

# V. Système en équilibre avec un thermostat [situation canonique]

---

1

## V.1. Situation canonique

### V.1.1 Thermostat

### V.1.2 Exemple de l'atome H

## V.2. Distribution de Boltzmann

### V.2.1. Position du problème

### V.2.2. La distribution de Boltzmann

### V.2.3. La fonction de partition

### V.2.4. Exemple de l'atome H

### V.2.5. Le facteur de Boltzmann

### V.2.6. La fonction de partition à $N$ particules

## V.3. Grandeurs thermodynamiques

### V.3.1. Énergie libre

### V.3.2. Énergie interne

### V.3.3. Entropie

### V.3.4. Exemples

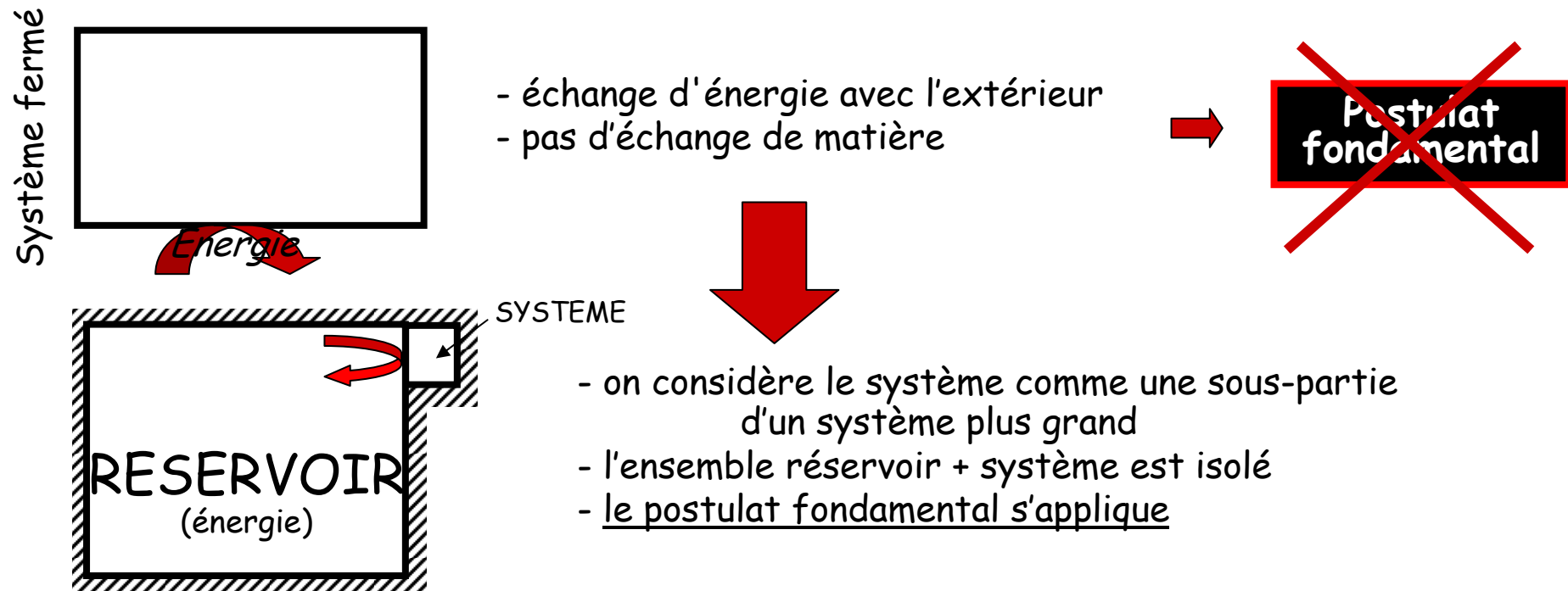


---

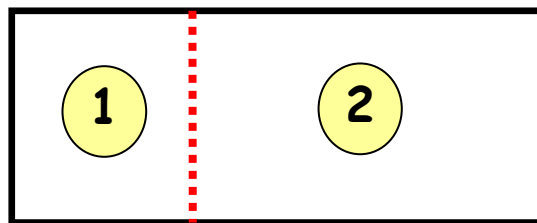
## V. Système en équilibre avec un thermostat [situation canonique]

# V.1. Situation canonique

3



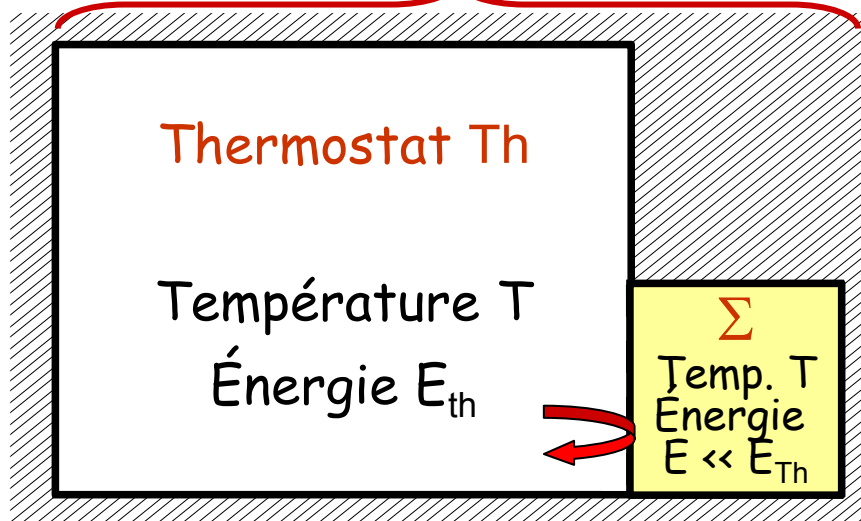
*On sait traiter le cas de deux sous-systèmes d'un système isolé:*



- Si paroi diatherme (échange de chaleur),  
à l'équilibre, l'énergie est répartie telle que  $T_1 = T_2$
- Si paroi mobile, (échange de travail)  
à l'équilibre, les volumes sont répartis tels que  $P_1 = P_2$
- Si paroi poreuse, (échange de particules)  
à l'équilibre les particules sont réparties telles que  $\mu_1 = \mu_2$

Le système à étudier  $\Sigma$  est en contact **thermique** (échange de l'énergie) avec un système suffisamment grand (le thermostat  $Th$ ) pour que  $Th$  impose sa température à  $\Sigma$  (c'est un réservoir infini d'énergie).

Système total  $\Sigma + Th$  isolé et à l'équilibre



$$E_{tot} = E + E_{th} \approx E_{th}$$

La température de  $\Sigma$  est imposée par le Thermostat :

$\Sigma$  est à température constante  $T$ , mais son énergie n'est pas fixe.

**Quelle est la valeur de  $E$  à l'équilibre?**

$T$  : température = paramètre externe imposé et fixe

$E$  : énergie = paramètre interne du système libre de fluctuer

En termes statistiques :

Quelle est la loi de probabilité de l'énergie  $E$  dans  $\Sigma$  ?

**Systeme :**

$\Sigma$  : Un atome H à la surface du soleil

$T_h$  : Le cœur du soleil  $T = 5800^\circ\text{K}$

**Micro et macro-état :**

Micro-état : caractérisé par le niveau électronique de H ( $n, \ell, m, s, s_z$ )

Macro-état : caractérisé par  $E, T = T_h$

## Description microscopique (Physique quantique) :

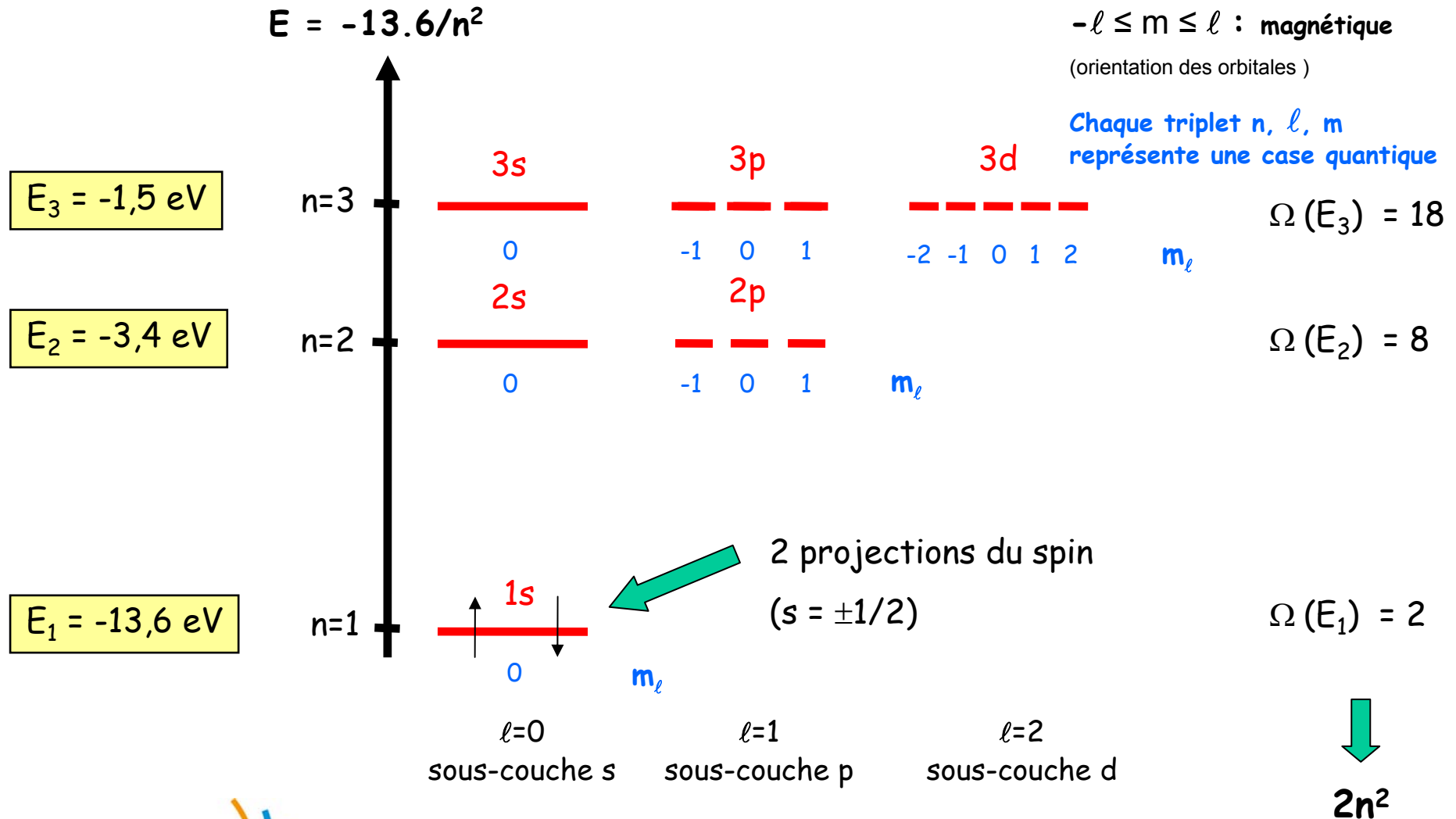
$0 \leq \ell \leq n-1$ : **azimutal**

(forme et symétrie des orbitales)

$-\ell \leq m \leq \ell$  : **magnétique**

(orientation des orbitales)

Chaque triplet  $n, \ell, m$   
représente une case quantique



## V.2. La distribution de Boltzmann

---

### V.2.1. Position du problème

#### Description des micro-états :

Quelle est la probabilité  $p_\ell$  pour que le système ( $\Sigma$ ) soit dans le micro-état  $\ell$  d'énergie  $E_\ell$ ? (par exemple  $E_\ell$  quand  $n=3$ ,  $\ell=2$ ,  $m=-1$ ,  $s=1/2$ ,  $s_z=1/2$ )

#### Description des macro-états :

Quelle est la probabilité  $P(E)$  pour que le système ( $\Sigma$ ) soit dans le macro-état d'énergie  $E$ ? (par exemple  $E = E_3$ )

#### Description statistique :

On étudie le système isolé ( $\Sigma + Th$ ) (situation **micro-canonique**).

On admet tous les résultats qui suivent.

## V.2.2. La distribution de Boltzmann

Pour les microétats :

A l'équilibre et à la température  $T$ ,  $p_\ell$  suit la distribution de Boltzmann :

$$p \propto \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\exp\left(\frac{S}{k_B T}\right)} \propto \exp\left(-\frac{E_\ell}{k_B T}\right)$$

La probabilité décroît exponentiellement avec  $T$ . Seuls les microétats avec une énergie  $< k_B T$  ont une probabilité non négligeable

$$\exp\left(-\frac{E_\ell}{k_B T}\right) = e^{-\beta E_\ell} : \text{est appelé } \underline{\text{facteur de Boltzmann}}. \text{ Avec } \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

$Z(T)$  : fonction de partition (grandeur sans dimensions) qui peut être calculée par la condition de normalisation

Condition de normalisation :

$$\sum_\ell p_\ell = 1 \Rightarrow \sum_\ell \frac{1}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_\ell}{k_B T}\right) = 1 \Rightarrow Z(T) = \sum_\ell \exp\left(-\frac{E_\ell}{k_B T}\right) = \sum_\ell \exp(-\beta E_\ell)$$



## V.2.2. La distribution de Boltzmann

Pour les macroétats :

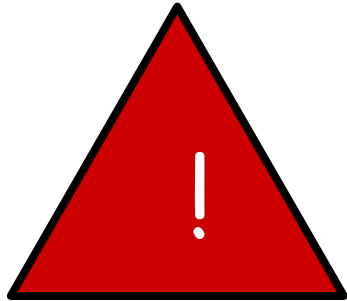
En notant  $g(E) = \rho(E) = \Omega(E)$  la multiplicité (dégénérescence) du macro-état d'énergie  $E$ , (tous les microétats étant équiprobables, on doit sommer les probabilités : loi d'addition) la probabilité de trouver le système ( $\Sigma$ ) dans le macro-état d'énergie  $E$  est :

$$P(E) = \frac{1}{Z(T)} \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Condition de normalisation :  $\sum_E P(E) = \frac{1}{Z(T)} \sum_E \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = 1$

d'où

$$Z(T) = \sum_E \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \sum_E \rho(E) e^{-\beta E} \quad \text{avec} \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$



La distribution de probabilités et la fonction de partition n'ont pas la même expression pour les états microscopiques ET pour les niveaux énergétiques

$Z(T)$  : La fonction de partition ou fonction de normalisation est un outil de mathématique fondamentale (sans unité)

$Z(T)$  : Elle contient toute l'information thermodynamique de l'équilibre  
(comme le  $\Omega$  dans l'ensemble microcanonique)

**Micro-états :**

$$Z(T) = \sum_{\ell} \exp\left(-\frac{E_{\ell}}{k_B T}\right) = \sum_{\ell} \exp(-\beta E_{\ell})$$

**Macro-états :**

$$Z(T) = \sum_E \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \sum_E \rho(E) e^{-\beta E}$$

## V.2.4. Exemple de l'atome H (sur la surface du soleil):

I47

12

(système qui peut se retrouver en  $E_1$ ,  $E_2$  ou  $E_3$ )

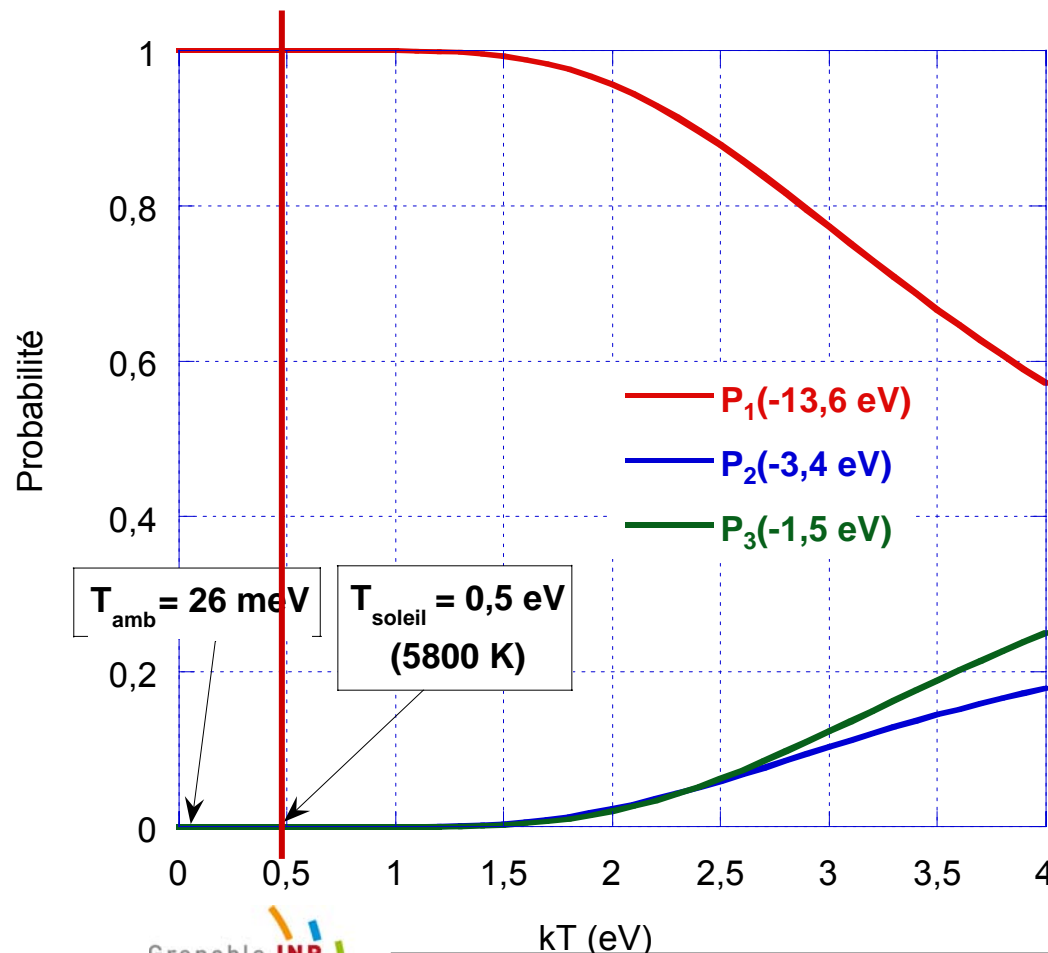
- Fonction de partition :  $Z(T) = 2 \exp(13,6\beta) + 8 \exp(3,4\beta) + 18 \exp(1,5\beta)$
- Probabilité d'occupation de l'état fondamental :  $P_{E_1} = 2 \exp(13,6\beta) / Z(T)$

A 5800 K :  $k_B T = 0,5 \text{ eV}$

$$P_1(-13,6 \text{ eV}) \sim 1$$

$$P_2(-3,4 \text{ eV}) = 5,5 \times 10^{-9}$$

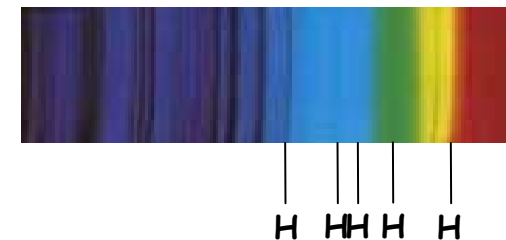
$$P_3(-1,5 \text{ eV}) = 2,7 \times 10^{-10}$$



Par exemple pour un total de  $10^9$  atomes environ 5 atomes sont dans le 1<sup>er</sup> état excité et aucun sur le 2<sup>eme</sup> niveau.

C'est peu mais suffisant pour observer les raies d'absorption correspondantes

**Spectre d'une étoile « sunlike »**  
(constellation de Cygnus)



## V.2.5. Le facteur de Boltzmann - commentaires

---

13

La distribution de Boltzmann décroît exponentiellement avec  $T$  :

- ➡ À  $T = 0K$ , seul l'état fondamental a une probabilité d'occupation non nulle.
- ➡ les micro-états d'énergie  $\gg k_B T$  ont une probabilité négligeable
- ➡  $k_B T$  contrôle l'ordre de grandeur des niveaux d'énergie occupés.
- ➡ l'énergie thermique que  $T_h$  doit fournir à  $\Sigma$  pour lui permettre de passer d'un micro-état à un autre est de l'ordre de  $k_B T$

$$k_B T = 1 \text{ eV} \quad \text{pour } T = 12000 \text{ K}$$

$$k_B T = 25 \text{ meV} \quad \text{pour } T = 300 \text{ K}$$

## V.2.6. La fonction de partition à $N$ particules

---

14

Soit un système de  $N$  particules identiques et indépendantes.

Un micro-état du système est donné par la connaissance de l'état individuel de chaque particule. Que se passe-t-il si on permute 2 particules ?

1 -les 2 micro-états (avant et après permutation) sont différents :  
les particules sont dites discernables

- ➡ Cas des cristaux où les atomes ont une position définie sur un réseau.
- ➡ 2 molécules enfermées dans 2 récipients différents.

2 -les 2 micro-états sont identiques : les particules sont dites indiscernables

- ➡ Cas des gaz où les molécules peuvent se déplacer librement et s'échanger (après collision, qui est qui ?).

## V.2.6. La fonction de partition à $N$ particules

### Exemple : spins 1/2 dans un cristal

On considère un cristal où chacun des  $N$  atomes est porteur d'un spin 1/2 .

➡ il s'agit de particules discernables car chaque site est identifiable.

#### Fonction de partition :

L'énergie du système étant égale à  $E = \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \dots + \varepsilon^{(N)}$

puisque les  $N$  atomes sont indépendants, on a après factorisation de  $Z$  :

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}} = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \dots \sum_{\ell_N} e^{-\beta (\varepsilon_{\ell_1}^{(1)} + \varepsilon_{\ell_2}^{(2)} + \dots + \varepsilon_{\ell_N}^{(N)})} \\
 &= \sum_{\ell_1} e^{-\beta \varepsilon_{\ell_1}^{(1)}} \sum_{\ell_2} e^{-\beta \varepsilon_{\ell_2}^{(2)}} \dots \sum_{\ell_N} e^{-\beta \varepsilon_{\ell_N}^{(N)}} \Rightarrow \boxed{Z = z^N}
 \end{aligned}$$

## V.2.6. La fonction de partition à N particules

16

Dans le cas d'un système composé de N particules indépendantes, l'expression de la fonction de partition peut se simplifier.

Notons  $z_i(T) = \sum_{\ell} \exp(-\beta \varepsilon_{\ell}^{(i)})$  la fonction de partition de la particule i

On admet que la fonction de partition du système est donnée par :

➡ Particules discernables et différentes  $Z = \prod_{i=1}^N z_i$

➡ Particules discernables et identiques  $Z = z_i^N$

➡ Particules indiscernables (donc identiques)  $Z \approx \frac{z^N}{N!}$

*Approximation de Maxwell-Boltzmann, valable à haute température quand la probabilité que 2 particules soient dans le même état individuel est négligeable, ie quand le nombre moyen d'occupation des états individuels est négligeable.*

*(Toute permutation sur les N particules indiscernables redonne alors le même micro-état ... )*



### V.3.1. Énergie libre

On définit l'énergie libre d'un système à  $T$  constante :

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

On peut montrer que cette énergie libre vérifie les propriétés de l'énergie libre définie en thermodynamique :

1-  $F$  est minimum à l'équilibre

2-  $F$  contient toute l'information thermodynamique à  $T, V, N$  fixés

3-  $F = \langle E \rangle - TS$

4- Entropie  $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)$

5- Relation d'Helmholtz  $\langle E \rangle = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)$

A température constante, l'énergie du système  $\Sigma$  fluctue.

Quelle est l'énergie moyenne dans  $\Sigma$  ?

Par définition : 
$$\langle E \rangle = \sum_{\ell} E_{\ell} \cdot P_{\ell} = \frac{1}{Z} \sum_{\ell} E_{\ell} \cdot e^{-\frac{E_{\ell}}{k_B T}} = \frac{\sum_{\ell} E_{\ell} \cdot \exp(-\beta E_{\ell})}{\sum_{\ell} \exp(-\beta E_{\ell})}$$

ce qui s'écrit aussi

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

Reprenons l'expression de l'entropie  $S$  en théorie de l'information :

$$S = -k_B \sum_{\ell} p_{\ell} \ln p_{\ell}$$

$$S = -k_B \sum_{\ell} p_{\ell} \ln \left( \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\ell}} \right)$$

$$S = k_B \sum_{\ell} p_{\ell} \ln Z + k_B \beta \sum_{\ell} p_{\ell} \cdot E_{\ell} = k_B \ln Z + \frac{1}{T} \langle E \rangle = \frac{-F + \langle E \rangle}{T}$$

On retrouve la relation thermodynamique classique !  $F = \langle E \rangle - TS$

De manière générale, la connaissance de la fonction de partition  $Z(T)$  donne accès à toutes les fonctions thermodynamiques classiques.

---

**Conclusion :**

Pour un système canonique : toutes les propriétés sont gouvernées par  $Z$ . Ce nombre étant également très grand (pas maniable) on a introduit l'énergie libre :  $F = - k_B T \ln Z$ .

---

Tous les gaz réels à basse pression sont  
parfaitement décrits par le modèle du  
« gaz parfait »

### VI.1.1. Qu'est ce qu' un gaz parfait ?

C'est un gaz constitué de  $N$  particules identiques et indépendantes (sans interaction (très éloignées à basse pression) = pas d'énergie potentielle) confinées dans un volume  $V$ .

L'énergie d'un gaz parfait est d'origine purement cinétique (énergie potentiel négligeable).

Les gaz de particules neutres sont considérés parfaits car la durée des chocs entre particules est petite devant le temps de vol entre chocs.

Comme les particules sont identiques et se mélangent de façon incessante, on ne peut pas savoir qui est qui. Elles sont dites indiscernables.

( $\neq$  des atomes dans les cristaux qui sont fixes et peuvent être distingués : ils sont dits discernables)

Les gaz réels, à des températures pas trop proches du zéro absolu et à des pressions pas trop élevées sont très bien décrits par le modèle du gaz parfait.

### Remarques

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

effets quantiques si  $d \ll \lambda$

avec  $d$  la distance moyenne entre particules

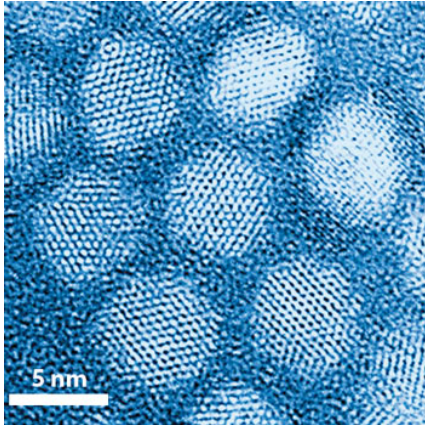
*Si  $m$  augmente,  $\lambda$  diminue et donc le caractère classique augmente*

*Si  $V$  ou  $L$  augmente,  $d$  augmente et donc le caractère classique augmente*

*Si  $T$  augmente,  $\lambda$  diminue et donc le caractère classique augmente*

$$E_c = \frac{h^2}{8.m.L^2} . (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

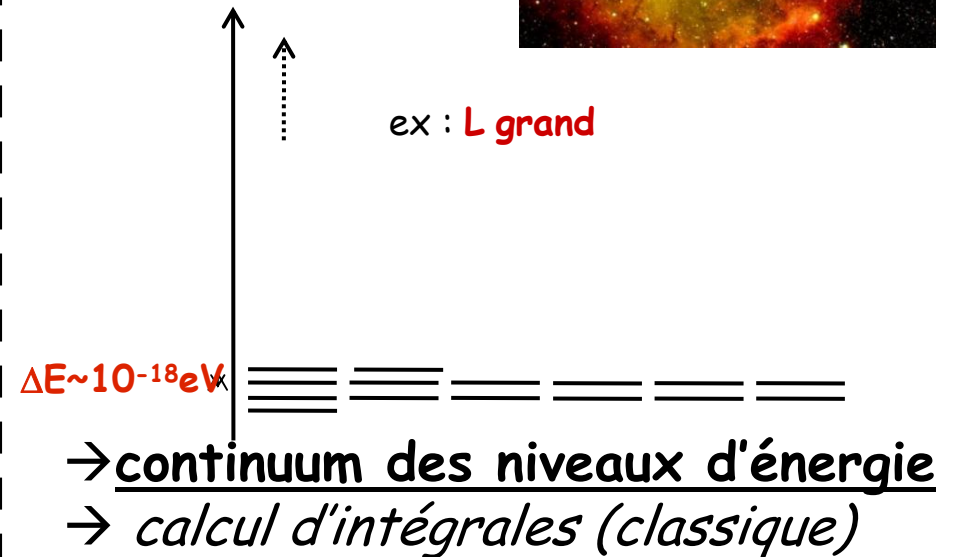
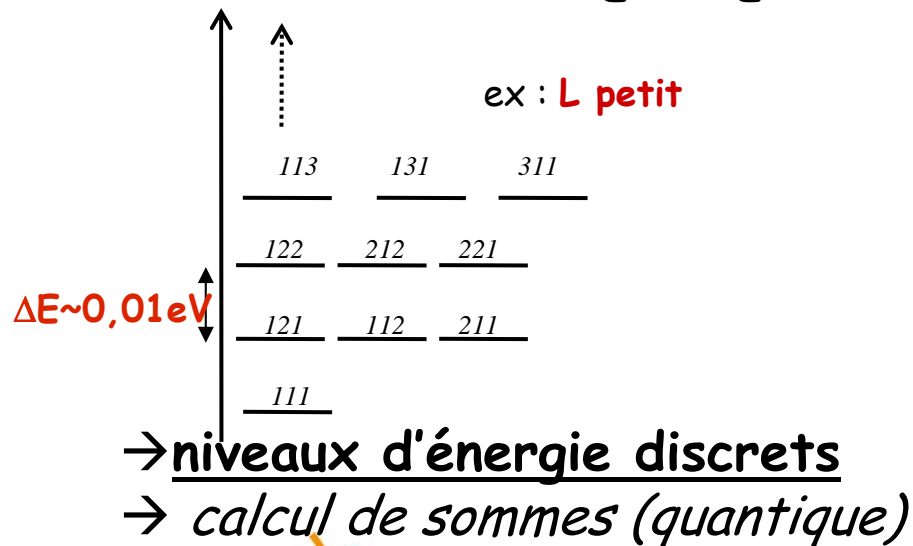
→ L'énergie est donc quantifiée  
→ les niveaux d'énergie sont (quasiment) tous dégénérés



Deux cas se distinguent

L'écart entre les niveaux d'énergie est non négligeable :  
 $\Delta E \sim \langle E \rangle$

L'écart entre les niveaux tend vers 0 :  
 $\Delta E \ll \langle E \rangle$





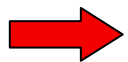
- Pour une particule, en situation classique, les niveaux d'énergie sont continus. C'est le cas en particulier lorsque

$$\Delta E = \frac{3h^2}{8mL^2} \ll k_B T \quad \text{ie} \quad \frac{3h^2}{8m k_B T L^2} \ll 1 .$$

On peut alors montrer que la fonction de partition d'une particule vaut :

$$z = \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}} \approx L^3 \cdot \underbrace{\left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}_{\bar{n}_q} = V \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} = V \bar{n}_q$$

$\bar{n}_q \sim$  **aux nombre des micro états occupés**



Pour des systèmes de taille usuelle, à température ambiante, l'approximation du continuum d'énergie est toujours vérifiée.

## VI.2.3. GP classique à N particules - Approximation de Maxwell - Boltzmann<sup>26</sup>

$\bar{n}_q$  : nombre de micro états occupés

$$\bar{n}_q = \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \longrightarrow (\text{m}^{-3})$$

On introduit la longueur d'onde de de Broglie  $\lambda_B = \frac{1}{\bar{n}_q^{1/3}} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$

➡ Situation classique pour N particule, effets quantiques négligeables si :

$$\lambda_B \ll L \quad \text{avec} \quad \lambda_B = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mk_B T}}$$

ou encore  $n_q = 1 / \lambda_B^3 \gg n = 1 / L^3$

## VI.2.3. GP classique à N particules - Approximation de Maxwell - Boltzmann<sup>27</sup>

- On considère un gaz parfait de N molécules confinées dans une boîte de volume  $L^3$

➡ il s'agit de particules indépendantes indiscernables

Calcul de la fonction de partition Z du système constitué de N particules ?

Si ➡  $n \ll n_q$

C'est l'approximation classique

Approximation de Maxwell-Boltzmann :

➡ 
$$Z = \frac{z^N}{N!} = \frac{(L^3 \bar{n}_q)^N}{N!}$$

Domaine de validité de MB :

- haute température

Si  $n \approx n_q$

Approximation de Maxwell-Boltzmann

➡ NON valable  
???

➔ *Chap VII Electrons dans les solides*

Les particules se classent en deux catégories de comportement quantique très différent:

### Les FERMIONS :

particules de spin demi-entier (en unité  $\hbar$ )

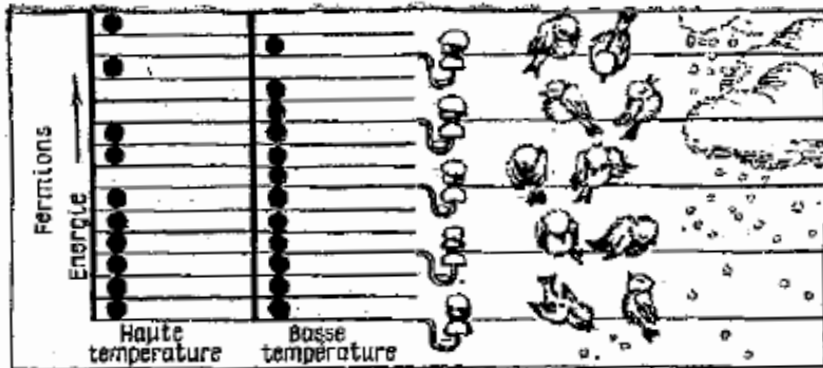
### Les BOSONS :

particules de spin entier

**Principe d'exclusion de Pauli (1926) : Il s'applique uniquement aux fermions.**

Pour les bosons: pas de limitation

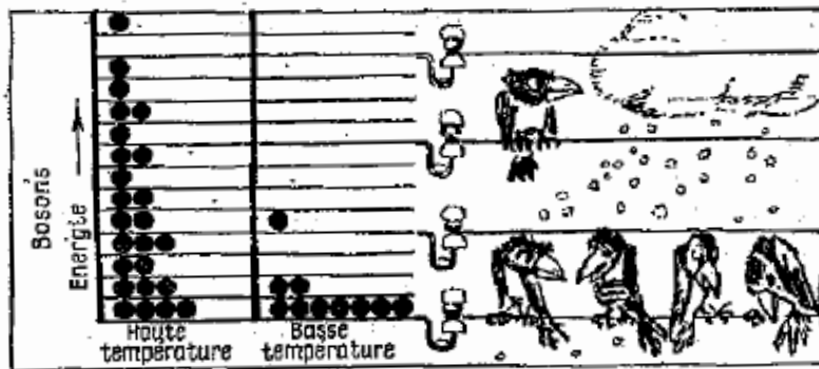
élec  
prot  
neut  
 $^3\text{He}$   
...



*La figure ci-contre illustre la différence entre les fermions et les bosons.*

*A TBT les bosons s'accumulent, alors que les fermions sont disposés les uns au-dessus des autres.*

phot  
 $^4\text{He}$   
Phon  
...



Dessin extrait  
de "la physique à la portée de  
tous" de A. Kitaigoroski  
Livres 4; éditions mir-moscou