 1/2$:

$$Z = \frac{1}{2} e^{\beta E} + \frac{1}{2} e^{-\beta E} \Rightarrow \begin{cases} n_1 = \frac{N}{2 \cosh \beta E} e^{\beta E} \\ n_2 = \frac{N}{2 \cosh \beta E} e^{-\beta E} \end{cases}$$

Rapport de probabilités (1)

Le rapport de probabilités nous fournit des informations indépendamment de Z , constante de normalisation:

$$\frac{P(E_\alpha)}{P(E_\gamma)} = e^{-\frac{E_\alpha - E_\gamma}{k_B T}}$$

Interprétation physique: Les états d'énergie les plus faibles ont une probabilité plus grande d'être peuplés.

Si

$$E_\alpha \geq E_\gamma \Rightarrow P(E_\alpha) \leq P(E_\gamma)$$

Rapport de probabilités (2)

Application: Supposons un système de N particules à deux niveaux d'énergie tels que $E_1 = 0$ et $E_2 = 1 \text{ eV}$. On a simplement avec $k_B T \sim 25 \text{ meV}$

$$\frac{P(E_2)}{P(E_1)} = e^{-\frac{E_2}{k_B T}} \sim \frac{1}{2,3 \cdot 10^8}$$

Pour $N \sim \mathcal{N}$ soit une mole et sachant que

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{P(E_2)}{P(E_1)} \Rightarrow N_2 = N_1 \frac{P(E_2)}{P(E_1)} = (N - N_2) \frac{P(E_2)}{P(E_1)} = N \frac{1}{1 + \frac{P(E_1)}{P(E_2)}}$$

$N_2 \sim 2,6 \cdot 10^{15}$ particules dans le niveau excité

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (1)

Nous allons montrer que la fonction de partition Z donne accès à toutes les propriétés thermodynamiques du système en situation canonique.

□ L'énergie interne

Nous travaillons ici à volume V et nombre N de particules constants (V et N constants), l'énergie interne est la valeur moyenne de l'énergie sur l'ensemble canonique, avec la probabilité $P(E_\alpha)$ d'obtenir l'énergie E_α , alors l'expression de l'énergie moyenne est donnée par:

$$\langle E \rangle = \sum_{\{\alpha\}} E_\alpha P(E_\alpha) = \sum_{\{\alpha\}} E_\alpha \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta E_\alpha} \right) = \frac{\sum_{\{\alpha\}} E_\alpha e^{-\beta E_\alpha}}{Z}$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (2)

On a :

$$-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\{\alpha\}} e^{-\beta E_{\alpha}}}{\sum_{\{\alpha\}} e^{-\beta E_{\alpha}}} = \frac{\sum_{\{\alpha\}} E_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}}}{Z}$$

On obtient:

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (3)

□ La pression

Nous travaillons maintenant à T et N constants et supposons que le volume du système change de manière quasi-statique de V à la valeur $V + dV$, cette situation entraîne une modification des niveaux d'énergie E_α , la pression est donnée par :

$$P = - \left(\frac{\partial E_\alpha}{\partial V} \right)_{\beta, N}$$

La pression mesurée est la valeur moyenne de toutes les valeurs des pressions prise sur l'ensemble canonique, on écrit alors :

$$\langle P \rangle = \sum_{\{\alpha\}} P(E_\alpha) P = \frac{1}{Z} \sum_{\{\alpha\}} \left(- \frac{\partial E_\alpha}{\partial V} \right)_{\beta, N} e^{-\beta E_\alpha}$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (4)

$$\left(\frac{\partial e^{-\beta E_\alpha}}{\partial V} \right)_{\beta, N} = -\beta \left(\frac{\partial E_\alpha}{\partial V} \right)_{\beta, N} e^{-\beta E_\alpha}$$
$$\langle P \rangle = \frac{1}{\beta Z} \sum_{\{\alpha\}} \left(\frac{\partial E_\alpha}{\partial V} \right)_{\beta, N} e^{-\beta E_\alpha} = \frac{1}{\beta Z} \left(\frac{\partial (\sum_{\{\alpha\}} e^{-\beta E_\alpha})}{\partial V} \right)$$

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N}$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (5)

□ Capacité calorifique

La capacité calorifique à volume et nombres de particule constants (V et N constants) égale à:

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

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} \Rightarrow C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta}$$

$$\Rightarrow C_V = - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N}$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (6)

Finalement on a :

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} = k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N}$$

On peut calculer C_V à partir de l'écart-type ΔE associé à la grandeur E .

$$(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

On a:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} \\ &= -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}^2 + \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} = \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} - \left(\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right)_{V,N}^2 \end{aligned}$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (7)

$$\begin{aligned}\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\sum_{\{\alpha\}} e^{-\beta E_\alpha} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \sum_{\{\alpha\}} E_\alpha e^{-\beta E_\alpha} \right) \\ &= \sum_{\{\alpha\}} E_\alpha^2 \left(\frac{e^{-\beta E_\alpha}}{Z} \right)\end{aligned}$$

$$P(E_\alpha) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\alpha} \Rightarrow \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} = \sum_{\{\alpha\}} E_\alpha^2 P(E_\alpha) = \langle E^2 \rangle$$

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} \Rightarrow - \left(\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right)_{V,N}^2 = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}^2 = - \langle E \rangle^2$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (8)

$$\Rightarrow (\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N}$$

$(\Delta E)^2$ représente les **fluctuations d'énergie**

$$C_V = k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{V,N} \Rightarrow \boxed{C_V = k_B \beta^2 (\Delta E)^2}$$

□ L'entropie

Supposons que le nombre de particules est constant. Dans ce cas la fonction de partition Z dépend de deux variables T (ou β) et V :

$$Z = Z(\beta, V) = Z(T, V)$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (9)

$$\Rightarrow d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV$$

Soit :

$$d \ln Z = -\langle E \rangle d\beta + \beta \langle P \rangle dV$$

Or

$$d(\langle E \rangle \beta) = \langle E \rangle d\beta + \beta d\langle E \rangle$$

$$\Rightarrow d(\ln Z + \langle E \rangle \beta) = \beta(d\langle E \rangle + \langle P \rangle dV)$$

$$d\langle E \rangle = TdS - \langle P \rangle dV \Rightarrow d(\ln Z + \langle E \rangle \beta) = \beta T dS = \frac{1}{k_B} dS$$

Après intégration, on obtient :

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (10)

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

On choisit la constante d'intégration nulle car lorsque $\beta \rightarrow \infty$, $S \rightarrow k_B \ln g_0$, où est g_0 la dégénérescence de l'état fondamental.

□ L'énergie libre

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) \Rightarrow \langle E \rangle - TS = -k_B T \ln Z$$

Le premier terme représente l'énergie libre, donc on a:

$$F = -k_B T \ln Z$$

On peut déduire :

$$Z = e^{-\frac{F}{k_B T}}$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (11)

C'est l'expression liant l'énergie libre et la fonction de partition. Cette relation entre F et Z est particulièrement simple, parce que en thermodynamique on sait que quand les variables indépendantes choisies sont T , V , et N , l'énergie libre est la fonction d'état la plus appropriée pour traiter les problèmes. Dans notre cas de l'ensemble canonique, où nous avons les mêmes variables indépendantes, c'est la fonction de partition qui joue ce rôle.

□ Le potentiel chimique

Nous avons supposé dans la détermination de l'entropie et l'énergie libre que le nombre de particules N du système était constant.

Supposons ici que N varie. Alors la différentielle de F donne :

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (11)

$$-d(k_B T \ln Z) = -k_B \left(\frac{\partial}{\partial T} T \ln Z \right)_{V,N} dT - k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_{T,N} dV - k_B T \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln Z \right)_{T,N} dN$$

$$dF = -d(k_B T \ln Z) = -SdT - PdV + \mu dN$$

En identifiant avec l'expression précédente on retrouve :

$$S = k_B \left(\frac{\partial T \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N}$$
$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (11)

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Finalement on a :

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V}$$

Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques (10)

On peut ainsi voir que les fonctions de partitions sont des objets mathématiques qui contiennent l'ensemble des propriétés à l'équilibre d'un système. **En effet, une fois que l'on a accès à la fonction de partition d'un système, cela sous-entend non seulement que l'on a sa spectroscopie complète, mais également toutes les informations thermodynamiques associées : entropie, enthalpie, température, capacité calorifique, etc.** En effet, toutes ces grandeurs découlent directement de l'expression de la fonction de partition en fonction des différents paramètres.

Factorisation de la fonction de partition (1)

On suppose que l'énergie d'un état du système peut s'écrire sous la forme :

$$E = E_{translation} + E_{rotation} + E_{vibration} + E_{electronique} + E_{nucleaire}$$

ce qui revient à dire que l'expression des niveaux énergétiques associés à chaque type de degré de liberté sont indépendants. La fonction de partition d'une molécule peut alors se factoriser sous la forme suivante :

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{translation} \times \mathbf{Z}_{rotation} \times \mathbf{Z}_{vibration} \times \mathbf{Z}_{electronique} \times \mathbf{Z}_{nucleaire}$$

Factorisation de la fonction de partition (2)

Degré de liberté	Écarts énergétiques	Fonction de partition
translation	1 cm^{-1}	$Z \gg 1$
rotation	10 cm^{-1}	$Z \gg 1$
vibration	1000 cm^{-1}	$Z \approx 1$
électronique	1 eV	$Z = 1$
nucléaire	1 MeV	$Z = 1$

– Ordre de grandeur des écarts énergétiques en fonction du degré de liberté considéré. Le terme $k_B T$ vaut environ 210 cm^{-1} à 300 K.

Expression de quelques fonctions de partition (1)

Pour la calcul des fonctions de partition, on se place ici tout le temps dans l'ensemble canonique.

□ Fonction de partition de vibration

Pour un oscillateur harmonique

$$E_{vibration} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

La fonction de partition associée s'écrit donc :

$$Z_{vibration} = \sum_n e^{-\beta E_{vibration}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}$$

Expression de quelques fonctions de partition (2)

□ Fonction de partition de rotation

Pour une molécule diatomique hétéronucléaire

$$E_{rotation} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1)$$

Avec J un nombre entier et $I = \mu r_{AB}^2$ le moment d'inertie associé. La dégénérescence associée est $2J + 1$, la fonction de partition s'écrit donc :

$$Z_{rotation} = \sum_0^{\infty} (2J + 1) e^{-\beta E_{rotation}} \cong \frac{(8\pi^2 I k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^2}$$

Expression de quelques fonctions de partition (3)

□ Fonction de partition de translation

Pour une particule dans une boîte de dimension $a \times b \times c$.

$$E_{translation} = \frac{h^2}{8m} \left(\left(\frac{n_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_b}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_c}{c} \right)^2 \right)$$

Avec n_a , n_b et n_c des nombres entiers.

La fonction de partition associée s'écrit donc :

$$Z_{translation} = \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} e^{-\beta E_{translation}} \cong \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} abc$$

Expression de quelques fonctions de partition (4)

la fonction de partition d'un gaz parfait monoatomique dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann s'écrit pour N particules

$$Z_{GPM}(T, V, N) = \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N$$

La pression moyenne est obtenue par exemple

$$\langle P \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \frac{k_B T N}{V} \Rightarrow \langle P \rangle V = N k_B T$$

On retrouve bien l'équation d'état du gaz parfait.

Équivalence entre les ensembles

En physique statistique, il existe plusieurs ensembles auxquels correspondent des grandeurs thermodynamiques adaptées au calcul des différentes fonctions d'état

Ensemble	Variables fixées	Fonction de partition	Fonction d'état « naturelle »
micro-canonique	N, V, E		U
canonique	N, V, T	Z	F
grand-canonique	$\mu, V, T,$	Θ	G

À la limite thermodynamique, il y a équivalence entre les différents ensembles. La limite thermodynamique correspond à :

$$N \rightarrow \infty ; V \rightarrow \infty ; \frac{N}{V} \rightarrow \infty$$

Système de N particules indépendantes (1)

Pour un ensemble de N particules indépendantes, les énergies moléculaires s'additionnent et les fonctions de partition par molécule se multiplient donc pour obtenir la fonction de partition globale.

$$Z = \sum_{i=1}^N \sum_{\{\alpha\}} e^{-\beta E_{i,\alpha}} = z_1 \times z_2 \times \cdots \times z_N = \prod_{i=1}^N z_i$$

où:

- $E_{i,\alpha}$ est l'énergie de la particule i dans l'état α ;
- z_i est la fonction de partition de la particule i

Système de N particules indépendantes (2)

Si toutes les particules sont identiques, on a alors :

$$z_i = z, \forall i; \quad \boxed{Z = z^N}$$

Seulement, avec cette expression, on effectue un double comptage : en effet, on considère alors comme différents des états pour lesquels des particules indicées i et j sont interchangées. **Pour corriger ce phénomène de double-comptage lié à l'indiscernabilité,** il faut corriger la fonction de partition par un terme $N!$:

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N z_i = \frac{z^N}{N!}}$$

Système de N particules indépendantes (3)

On peut calculer ainsi les probabilités associées :

$$P(E_{\text{systeme}}) = \prod_{i=1}^N p_i$$

Où

$$p_i(E_{i,\alpha}) = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta E_{i,\alpha}}$$

$p_i(E_{i,\alpha})$ est la probabilité d'observer la particule i dans l'état α

Système de N particules indépendantes (3)

Calculons quelques grandeurs thermodynamiques pour N particules indiscernables

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left(\frac{z^N}{N!} \right) = -Nk_B T \ln z + k_B T \ln N!$$

$$F = -Nk_B T \ln z + Nk_B T \ln N - Nk_B T$$

Ce qui permet d'en déduire l'expression du potentiel chimique :

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} \Rightarrow \mu = -k_B T \ln z + k_B T \ln N = -k_B T \ln \left(\frac{z}{N} \right)$$

Système de N particules indépendantes (4)

Pour un système de N particules indépendantes :

$$\langle E_{syst,tot} \rangle = N \langle E \rangle$$

L' écart quadratique moyen pour la population totale des N particules est :

$$(\Delta E_{syst,tot})^2 = \langle E_{syst,tot}^2 \rangle - \langle E_{syst,tot} \rangle^2 = \langle E_{syst,tot}^2 \rangle - N^2 \langle E \rangle^2$$

L'énergie totale du système de N particules est :

$$E_{syst,tot} = \sum_{\alpha=1}^N E_{\alpha} = (E_1 + E_2 + \cdots + E_{N-1} + E_N)$$

Système de N particules indépendantes (4)

On en déduit que:

$$E_{syst,tot}^2 = (E_1 + E_2 + \dots + E_N) (E_1 + E_2 + \dots + E_N)$$

Dans $E_{syst,tot}^2$, il y a N termes de la forme E_α^2 et $N(N - 1)$ termes de la forme $E_\alpha E_\gamma$ avec $\alpha \neq \gamma$.

Lorsqu'on passe à la moyenne $\langle E_{syst,tot}^2 \rangle$ on a:

$$\langle E_1^2 \rangle + \langle E_2^2 \rangle + \dots + \langle E_N^2 \rangle$$

Les N particules sont indépendantes donc:

$$\langle E_\alpha^2 \rangle = \langle E_\gamma^2 \rangle = \langle E^2 \rangle$$

D'où:
$$\langle E_1^2 \rangle + \langle E_2^2 \rangle + \dots + \langle E_N^2 \rangle = N \langle E^2 \rangle$$

Système de N particules indépendantes (4)

Il reste $N(N - 1)$ termes de la forme $\langle E_\alpha E_\gamma \rangle$ on a:

$$\langle E_\alpha E_\gamma \rangle = \langle E_\alpha \rangle \times \langle E_\gamma \rangle = \langle E \rangle^2$$

Puisque les N particules sont indépendantes.

$$(\Delta E_{syst,tot})^2 = \langle E_{syst,tot}^2 \rangle - N^2 \langle E \rangle^2$$

$$\Rightarrow (\Delta E_{syst,tot})^2 = N \langle E^2 \rangle + N(N - 1) \langle E \rangle^2 - N^2 \langle E \rangle^2$$

$$\Rightarrow (\Delta E_{syst,tot})^2 = N(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

$$\Rightarrow \boxed{(\Delta E_{syst,tot})^2 = N(\Delta E)^2}$$

Système de N particules indépendantes (4)

$$\Rightarrow \Delta E_{syst,tot} = \sqrt{N} \Delta E$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta E_{syst,tot}}{\langle E_{syst,tot} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta E}{\langle E \rangle}$$

Les fluctuations relatives de l'énergie diminuent lorsque le nombre de particules augmente.

Systemes à deux niveaux d'énergie

Probabilités et énergie moyenne (1)

On considère $\varepsilon > 0$ une énergie telle que $E_1 = +\varepsilon$ et $E_2 = -\varepsilon$, les lois de probabilité sont :

$$Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} = e^{-\beta \varepsilon} + e^{\beta \varepsilon} = 2 \cosh \beta \varepsilon$$

$$p_1 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon} = \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{2 \cosh \beta \varepsilon}$$

$$p_2 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2} = \frac{1}{Z} e^{\beta \varepsilon} = \frac{e^{\beta \varepsilon}}{2 \cosh \beta \varepsilon}$$

L'énergie moyenne se calcule selon :

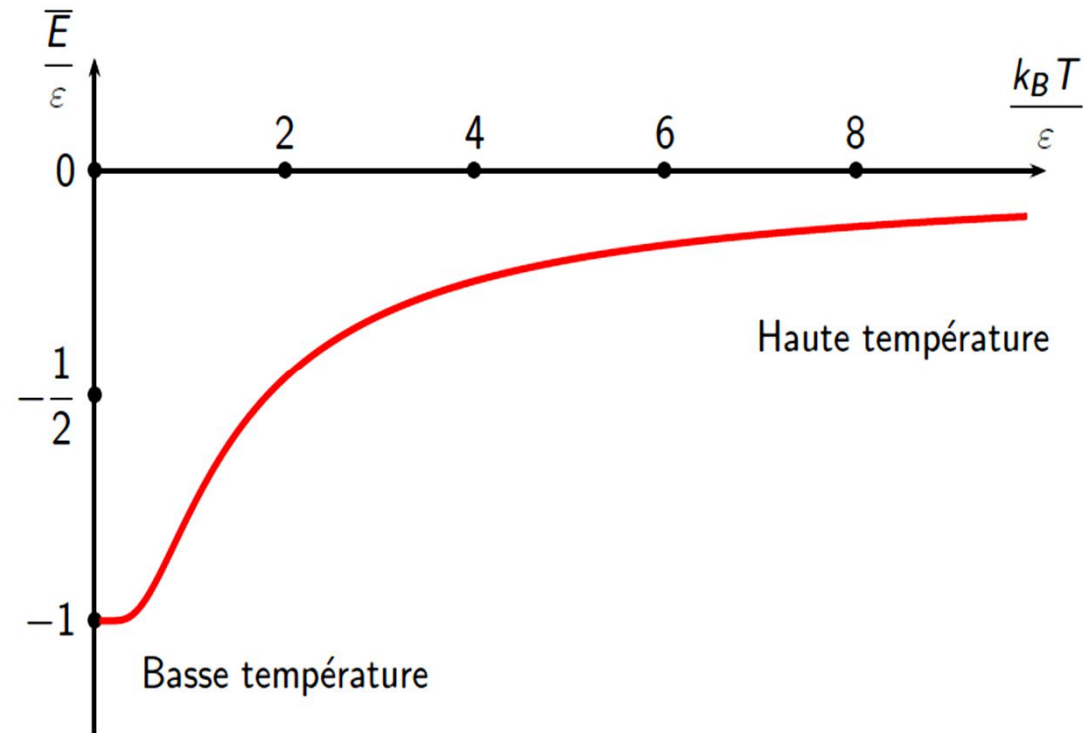
$$\langle E \rangle = p_1 E_1 + p_2 E_2 = p_1 \varepsilon - p_2 \varepsilon = (p_1 - p_2) \varepsilon$$

Probabilités et énergie moyenne (2)

$$\langle E \rangle = \left(\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{2 \cosh \beta\varepsilon} - \frac{e^{\beta\varepsilon}}{2 \cosh \beta\varepsilon} \right) \varepsilon = \left(\frac{e^{-\beta\varepsilon} - e^{\beta\varepsilon}}{2 \cosh \beta\varepsilon} \right) \varepsilon$$

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{2 \sinh \beta\varepsilon}{2 \cosh \beta\varepsilon} \right) \varepsilon$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E \rangle = -\varepsilon \tanh \beta\varepsilon}$$



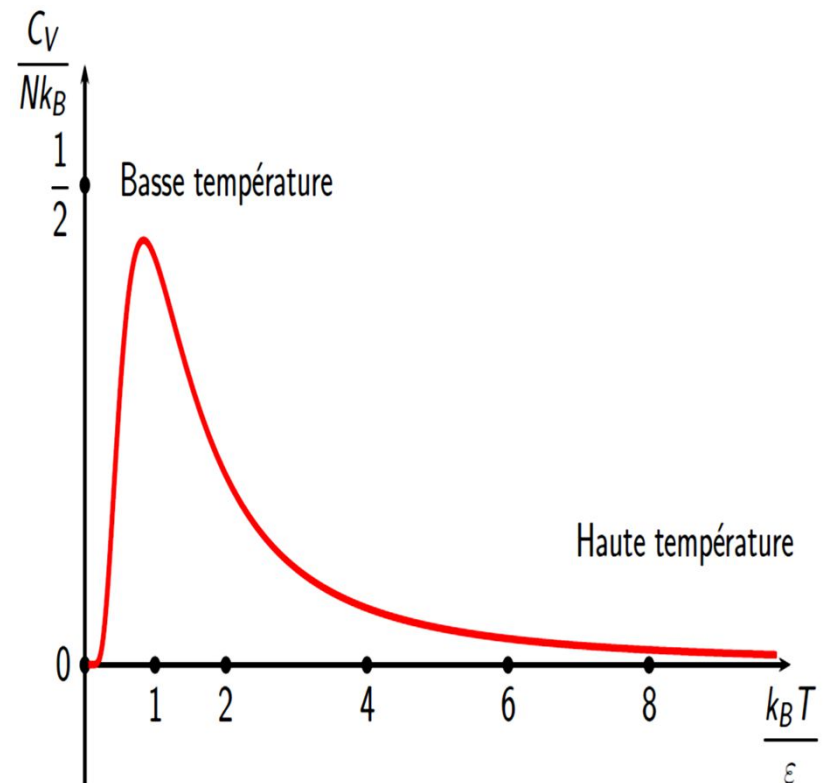
Capacité thermique - N particules

$$C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} (1 - \tanh^2 \beta \varepsilon)$$

Pour N particules on a

$$C_V = N \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} (1 - \tanh^2 \beta \varepsilon)$$

$$C_V = N k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 (1 - \tanh^2 \beta \varepsilon)$$



Théorème fluctuation-réponse

$$\Delta E_{syst,tot}^2 = N(\Delta E)^2$$

$$(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \text{ avec } \langle E^2 \rangle = \varepsilon^2$$

$$\Delta E_{syst,tot}^2 = N\varepsilon^2(1 - \tanh^2 \beta\varepsilon)$$

$$\Delta E_{syst,tot}^2 = k_B T^2 C_V$$

Les fluctuations expliquent l'origine physique de la capacité thermique, c'est-à-dire de la capacité d'un système à stocker de l'énergie. La réponse aux fluctuations d'énergie est la capacité thermique.