

La physique statistique à l'œuvre

dans l'ensemble canonique

Le gaz parfait dilué

Gaz constitué de N molécules dans une boîte : $\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$

Les molécules sont supposées **indépendantes** et **indiscernables**

Fonction de partition à une molécule : $z = \sum_{\alpha} e^{-\beta \frac{\hat{p}_{\alpha}^2}{2m}}$

Fonction de partition du système :

$$Z = \sum_{\substack{(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) \\ \text{distincts}}} e^{-\beta \left(\sum_i p_{\alpha_i}^2 \right) / 2m} \approx \boxed{\frac{1}{N!} \left(\sum_{\alpha} e^{-\beta p_{\alpha}^2 / 2m} \right)^N = \frac{z^N}{N!}}$$

**Approximation de
Maxwell-Boltzmann**

Il faut donc connaître la répartition des états à une molécule

$$D(p)dp = (2J+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp = \boxed{\frac{(2J+1)V}{2\pi^2\hbar^3} p^2 dp}$$

Densité d'états

Quel est le nombre d'états quantiques disponibles dans une petit volume de l'espace des vecteurs d'onde, ou dans un petit volume d'énergie ?

La densité d'états est directement proportionnelle au nombre de vecteurs d'onde. En fait :

$$dn = \frac{dk_x}{2\pi} \times \frac{dk_y}{2\pi} \times \frac{dk_z}{2\pi} = \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3/V} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\vec{k}$$

$$dn = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\vec{k} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} d^3\vec{p} \rightarrow \boxed{\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp}$$

La fonction de partition du gaz parfait

On passe d'une écriture discrète à une écriture continue

$$z = \sum_{\alpha} e^{-\beta \frac{p_{\alpha}^2}{2m}} \quad \longrightarrow \quad z = \int_0^{+\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} D(p) dp$$

$$z = \int_0^{+\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} D(p) dp = \boxed{\frac{(2J+1)V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{+\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} p^2 dp}$$

$$z = \frac{(2J+1)V}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \underbrace{\left(\int_0^{+\infty} e^{-u^2} u^2 du \right)}_{\sqrt{\pi}/2} = (2J+1)V \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2}$$

$$\boxed{Z(\beta, N, V) = \frac{1}{N!} (2J+1)^N V^N \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{\frac{3N}{2}}}$$

La loi des gaz parfaits

Dans l'ensemble canonique, tout se déduit de $\ln(Z)$

$$\ln Z = N \ln z - N \ln N + N = N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \ln(2J+1)V - \ln N + 1 \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F = -\frac{\ln Z}{\beta} \\ U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ S = -\frac{\partial F}{\partial T} \\ P = -\frac{\partial F}{\partial V} \end{array} \right.$$

La loi des gaz parfaits

Dans l'ensemble canonique, tout se déduit de $\ln(Z)$

$$\ln Z = N \ln z - N \ln N + N = N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \ln((2J+1)V) - \ln N + 1 \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F = -\frac{\ln Z}{\beta} = -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \ln \left(\frac{(2J+1)V}{N} \right) + 1 \right] \\ U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \boxed{\frac{3}{2} Nk_B T} \\ S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \ln \left(\frac{(2J+1)V}{N} \right) + 1 \right] + \frac{3}{2} Nk_B \\ P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} \\ \mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \left[\ln \left(\frac{(2J+1)V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right] \end{array} \right.$$

Approximation de Maxwell-Boltzmann

La division par $N!$ n'est exacte que si les particules occupent des états différents. On considère la distance moyenne entre deux particules dans l'espace des états à une particule :

$$\left(\frac{1}{N_0} \frac{4\pi}{3} P_0^3 \right)^{1/3} \quad \text{avec} \quad \frac{P_0^2}{2m} = \frac{U_0}{N_0}$$

Cette distance doit être grande devant la distance d'une maille :

$$\left(\frac{1}{N_0} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mU_0}{N_0} \right)^{3/2} \right)^{1/3} \gg \left(\frac{2\pi\hbar}{L} \right)$$

$$\frac{U_0}{N_0} \gg \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N_0}{V_0} \right)^{2/3}$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \left[\ln \left(\frac{(2J+1)V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right]$$

$$\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \ll 1$$

Microcanonique

$$U, N, V$$

$$W = \sum_{\alpha} 1$$

$$S = k_B \ln W$$

$$-S$$

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}$$

$$-\mu\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N}$$

$$P\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial V}$$

Canonique

$$\beta, N, V$$

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

$$S - \frac{\bar{U}}{T} = k_B \ln Z$$

$$F = \bar{U} - TS$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$-\mu\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$$

$$P\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Grand canonique

$$\beta, \mu, V$$

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} + \beta \mu N_{\alpha}}$$

$$S - \frac{U}{T} + \frac{\mu \bar{N}}{T} = k_B \ln \Xi$$

$$J = \bar{U} - TS - \mu \bar{N}$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \bar{N}$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$$

$$P\beta = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$$

Isobare-isotherme (T-P)

$$\beta, N, P$$

$$Z' = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} - \beta PV_{\alpha}}$$

$$S - \frac{\bar{U}}{T} - \frac{PV}{T} = k_B \ln Z'$$

$$G = \bar{U} - TS + PV$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} - PV$$

$$-\mu\beta = \frac{\partial \ln Z'}{\partial N}$$

$$\bar{V} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial P}$$

La capacité calorifique des solides



Alexis-Thérèse Petit
(1791-1820)



Pierre-Louis Dulong
(1785-1838)

1819 : « Recherche sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur »

1811 : Découverte du chlorure d'azote

« On est forcé d'admettre que la nouvelle substance contient une certaine quantité de calorique combiné qui, lorsque ses éléments viennent à se séparer, élève leur température et leur donne une très grande force élastique. »

La capacité calorifique des solides



Alexis-Thérèse Petit
(1791-1820)



Pierre-Louis Dulong
(1785-1838)

1819 : « Recherche sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur »

« *la chaleur spécifique des corps est en raison inverse du poids de leurs atomes* »

→ **La chaleur spécifique molaire des solides est constante**

environ 25 J/mol/K

liquéfaction. Nous les considérerons à l'état solide aux températures les plus basses possible, ou à l'état gazeux et aux températures les plus élevées. Nous commencerons par le premier cas.

LOI DE DULONG ET PETIT. — Dulong et Petit ont énoncé la loi suivante : *Le produit AC de la chaleur spécifique C par l'équivalent chimique A d'un corps simple quelconque est un nombre constant.*

Les équivalents des corps simples représentant le poids d'un nombre égal d'atomes de ces corps, le produit de l'équivalent par la chaleur spécifique exprime *la chaleur spécifique atomique*, c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour échauffer de 1 degré un même nombre d'atomes de tous les corps simples. La loi précédente peut donc se traduire par l'énoncé suivant qui en fait comprendre toute l'importance : *Il faut une même quantité de chaleur pour échauffer également un atome de tous les corps simples.*

Les expériences de Dulong et Petit étaient trop peu nombreuses pour démontrer cette loi; celles de M. Regnault, qui furent exécutées sur une échelle beaucoup plus étendue, ont fait voir qu'elle s'applique à tous les corps simples. Voici les résultats :

| | C | AC |
|----------------------|---------|--------|
| Potassium..... | 0,16956 | 41,642 |
| Fer..... | 0,11379 | 38,597 |
| Zinc..... | 0,09555 | 38,526 |
| Cuivre..... | 0,09515 | 37,849 |
| Cadmium..... | 0,05669 | 39,502 |
| Osmium | 0,03063 | 38,109 |
| Argent..... | 0,05701 | 38,527 |
| Arsenic..... | 0,08140 | 38,201 |
| Plomb..... | 0,03140 | 40,647 |
| Antimoine | 0,05077 | 40,944 |
| Étain..... | 0,05623 | 41,345 |
| Nickel..... | 0,10863 | 40,160 |
| Urane | 0,06190 | 41,960 |
| Cobalt..... | 0,10694 | 39,468 |
| Mercure liquide..... | 0,03332 | 42,149 |

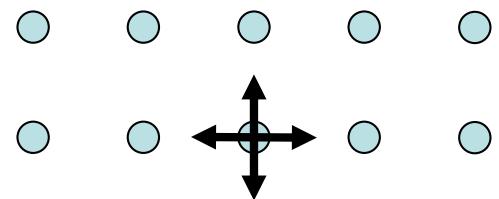
Mesures expérimentales

| Substances | (300 K) | (800 K) |
|-------------------------------|---------|---------|
| Loi de DULONG et PETIT | | |
| carbone (diamant) | 6,0 | |
| bore | 12,0 | |
| calcium | 24,7 | |
| argent | 25,5 | 28,0 |
| aluminium | 24,3 | 30,5 |
| chrome | 24,3 | 28,9 |
| cuivre | 24,3 | 27,6 |
| fer | 24,7 | 37,2 |
| magnésium | 23,8 | 30,5 |
| phosphore | 23,8 | |
| plomb | 27,2 | |
| zinc | 25,1 | |
| uranium | 27,9 | |

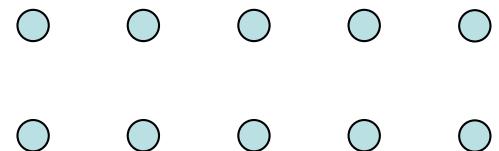
$$R = 8,314 \text{ J/mol/K}$$

Le modèle d'Einstein

Chaque atome du solide est un oscillateur harmonique à 3D



$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{P}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{X}_i^2 \right)$$



$$\hat{H} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}_i^2 \right)$$

Une configuration est donnée par les états des $3N$ oscillateurs :

$$(n_1, n_2, \dots, n_{3N})$$

Son énergie est :

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Le modèle d'Einstein en microcanonique

→ On fixe l'énergie U

Il faut faire le décompte du nombre de configurations qui donnent cette énergie. On a donc :

$$W = \sum_{\substack{(n_1, n_2, \dots, n_{3N}) \\ n_1 + n_2 + \dots + n_{3N} = \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2}\right)}} 1 = \binom{3N + \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2}\right) - 1}{\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2}}$$

Donc
$$W = \frac{\left(\frac{3N}{2} + \frac{U}{\hbar\omega} - 1\right)!}{(3N-1)! \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} - 1\right)!}$$
 avec $\ln N! \approx N \ln N - N$

Le modèle d'Einstein en microcanonique

$$\ln W = \left(\frac{3N}{2} + \frac{U}{\hbar\omega} - 1 \right) \ln \left(\frac{3N}{2} + \frac{U}{\hbar\omega} - 1 \right) - \left(\frac{3N}{2} + \frac{U}{\hbar\omega} - 1 \right)$$

$$- (3N-1) \ln(3N-1) + (3N-1)$$

$$- \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} - 1 \right) \ln \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} - 1 \right) + \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} - 1 \right)$$

$$\ln W = \left(\frac{3N}{2} + \frac{U}{\hbar\omega} - 1 \right) \ln \left(\frac{3N}{2} + \frac{U}{\hbar\omega} - 1 \right)$$

$$- (3N-1) \ln(3N-1) - \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} - 1 \right) \ln \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{3N}{2} - 1 \right)$$

Donc $\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial U} = \frac{1}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{1 + \frac{3N\hbar\omega}{2U}}{1 - \frac{3N\hbar\omega}{2U}} \right)$

$$U = \frac{3}{2} N \hbar\omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)$$

$$U \underset{T \rightarrow \infty}{\approx} \frac{3}{2} N \hbar\omega \times \frac{2}{\beta \hbar\omega} = 3Nk_B T \Rightarrow \text{Loi de Dulong et Petit}$$

Modèle d'Einstein en canonique

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{P}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{X}_i^2 \right) \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}_i^2 \right)$$

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

La fonction de partition du système est :

$$Z = \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_{3N})} e^{-\beta U(n_1, n_2, \dots, n_{3N})} = \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_{3N})} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega}$$

$$Z = \sum_{(n_1, n_2, \dots, n_{3N})} \prod_{i=1}^{3N} e^{-\beta \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} = \prod_{i=1}^{3N} \left(\sum_n e^{-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} \right) = z^{3N}$$

On retrouve simplement l'**indépendance** des atomes entre eux

Modèle d'Einstein en canonique

Fonction de partition à un atome :
$$z = \sum_n e^{-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}$$

$$z = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \times \sum_n \left(e^{-\beta \hbar \omega} \right)^n = \boxed{\frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}}$$

$$z = \boxed{\frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}}$$

$$\begin{cases} F = -\frac{\ln Z}{\beta} = \frac{3N}{\beta} \ln\left(2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)\right) \\ \overline{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \boxed{\frac{3}{2} N \hbar \omega \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \end{cases}$$

$$\overline{U} \underset{T \rightarrow \infty}{\approx} \frac{3}{2} N \hbar \omega \times \frac{2}{\beta \hbar \omega} = 3N k_B T$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\partial \overline{U}_M}{\partial T} = 3N_A k_B = 3R$$

Modèle d'Einstein en canonique

On déduit de U la capacité calorifique à la température T

$$\bar{U} = \frac{3}{2} N \hbar \omega \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)$$

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} = \frac{-1}{k_B T^2} \times 3N \left(\frac{\hbar \omega}{2}\right)^2 \times \frac{-1}{\operatorname{sh}\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}$$

On introduit la **température d'Einstein** :

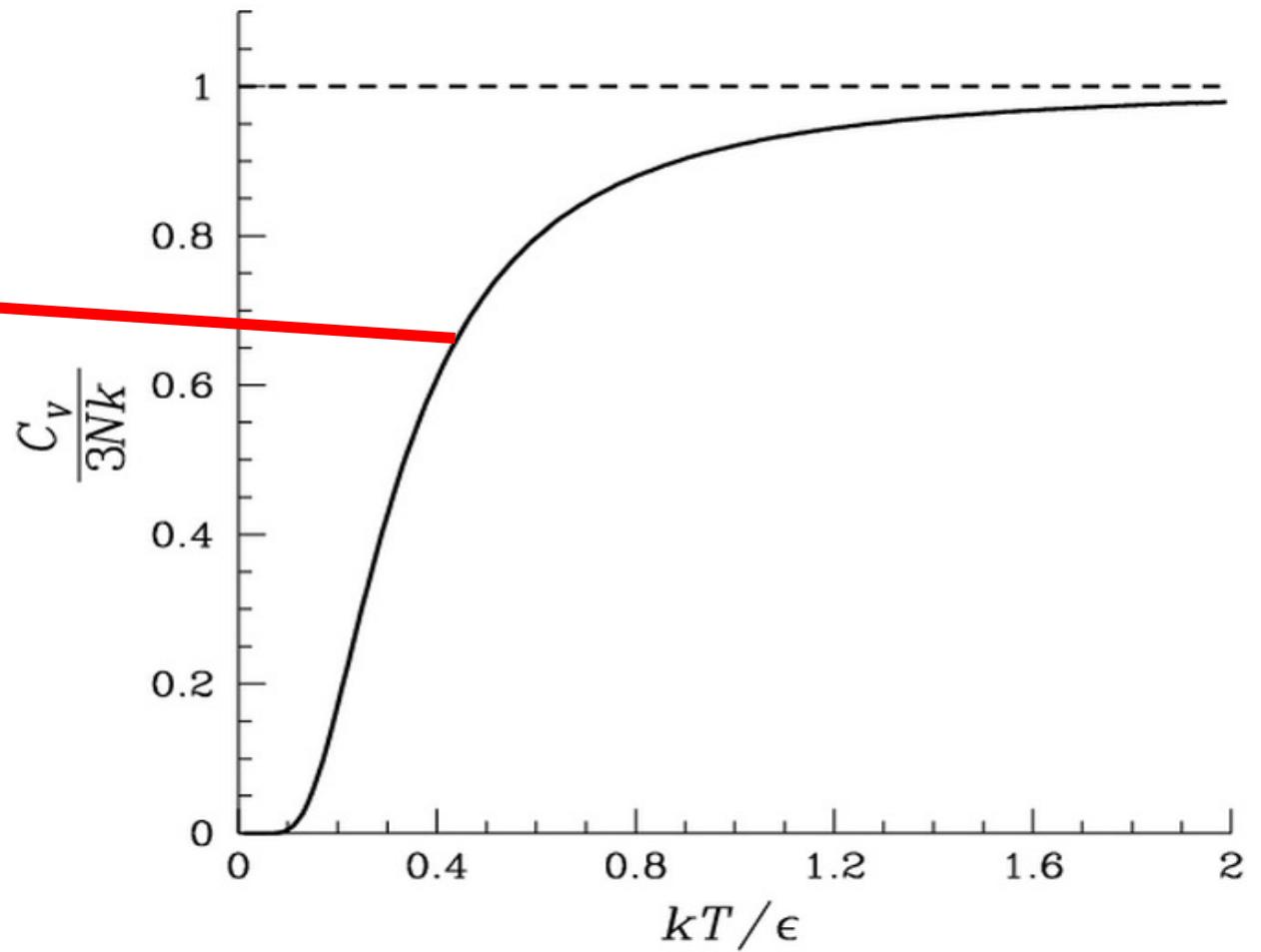
$$\Theta_E = \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

$$\frac{\partial \bar{U}_M}{\partial T} = 3N_A k_B \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)^2}{\operatorname{sh}\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)} = 3R \left(\frac{\frac{\Theta_E}{2T}}{\operatorname{sh}\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)} \right)^2$$

$$\frac{\partial \bar{U}_M}{\partial T} = 3R \left(\frac{\frac{\Theta_E}{2T}}{\operatorname{sh}\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)} \right)^2$$

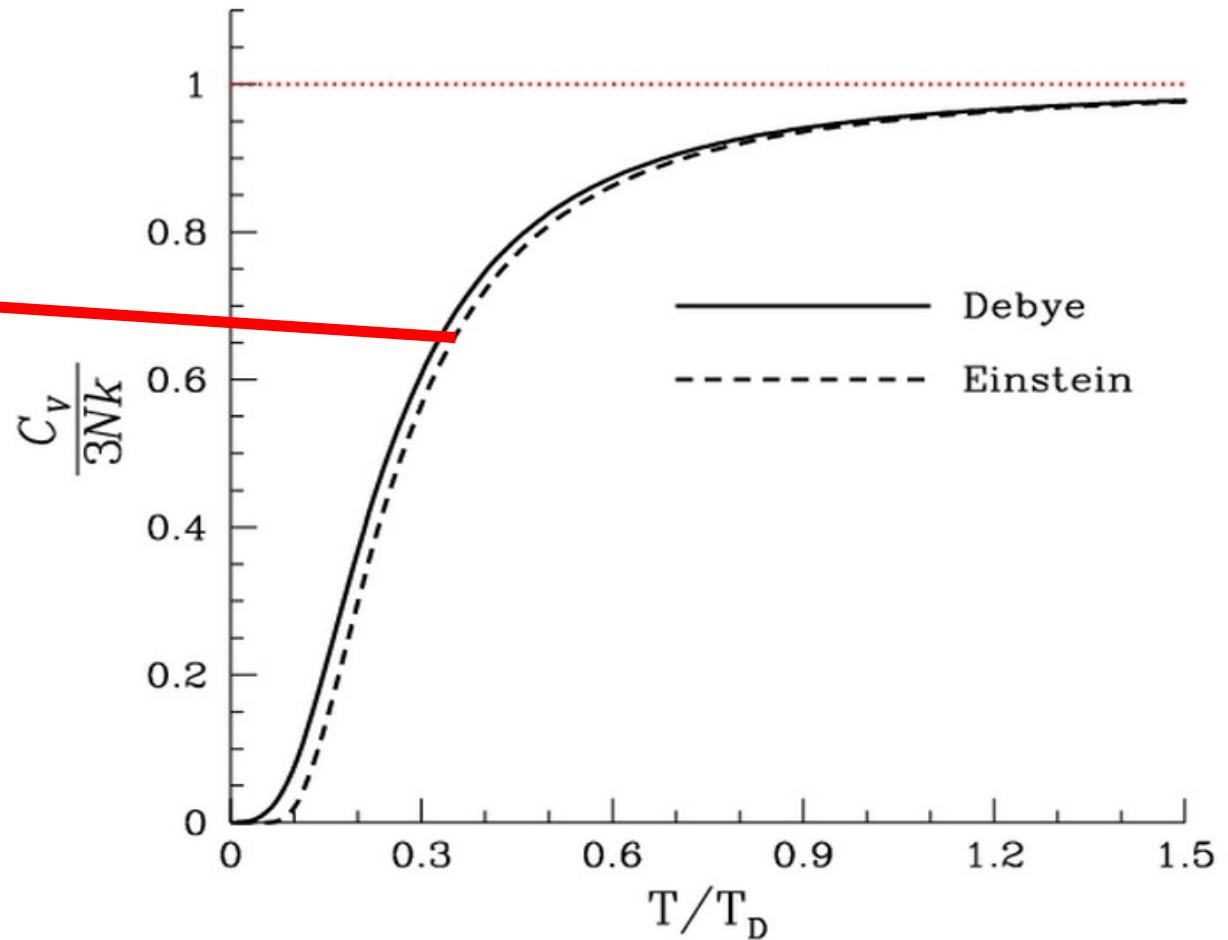
Conséquences du modèle d'Einstein

$$\frac{\partial \bar{U}_M}{\partial T} = 3R \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)^2 \operatorname{sh} \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)$$

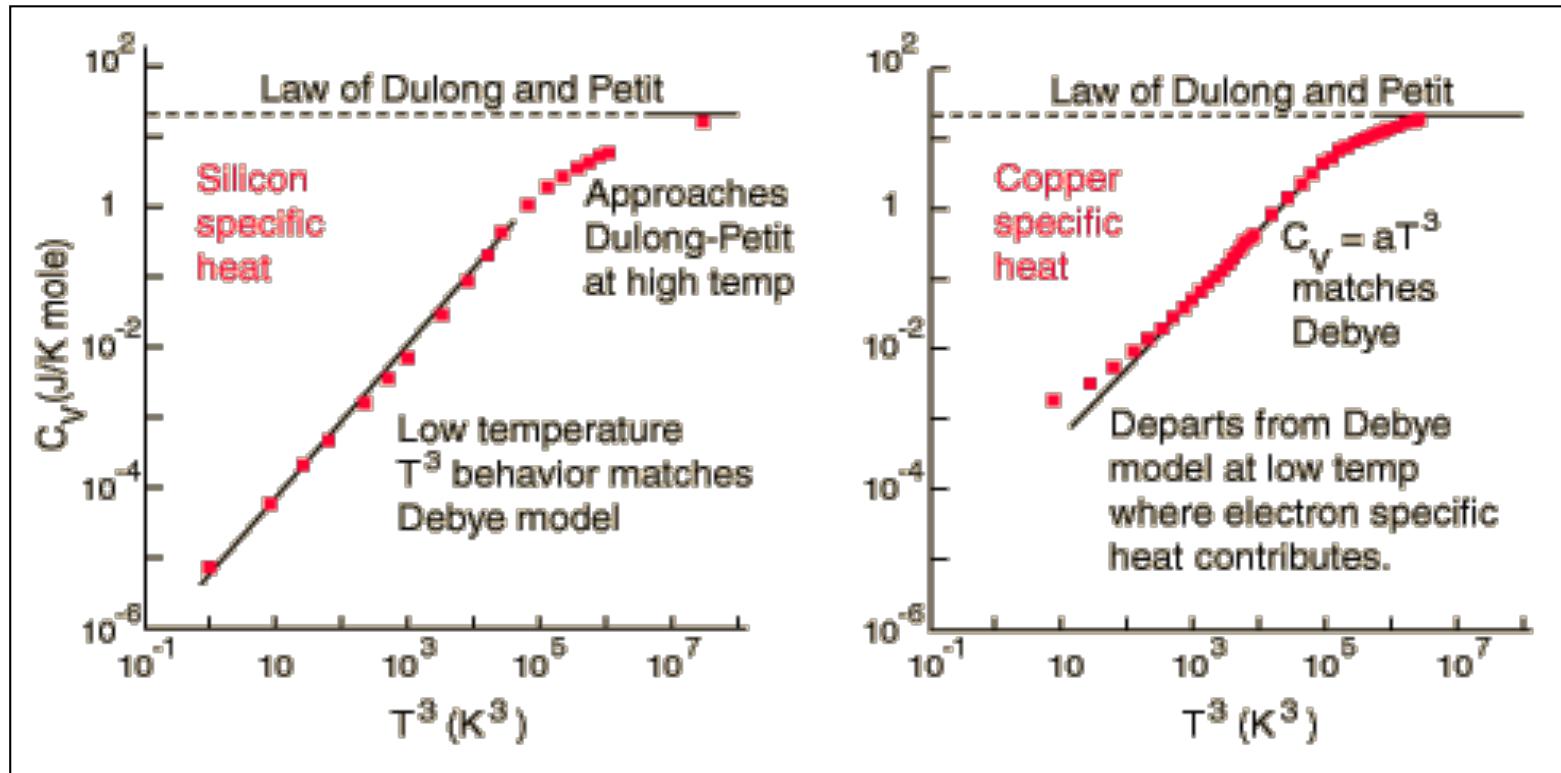


Conséquences du modèle d'Einstein

$$\frac{\partial \bar{U}_M}{\partial T} = 3R \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)^2 \operatorname{sh} \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)$$



La capacité calorifique des solides à très basse température



Système de spins

On considère un système de spins $\frac{1}{2}$ portés par les atomes d'un cristal.

Le système de spins est supposé isolé du reste des interactions au sein du cristal (vibrations du réseau).

La seule énergie présente est l'énergie potentielle magnétique :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Micro-états du système

Un micro-état du système est déterminé par le nombre de spins « + » (dans la direction Oz) : N_+ . Son énergie est :

$$U_0 = N_+ \times (-\mu B) + N_- \times (\mu B) = \mu B (N_- - N_+)$$

Nombre total de spins : $N_0 = N_+ + N_-$

Donc :

$$\begin{cases} N_+ = \frac{N_0}{2} \left(1 - \frac{U_0}{\mu B} \right) = \frac{N_0}{2} (1 + \xi) \\ N_- = \frac{N_0}{2} \left(1 + \frac{U_0}{\mu B} \right) = \frac{N_0}{2} (1 - \xi) \end{cases}$$

avec $\xi = -\frac{U_0}{\mu B N_0}$

Nombre de micro-états

$$W = \frac{N_0!}{N_+! N_-!} = \frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{2}(1+\xi)\right)! \left(\frac{N_0}{2}(1-\xi)\right)!}$$

Formule de Stirling :

$$\ln(W) \approx N_0 \ln\left(\frac{N_0}{e}\right) - \frac{N_0(1+\xi)}{2} \ln \frac{N_0}{2e}(1+\xi) - \frac{N_0(1-\xi)}{2} \ln \frac{N_0}{2e}(1-\xi)$$

D'où :

$$S = -N_0 k_B \left[\left(\frac{1+\xi}{2} \right) \ln \left(\frac{1+\xi}{2} \right) + \left(\frac{1-\xi}{2} \right) \ln \left(\frac{1-\xi}{2} \right) \right]$$

Température du système

$$\beta = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N_0} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{N_0} \left(\frac{\partial \xi}{\partial U} \right)_{N_0} = \frac{1}{2\mu B} \ln \left(\frac{1+\xi}{1-\xi} \right)$$

Calcul dans l'ensemble canonique :

$$Z = (e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon})^N = (2 \cosh(\beta\varepsilon))^N \quad \text{avec} \quad \varepsilon = -\mu B$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon)$$

Donc :

$$\xi < 0 \implies \beta < 0$$

Le système de spins peut atteindre des températures **négatives**

Microcanonique

$$U, N, V$$

$$W = \sum_{\alpha} 1$$

$$S = k_B \ln W$$

$$-S$$

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}$$

$$-\mu\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N}$$

$$P\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial V}$$

Canonique

$$\beta, N, V$$

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

$$S - \frac{\bar{U}}{T} = k_B \ln Z$$

$$F = \bar{U} - TS$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$-\mu\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$$

$$P\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Grand canonique

$$\beta, \mu, V$$

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} + \beta \mu N_{\alpha}}$$

$$S - \frac{U}{T} + \frac{\mu \bar{N}}{T} = k_B \ln \Xi$$

$$J = \bar{U} - TS - \mu \bar{N}$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \bar{N}$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$$

$$P\beta = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$$

Isobare-isotherme (T-P)

$$\beta, N, P$$

$$Z' = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} - \beta PV_{\alpha}}$$

$$S - \frac{\bar{U}}{T} - \frac{PV}{T} = k_B \ln Z'$$

$$G = \bar{U} - TS + PV$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} - PV$$

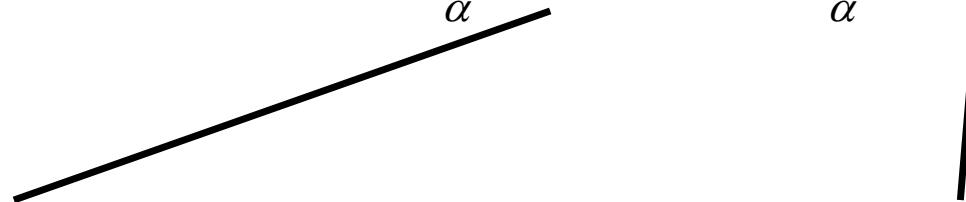
$$-\mu\beta = \frac{\partial \ln Z'}{\partial N}$$

$$\bar{V} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial P}$$

Chaleur et travail

$$\bar{U} = \sum_{\alpha} p_{\alpha} U_{\alpha}$$

$$d\bar{U} = \sum_{\alpha} (p_{\alpha} dU_{\alpha} + dp_{\alpha} U_{\alpha}) = \sum_{\alpha} p_{\alpha} dU_{\alpha} + \sum_{\alpha} dp_{\alpha} U_{\alpha}$$



On conserve la répartition en énergie mais on déplace lentement les états.

On conserve les niveaux d'énergie mais on modifie la répartition.

Les fluides classiques

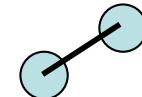
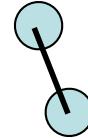
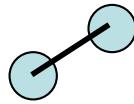
dans l'ensemble canonique

Le hamiltonien d'un fluide

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{W}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + \sum_i \hat{h}_i^V + \sum_i \hat{h}_i^R$$

Diagram illustrating the components of the Hamiltonian:

- Energie cinétique (Kinetic energy): $\sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$
- Energie potentielle d'interaction entre molécules (Molecular interaction potential energy): $\hat{W}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$
- Energie de vibration (Vibration energy): $\sum_i \hat{h}_i^V$
- Energie de rotation (Rotation energy): $\sum_i \hat{h}_i^R$



La fonction de partition du système s'écrit :

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

Dans le formalisme quantique :

$$Z = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}} | \alpha \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})$$

Les gaz mono-atomiques

Pas de degrés de liberté de rotation ou de vibration.

→ On ne conserve que les termes cinétiques et potentiels.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{W}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

► **Problème** : dans quelle base calculer la fonction Z ?

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} \neq e^{\hat{A}} e^{\hat{B}}$$

Identité de Glauber

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]}$$

Si les deux opérateurs commutent avec leur commutateur.

L'erreur commise en commutant les opérateurs sera de l'ordre du commutateur

La condition de factorisation

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

$$[\hat{W}(x), \hat{p}_x] = W \times \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (W \times \cdot) = i\hbar \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right) \times \cdot$$

$$\begin{aligned} [\hat{p}_x^2, \hat{W}(x)] &= \hat{p}_x^2 \hat{W} - \hat{W} \hat{p}_x^2 = \hat{p}_x^2 \hat{W} - \hat{p}_x \hat{W} \hat{p}_x + \hat{p}_x \hat{W} \hat{p}_x - \hat{W} \hat{p}_x^2 \\ &= \hat{p}_x [\hat{p}_x \hat{W} - \hat{W} \hat{p}_x] + [\hat{p}_x \hat{W} - \hat{W} \hat{p}_x] \hat{p}_x = \hat{p}_x \times -i\hbar \frac{\partial \hat{W}}{\partial x} - i\hbar \frac{\partial \hat{W}}{\partial x} \hat{p}_x \\ &= \left[\hat{p}_x, -i\hbar \frac{\partial \hat{W}}{\partial x} \right] - 2i\hbar \frac{\partial \hat{W}}{\partial x} \hat{p}_x = \boxed{-\hbar^2 \frac{\partial^2 \hat{W}}{\partial x^2} - 2i\hbar \frac{\partial \hat{W}}{\partial x} \hat{p}_x} \end{aligned}$$

La condition s'écrit alors :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left| \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \right| \ll \frac{|p_x^2|}{2m} |W(x)|$$

et

$$\left| \frac{\hbar}{m} \frac{\partial W}{\partial x} \hat{p}_x \right| \ll \frac{|p_x^2|}{2m} |W(x)|$$

La contribution de l'énergie potentielle

On utilise pour la calculer la base d'états propres de \hat{p}

Etat propre à N molécules **sans interaction** :

$$\psi_{\alpha} = \left(\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{p}_1 \cdot \vec{r}_1} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{p}_2 \cdot \vec{r}_2} \right) \dots \left(\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \vec{p}_N \cdot \vec{r}_N} \right)$$

NB: Inutile d'écrire un déterminant de Slater !

$$Z = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta(\hat{H}_C + \hat{H}_P)} | \alpha \rangle = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_c} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}_P} | \alpha \rangle$$

Il faut donc calculer :

$$\langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}_P} | \alpha \rangle =$$

$$\int \psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

La factorisation de la fonction de partition

Par choix des fonctions de base

$$\psi_\alpha^* \psi_\alpha = \frac{1}{V^N}$$

donc $\langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}_P} | \alpha \rangle = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N$

Cette contribution ne dépend pas de l'état donc se factorise.

$$Z_P = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

La contribution de l'énergie potentielle ne dépend pas de l'état (mais dépend éventuellement de la température) !

La factorisation de la fonction de partition

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_c} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}_P} | \alpha \rangle$$

$$Z(\beta) = Z_C Z_P = \frac{1}{N!} (z_C)^N Z_P$$

Fonction de partition des gaz parfaits

Indiscernabilité des molécules dans le cas dilué

Indépendance des molécules

Interaction entre les molécules

La fonction de partition cinétique

Les états discrets sont remplacés par une densité continue

$$G(\vec{p}) d^3 p = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{dp_x}{L_x} \times \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{dp_y}{L_y} \times \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{dp_z}{L_z}$$

$$z(\beta) = \iiint G(\vec{p}) e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3 p$$



Densité de probabilité des vitesses à un facteur près

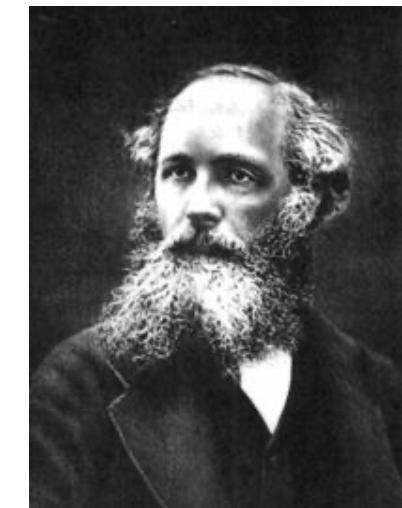
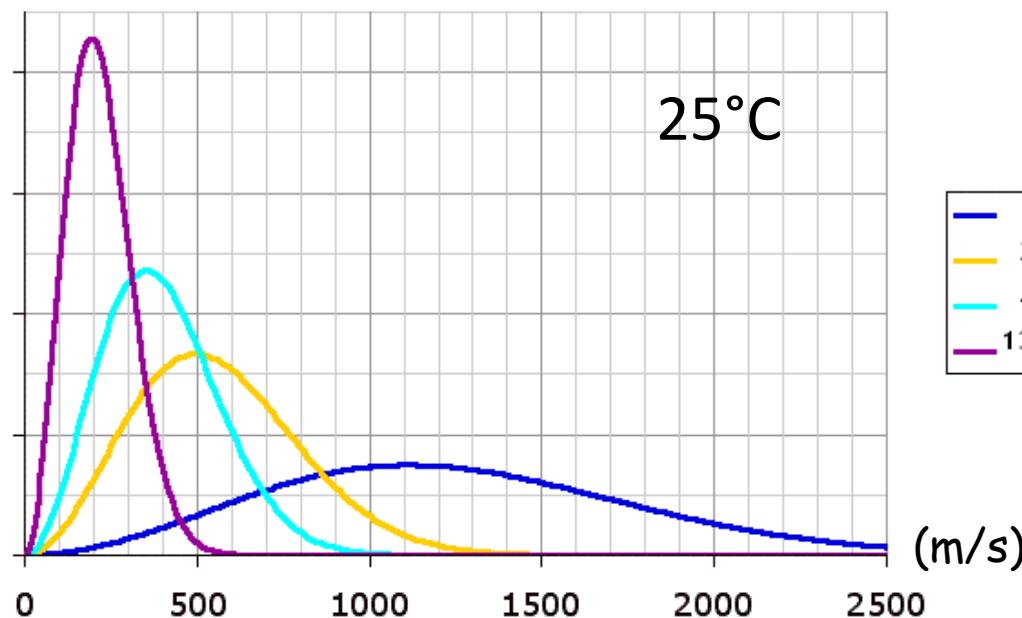
En isotrope :

$$P(p, \Omega) dp d\Omega = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} p^2 dp d\Omega$$

La distribution des vitesses

$$D(v, \Omega) dv d\Omega = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv d\Omega$$

Distribution de Maxwell des vitesses



James Clerk Maxwell
(1831-1879)

$$\begin{array}{ll} \text{---} & {}^4\text{He} \\ \text{---} & {}^{20}\text{Ne} \\ \text{---} & {}^{40}\text{Ar} \\ \text{---} & {}^{132}\text{Xe} \end{array}$$

(m/s)

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \\ \langle v^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \\ \Delta v = \sqrt{\left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \frac{k_B T}{m}} \end{array} \right.$$

Le théorème d'équipartition

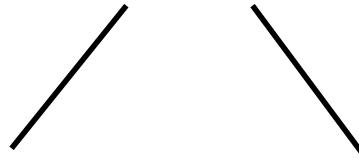
Lorsque l'énergie dépend quadratiquement d'une variable et que la densité d'états peut être considérée comme continue, chaque terme quadratique contribue pour $\frac{1}{2}k_B T$ à l'énergie moyenne totale.

$$Z(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\beta a p^2} dp = A \times \left(\frac{1}{\beta a} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} du = A \times \left(\frac{\pi}{\beta a} \right)^{1/2}$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln A}{\partial \beta} + \frac{1}{2\beta} = \bar{U}_{autre} + \frac{1}{2}k_B T$$

La fonction de partition générale

De manière générale, la fonction de partition d'un fluide peut s'écrire :

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} Z_C Z_R Z_V Z_P = \frac{1}{N!} (z_C)^N Z_R Z_V Z_P$$


rotation **vibration**

avec $Z_P = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N$

De manière très générale :

$$W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

La contribution des interactions entre molécules

On développe la fonction de partition de l'énergie potentielle autour de $W=0$

$$\ln Z_P \approx Z_P - 1 = \frac{1}{V^N} \int [e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} - 1] d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

Le terme dans l'intégrale peut se factoriser :

$$e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} - 1 = e^{-\beta \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} - 1 = \prod_{i < j} e^{-\beta V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} - 1$$

En raison de la décroissance du potentiel, presque tous les termes du produit sont égaux à 1

$$\int [e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} - 1] d^3 r_1 \dots d^3 r_N \approx \boxed{\frac{N(N-1)}{2} \int [e^{-\beta V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)} - 1] d^3 r_1 \dots d^3 r_N}$$

L'équation d'état d'un gaz dilué

$$\ln Z_P \approx \frac{1}{V^N} \int [e^{-\beta W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} - 1] d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

$$\approx \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty [e^{-\beta V(r)} - 1] 4\pi r^2 dr$$

$$= -2B(T) < 0$$

D'où l'énergie libre : $F = F_{GP} - \frac{\ln Z_P}{\beta} = F_{GP} + \frac{N^2}{V} k_B T B(T)$

Et l'équation d'état du gaz : $P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N}{V} k_B T + \frac{N^2}{V^2} k_B T B(T)$

$$PV = Nk_B T \left(1 + \frac{N}{V} B(T) \right)$$

Application : le gaz de Van der Waals

Le potentiel est la somme d'un potentiel très répulsif à courte portée et d'un potentiel attractif à longue portée

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [1 - e^{-\beta V(r)}] 4\pi r^2 dr$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^R [1 - e^{-\beta V(r)}] 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \int_R^{\infty} [1 - e^{-\beta V(r)}] 4\pi r^2 dr$$

très répulsif

attractif

donc $B(T) \approx 2\pi \frac{R^3}{3} + 2\pi \beta \int_R^{\infty} V(r) r^2 dr = b - \frac{a}{k_B T}$

$$PV = Nk_B T \left(1 + \frac{N}{V} \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \right)$$

La limite des gaz denses

$$F = F_{GP} - \frac{\ln Z_P}{\beta} = F_{GP} + \frac{N^2}{V} k_B T B(T) = F_{GP} + \frac{N^2}{V} k_B T \left(b - \frac{a}{k_B T} \right)$$

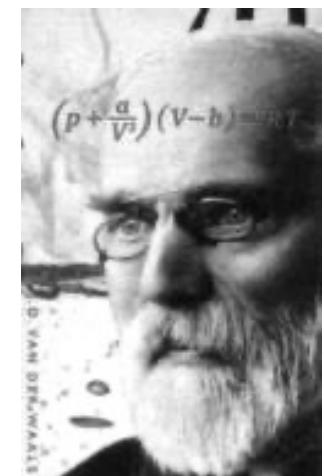
Le terme $\frac{Nb}{V} = \rho b$ ne peut en fait pas être plus grand que 1

On doit poursuivre le développement aux ordres supérieurs

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + \rho b + \rho^2 b^2 + \dots - \frac{\rho a}{k_B T}$$

Dans ce cas : $P = \frac{Nk_B T}{V} \frac{1}{1 - \rho b} - a \frac{N^2}{V^2}$

$$\boxed{(P + aN^2V^{-2})(V - Nb) = Nk_B T}$$



Johannes Diderik
van der Waals
(1837-1923)

Microcanonique

$$U, N, V$$

$$W = \sum_{\alpha} 1$$

$$S = k_B \ln W$$

$$-S$$

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}$$

$$-\mu\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N}$$

$$P\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial V}$$

Canonique

$$\beta, N, V$$

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

$$S - \frac{\bar{U}}{T} = k_B \ln Z$$

$$F = \bar{U} - TS$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$-\mu\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$$

$$P\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Grand canonique

$$\beta, \mu, V$$

$$\Xi = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} + \beta \mu N_{\alpha}}$$

$$S - \frac{U}{T} + \frac{\mu \bar{N}}{T} = k_B \ln \Xi$$

$$J = \bar{U} - TS - \mu \bar{N}$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \bar{N}$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$$

$$P\beta = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}$$

Isobare-isotherme (T-P)

$$\beta, N, P$$

$$Z' = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} - \beta PV_{\alpha}}$$

$$S - \frac{\bar{U}}{T} - \frac{PV}{T} = k_B \ln Z'$$

$$G = \bar{U} - TS + PV$$

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} - PV$$

$$-\mu\beta = \frac{\partial \ln Z'}{\partial N}$$

$$\bar{V} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial P}$$

Licence d'usage dans un contexte public, sans modification

La licence confère à l'utilisateur un droit d'usage sur le document consulté ou téléchargé, totalement ou en partie, dans les conditions définies ci-après et à l'exclusion expresse de toute utilisation commerciale.

Le droit d'usage défini par la licence autorise un usage à destination de tout public qui comprend :

- Le droit de reproduire tout ou partie du document sur support informatique ou papier,
- Le droit de diffuser tout ou partie du document au public sur support papier ou informatique, y compris par la mise à la disposition du public sur un réseau numérique.

Aucune modification du document dans son contenu, sa forme ou sa présentation n'est autorisée. Les mentions relatives à la source du document et/ou à son auteur doivent être conservées dans leur intégralité.

Le droit d'usage défini par la licence est personnel, non exclusif et non transmissible. Tout autre usage que ceux prévus par la licence est soumis à autorisation préalable et expresse de l'auteur.

