

## RÉSUMÉ DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

### 1 Concepts de la thermodynamique statistique

#### 1.1 Description d'un système macroscopique

##### 1.1.1 Microétats et macroétats

Un **microétat** est une "photographie instantanée" d'un système. Il correspond à la description microscopique du système étudié, c'est-à-dire à la connaissance de l'état de toutes les particules.<sup>1</sup> En fonction du niveau de description utilisé, ce microétat peut être caractérisé :

- par sa fonction d'onde si le système est décrit par la mécanique quantique. Dit autrement, un microétat est caractérisé par la connaissance de la valeur de tous les nombres quantiques décrivant ce système.

- par la connaissance de toutes les coordonnées  $(q_1, \dots, q_s)$  et impulsions  $(p_1, \dots, p_s)$  des particules si le système est décrit par la mécanique classique (soit  $2s = 6N$  variables pour  $N$  particules atomiques).

La description d'un microétat d'un système macroscopique ( $N$  de l'ordre de  $\mathcal{N}_a$ ) nécessite donc la connaissance d'un nombre gigantesque de variables microscopiques.

Pourtant, la définition d'un système thermodynamique à l'équilibre ne nécessite la connaissance que d'un nombre très réduit de variables, les **variables d'état** (nombre de particules, volume, température, etc.). Cette définition par un jeu de variables **macroscopiques** est la définition d'un **macroétat**. Un macroétat est une observation moyenne des microétats correspondant aux contraintes imposées au système.

**L'objectif de la thermodynamique statistique est de relier la description microscopique (les microétats) d'un système à sa description macroscopique (le macroétat).**

##### 1.1.2 Description des variables d'état

La description d'un système ne nécessite donc qu'un petit nombre de variables d'état : le volume  $V$ , l'énergie interne  $U$ , la température  $T$ , les quantités de matières  $N_i, \dots$ . Parmi ces variables, on distingue notamment :

- les **variables d'état primitives** : le volume  $V$ , les quantités de matière  $N_i$ , l'énergie interne  $U$ . Ces variables sont **extensives**, et peuvent être définies même lorsque le système n'est pas à l'équilibre.
- la pression  $P$ , la température  $T$ , et les potentiels chimiques  $\mu_i$ , qui sont des variables d'état **intensives**.

Parmi toutes les variables d'état décrivant un système à l'équilibre, il y en a certaines qui sont imposées par les conditions expérimentales : on les appelle alors paramètres **externes**. Les autres variables peuvent *a priori* prendre n'importe quelle valeur. En pratique, lorsque le système est à l'équilibre, elles **fluctuent légèrement** autour d'une valeur moyenne qui dépend des contraintes imposées au système. La nature des paramètres externes définit l'**ensemble statistique** associé au système étudié.

Si on considère un système **isolé indéformable et fermé**, alors il n'échange pas de matière avec l'extérieur ( $N = C^{te}$ ), ni d'énergie ( $E = C^{te}$ ), et son volume  $V$  est constant. Les paramètres externes de ce système sont  $V$ ,  $N$  et  $E$ , car leurs valeurs sont fixées par les conditions opératoires. Par contre, il n'y a aucune condition sur les autres variables ( $P$ ,  $\mu$ ,  $T$ ). L'ensemble statistique correspondant est l'ensemble microcanonique.

*Remarque : certaines combinaisons de paramètres externes sont impossibles. Par exemple, on ne peut pas fixer à la fois la température et l'énergie interne d'un système, ou bien la pression et le volume.*

1. le terme "particule" peut ici correspondre aussi bien à une molécule qu'à un électron, un moment magnétique ou électrique, etc. en fonction du système à étudier.

## 1.2 Principe d'ergodicité

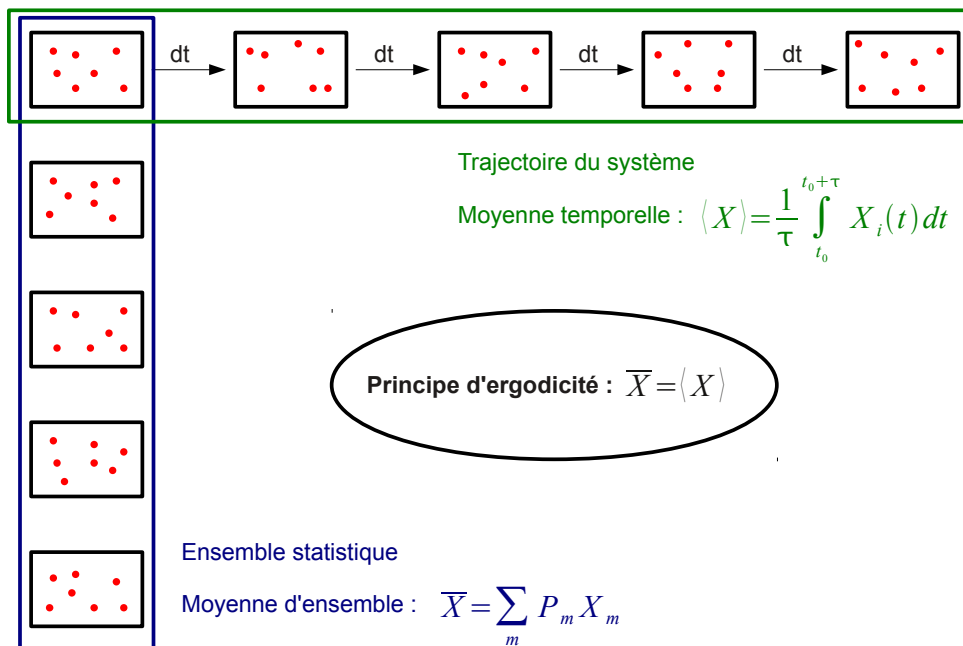
Expérimentalement, la mesure d'une variable d'état macroscopique  $X$  correspond à la moyenne  $\langle X_i \rangle$  d'une grandeur microscopique  $X_i$  prise sur un temps long devant les phénomènes moléculaires. Par exemple, la "mesure" de l'énergie interne  $U$  correspond en fait à la moyenne de l'énergie  $\varepsilon_i$  de tous les microétats qui se succèdent le temps de la mesure<sup>2</sup>. Mathématiquement :

$$\langle X \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} X_i(t) dt \right)$$

Le **principe d'ergodicité** appliqué aux systèmes thermodynamiques stipule que la moyenne temporelle est équivalente à une moyenne calculée sur un ensemble de configurations microscopiques représentatives du système, où le poids de chaque configuration  $m$  correspond à sa probabilité d'occurrence  $P_m$  :

$$\bar{X} = \sum_m P_m X_m$$

Cette **moyenne statistique** est aussi appelée **moyenne d'ensemble**.  $X_m$  est la grandeur microscopique, obtenue d'après les lois de la mécanique quantique ou classique, associée à  $X$  dans le microétat  $m$ .



## 1.3 Entropie statistique

L'entropie d'un système thermodynamique à l'équilibre est identifiée, à un facteur multiplicatif près, à son **entropie statistique** définie par :

$$\mathcal{S} = - \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m$$

où la somme s'effectue sur tous les microétats accessibles du système ( $\Omega$  est leur nombre), et  $P_m$  est la probabilité du microétat  $m$  (on rappelle que  $\sum_{i=1}^{\Omega} P_m = 1$ ). Le facteur multiplicatif reliant l'entropie statistique  $\mathcal{S}$  à l'entropie thermodynamique  $S$  est le facteur de Boltzmann :

$$S = k_B \mathcal{S} = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m$$

<sup>2</sup> L'énergie  $\varepsilon_i$  d'un microétat est la résultante de l'énergie cinétique de toutes les particules et des énergies potentielles d'interaction entre ces particules.

## 1.4 Le postulat d'entropie maximale

La question qui reste est donc d'attribuer à chaque microétat  $m$  sa probabilité  $P_m$  (c'est-à-dire son poids dans le calcul des moyennes statistiques), afin de pouvoir calculer les grandeurs macroscopiques. L'attribution de ces probabilités est fondé sur le **postulat d'entropie maximale** :

**Un état macroscopique est à l'équilibre lorsque son entropie (statistique) est maximale compte tenu des contraintes imposées au système.**

## 2 Ensembles statistiques usuels et applications

### 2.1 L'ensemble microcanonique

L'ensemble microcanonique est l'ensemble  $(N, V, E)$  dans lequel le nombre de particules, le volume et l'énergie du système sont fixés. En pratique, cet ensemble statistique correspond à un système isolé. Dans l'ensemble microcanonique, tous les microétats à considérer sont ceux pour lesquels le système compte  $N_m = N$  particules comprises dans un volume  $V_m = V$ , et possède une énergie microscopique  $\varepsilon_m = E$ , qui coïncide alors avec l'énergie interne :  $U = \overline{\varepsilon_m} = E$ .

#### 2.1.1 Probabilité d'un microétat et dégénérescence

On cherche à connaître les probabilités  $P_m$  des microétats  $m$ . On sait qu'elles sont telles que l'entropie statistique  $\mathcal{S} = -\sum_m P_m \ln P_m$  est maximale avec la contrainte  $\sum_m P_m = 1$ . Pour trouver le maximum d'une fonction sous contrainte, on utilise la méthode dite des multiplicateurs de Lagrange, et on cherche l'optimum de la fonction :

$$\Psi(\alpha, \{P_m\}) = \mathcal{S} - \alpha \left( \sum_{m=1}^{\Omega} P_m - 1 \right) = -\sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m - \alpha \left( \sum_{m=1}^{\Omega} P_m - 1 \right)$$

où  $\alpha$  est un multiplicateur de Lagrange.

L'optimum de la fonction  $\Psi$  est tel que :

$$\forall P_m, \frac{\partial \Psi}{\partial P_m} = 0 = -(\ln P_m - 1) - \alpha$$

On obtient donc une expression de  $P_m$  en fonction de  $\alpha$  :

$$P_m = e^{1-\alpha}$$

On se débarrasse du multiplicateur de Lagrange en utilisant la contrainte :

$$\sum_{m=1}^{\Omega} P_m = 1 = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{1-\alpha} = \Omega(N, V, E) e^{1-\alpha}$$

où  $\Omega(N, V, E)$  est le nombre total de microétats accessibles (donc d'énergie  $E$ ).  $\Omega(N, V, E)$  est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E$ , et joue le rôle de **fonction de partition** dans l'ensemble microcanonique. On en déduit :

$$P_m = \frac{1}{\Omega(N, V, E)}$$

Autrement dit : **dans l'ensemble microcanonique, tous les microétats sont équiprobables.**

### 2.1.2 Obtention des grandeurs thermodynamiques

En remplaçant  $P_m$  dans l'expression de l'entropie thermodynamique, on obtient la célèbre formule de Boltzmann pour l'entropie :

$$S = k_B \mathcal{S} = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

Pour déterminer la valeur des variables d'état à l'équilibre ( $T, P, \mu$ ), il suffit d'écrire la différentielle de l'entropie :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

puis d'identifier les dérivées partielles :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} & -\frac{\mu}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{V,E} \\ \frac{P}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N,E} \end{aligned}$$

### 2.1.3 Application : solution de polymères (épreuve A 1997)

## 2.2 L'ensemble canonique

L'ensemble canonique est l'ensemble  $(N, V, T)$  dans lequel le nombre de particules, le volume et la température du système sont fixés. Toutes les autres grandeurs sont susceptibles de varier : un microétat accessible dans l'ensemble canonique contient  $N_m = N$  molécules et a un volume  $V_m = V$ , mais son énergie  $\varepsilon_m$  n'est pas fixée.

### 2.2.1 Probabilité d'un microétat et fonction de partition

D'après le postulat d'entropie maximale, les probabilités  $P_m$  des microétats sont telles qu'elles maximisent  $\mathcal{S}$ . Les contraintes sur le système sont maintenant :

$$\sum_m P_m = 1 \quad \text{et} \quad \sum_m P_m \varepsilon_m = \bar{\varepsilon}_m = U$$

où  $\varepsilon_m$  est l'énergie du microétat  $m$  et  $U$  est l'énergie interne du système à l'équilibre (c'est-à-dire la moyenne statistique des énergies des microétats :  $U = \bar{\varepsilon}_m$ ).

En introduisant deux multiplicateurs de Lagrange  $\alpha$  et  $\beta$  (un par contrainte), on cherche ainsi l'optimum de la fonction :

$$\Psi(\alpha, \beta, \{P_m\}) = -\sum_m P_m \ln P_m - \alpha \left( \sum_m P_m - 1 \right) - \beta \left( \sum_m P_m \varepsilon_m - U \right)$$

En écrivant  $\frac{\partial \Psi}{\partial P_m} = 0$  et en utilisant la condition  $\sum_m P_m = 1$ , on obtient facilement :

$$P_m = \frac{e^{-\beta \varepsilon_m}}{\sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}}$$

On peut démontrer<sup>3</sup> que le second multiplicateur de Lagrange vaut  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . La somme au numérateur est appelée **fonction de partition canonique** :

$$Q(N, V, T) = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

**Cette fonction de partition ne dépend que des grandeurs macroscopiques  $N, V$ , et  $T$ .**

3. La détermination de  $\beta$  peut se faire par des analogies avec des formules de thermodynamique classique.

### 2.2.2 Fonction de partition totale et fonction de partition particulière

Un cas important (bien que théorique en apparence) est celui d'un système dans lequel on néglige les interactions entre particules (modèle de type gaz parfait). Dans ce cas, l'énergie d'un microétat se décompose :

$$\varepsilon_m(\{\eta_1\}, \dots, \{\eta_N\}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{mi}(\{\eta_i\})$$

où  $\{\eta_i\}$  est l'ensemble des nombres quantiques ou coordonnées qui caractérisent la particule  $i$ . Dans ce cas, la fonction de partition peut s'écrire :

$$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = \prod_{i=1}^N \left[ \sum_{mi} e^{-\frac{\varepsilon_{mi}}{k_B T}} \right] = \prod_{i=1}^N q_i(V, T)$$

où les  $q_i(V, T)$  sont des fonctions de partition particulières. Si toutes les particules sont identiques et **discernables**<sup>4</sup>, on obtient :

$$Q(N, V, T) = q(V, T)^N$$

Si les particules sont indiscernables, il faut corriger cette expression des permutations entre les différentes particules. En toute rigueur, le nombre de permutations possible dépend de la nature des particules (boson ou fermion)<sup>5</sup>. Lorsque le nombre de particules est faible devant le nombre d'états (quantiques) accessibles à chaque particule (on dit qu'on est à "**haute dilution**"), on peut utiliser la **statistique de Maxwell-Boltzmann**, en corrigeant par un facteur  $\frac{1}{N!}$  :

$$Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$$

### 2.2.3 Décomposition de l'énergie

On peut parfois séparer l'énergie d'un microétat en plusieurs contributions indépendantes. La fonction de partition peut alors s'exprimer comme le produit de fonctions de partition calculées pour chacune des contributions.

On utilise souvent l'approximation que les degrés de liberté internes d'une molécule sont découplés, de telle sorte qu'on écrit :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_m(\text{nucl}) + \varepsilon_m(\text{elec}) + \varepsilon_m(\text{trans}) + \varepsilon_m(\text{vib}) + \varepsilon_m(\text{rot})$$

La fonction de partition particulière peut alors s'écrire :

$$q(V, T) = q_{\text{nucl}} \cdot q_{\text{elec}} \cdot q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{rot}}$$

### 2.2.4 Fonction de partition canonique et dégénérescence

La fonction de partition canonique s'écrit naturellement comme une somme sur les microétats  $m$ . Chacun de ces microétats possède une énergie  $\varepsilon_m$  qui peut être différente d'un microétat à l'autre. Si on note  $g(\varepsilon)$  la dégénérescence du niveau d'énergie  $\varepsilon$ , on peut remplacer la somme sur les microétats par une somme sur les niveaux d'énergie, en faisant apparaître la dégénérescence :

$$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = \sum_{\varepsilon} g(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

4. Des particules seront considérées discernables si on peut les identifier. C'est notamment le cas si elles sont localisées autour de points relativement éloignés, par exemple sur les nœuds d'un réseau cristallin.

5. Deux bosons peuvent occuper le même état quantique, ce qui n'est pas le cas de deux fermions. Le nombre d'états accessibles à un ensemble de particules est donc différent selon que ces particules sont des bosons ou des fermions.

## 2.2.5 Fonction de partition et grandeurs thermodynamiques

La formule "fondamentale" est celle qui relie le potentiel thermodynamique<sup>6</sup> à la fonction de partition. Dans l'ensemble canonique, le potentiel thermodynamique est l'énergie libre  $F = U - TS$ , qui est relié à la fonction de partition par :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T)$$

De cette formule, on déduit toutes les autres en écrivant la différentielle de  $F$  :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

On identifie alors les dérivées partielles :

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}$$

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

On en déduit ensuite  $U$  :

$$U = F + TS = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

## 2.2.6 Applications : dioxygène (épreuve C 1998) - adsorption (épreuve A 1996)

### 2.3 L'ensemble grand-canonique

L'ensemble grand-canonique est l'ensemble  $(\mu, V, T)$ . C'est l'ensemble adapté à l'étude des systèmes ouverts à l'équilibre.

#### 2.3.1 Probabilité d'un microétat et fonction de partition

D'après le postulat d'entropie maximale, les probabilités  $P_m$  des microétats sont telles qu'elles maximisent  $\mathcal{S}$ . Les contraintes sur le système sont maintenant au nombre de trois :

$$\sum_m P_m = 1 \quad \text{et} \quad \sum_m P_m \varepsilon_m = \bar{\varepsilon}_m = U \quad \text{et} \quad \sum_m P_m N_m = \bar{N}_m = N$$

où  $\varepsilon_m$  et  $N_m$  sont respectivement l'énergie et le nombre de particules du microétat  $m$ .  $U$  est l'énergie interne du système et  $N$  le nombre moyen de particules du système.

Par la méthode des multiplicateurs de Lagrange, on obtient :

$$P_m = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}}{\sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}}$$

La fonction de partition grand-canonique est :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}$$

Cette fonction de partition ne dépend que des grandeurs macroscopiques  $\mu$ ,  $V$ , et  $T$ .

6. Le potentiel thermodynamique est une fonction d'état qui est minimale à l'équilibre et qui ne peut que diminuer lors de l'évolution spontanée d'un système entre deux états d'équilibre. La nature du potentiel thermodynamique dépend des variables externes fixées et son expression peut s'obtenir à partir de transformées de Legendre de l'énergie interne.

### 2.3.2 Lien avec la fonction de partition canonique

Dans la fonction de partition grand-canonique, on peut regrouper tous les microétats en fonction du nombre de particules qu'ils contiennent. On fait alors apparaître un lien entre la fonction de partition grand-canonique et la fonction de partition canonique :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}} = \sum_n e^{\frac{\mu n}{k_B T}} \left[ \sum_{m(n)} e^{-\frac{\varepsilon_{m(n)}}{k_B T}} \right] = \sum_n e^{\frac{\mu n}{k_B T}} Q(n, V, T)$$

### 2.3.3 Fonction de partition et grandeurs thermodynamiques

La formule "fondamentale" est encore une fois celle qui relie le potentiel thermodynamique à la fonction de partition. Dans l'ensemble grand-canonique, le potentiel thermodynamique est le grand potentiel  $J = U - TS - \mu N$ , qui est relié à la fonction de partition par :

$$J(\mu, V, T) = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T)$$

De cette formule, on déduit toutes les autres en écrivant la différentielle de  $J$  :

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$$

On identifie alors les dérivées partielles :

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu, V} = k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} & N &= - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{V, T} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \\ P &= - \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{N, T} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\mu, T} & U &= J + TS + \mu N \end{aligned}$$

### 2.3.4 Application : adsorption

## 2.4 Fluctuations et équivalence des ensembles statistiques

Dans l'ensemble canonique, l'énergie  $\varepsilon$  des microétats<sup>7</sup> du système peut fluctuer autour de sa valeur moyenne  $\bar{\varepsilon} = U$ . Les fluctuations de  $\varepsilon$  autour de  $\bar{\varepsilon}$  peuvent être caractérisées par la variance (l'écart-type au carré) :

$$\sigma_\varepsilon^2 = \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \bar{\varepsilon}^2 - \bar{\varepsilon}^2$$

On peut démontrer que ces fluctuations sont reliées à la capacité calorifique du système :

$$\sigma_\varepsilon^2 = k_B T^2 C_V$$

Si on considère un gaz parfait monoatomique, on sait que  $\bar{\varepsilon} = \frac{3Nk_B T}{2}$  et  $C_V = \frac{3Nk_B}{2}$ . La dispersion relative de l'énergie du système autour de la moyenne est donc :

$$\frac{\sigma_\varepsilon}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\left(\frac{3}{2}Nk_B^2 T^2\right)^{1/2}}{\frac{3}{2}Nk_B T} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Quand  $N$  devient très grand (**limite thermodynamique**), la dispersion relative tend donc vers 0. Autrement dit, la distribution des énergies des microétats "visités" par le système est très piquée autour de  $\bar{\varepsilon}$ . En d'autres termes, seuls les microétats d'énergie "proche" de  $\bar{\varepsilon}$  ont une influence sur le système. On peut alors faire l'approximation suivante pour la fonction de partition canonique :

$$Q(N, V, T) = \sum_\varepsilon g(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \approx g(\bar{\varepsilon}) e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{k_B T}}$$

7. On omet ici l'indice  $m$  indiquant le microétat pour simplifier l'écriture.

Le calcul de l'entropie donne alors :

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \ln g(\bar{\epsilon})$$

On retrouve la formule de l'entropie dans l'ensemble microcanonique  $(N, V, \bar{\epsilon})$ . Ceci illustre que les ensembles canonique et microcanonique sont équivalents à la limite thermodynamique.

On peut faire des démonstrations similaires avec les autres ensembles statistiques et on retiendra :

**Les ensembles statistiques sont équivalents à la limite thermodynamique ( $N \rightarrow \infty$ ).**

### 3 La thermodynamique statistique classique

#### 3.1 Microétats et espace des phases

Lorsque le système peut être décrit par la mécanique classique, un microétat est défini par la connaissance de toutes les coordonnées  $q_1, \dots, q_s$  et impulsions  $p_1, \dots, p_s$  associées des particules<sup>8</sup>. L'ensemble des valeurs pouvant être prises par les  $2s$  variables décrivant le système ( $2s = 6N$  si les particules sont décrites par des coordonnées cartésiennes) est appelé **espace des phases**.

L'espace des phases étant continu, un microétat est en réalité l'ensemble des états contenus dans un "élément de volume généralisé"  $d\tau = dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s$  autour du point de l'espace des phases  $(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$ . Un microétat en mécanique classique a donc la dimension d'un "volume généralisé". On peut montrer que pour retrouver les résultats de la mécanique quantique, ce volume est  $h^s$ . Pour s'en rappeler, il suffit de se référer au principe d'incertitudes de Heisenberg qui stipule que  $dp_i dq_i \approx h$ .

#### 3.2 Fonction de partition canonique classique

L'idée est de construire une fonction de partition classique sur le modèle de la fonction de partition quantique. Les différences entre les deux représentations vont se traduire de la façon suivante :

- Un microétat du système n'est plus défini par la donnée des nombres quantiques mais par la donnée des coordonnées et des impulsions des particules.
- Les coordonnées et les impulsions étant des grandeurs continues, la somme sur les nombres quantiques devient une intégrale multiple sur les coordonnées et les impulsions.
- Un microétat ayant un volume  $h^s$  et la fonction de partition devant être adimensionnée, il faut introduire un facteur  $\frac{1}{h^s}$
- L'énergie est également une grandeur continue dans le domaine classique. Elle est donnée par un hamiltonien classique, qui va remplacer l'énergie dans l'exponentielle :

$$H_{cl}(\vec{p}, \vec{q}) = K(\vec{p}, \vec{q}) + V(\vec{q})$$

où  $\vec{p} = (p_1, \dots, p_s)$  et  $\vec{q} = (q_1, \dots, q_s)$ .  $K$  est l'énergie cinétique et  $V$  est l'énergie potentielle. Lorsqu'on utilise les coordonnées cartésiennes  $\{\vec{r}_i\}_{i=1,N}$ , l'énergie cinétique ne dépend que des impulsions :

$$H_{cl, cart}(\vec{p}, \vec{r}) = K(\vec{p}) + V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

8. L'impulsion  $p_i$  associée à la coordonnée  $q_i$  est définie en mécanique Lagrangienne par  $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$  où  $\mathcal{L}$  est le Lagrangien du système défini par :

$$\mathcal{L}(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}) = K(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}) - V(\{q_i\})$$

où  $K$  est l'énergie cinétique et  $V$  l'énergie potentielle du système. En coordonnées cartésiennes, on a "tout simplement"  $p_x = mv_x$ .



Au final, on obtient :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{h^s} \int \dots \int \left( \prod_{i=1}^s dp_i dq_i \right) e^{-H_{cl}(\vec{p}, \vec{q})/k_B T}$$

Si les  $N$  particules sont indiscernables, on introduit comme précédemment un préfacteur  $\frac{1}{N!}$  pour tenir compte des permutations entre particules.

Pour un ensemble de  $N$  particules atomiques indiscernables repérées par leurs coordonnées cartésiennes, la fonction de partition canonique classique s'écrit :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \left( \prod_{i=1}^s d\vec{p}_i d\vec{r}_i \right) e^{-H_{cl}(\vec{p}, \vec{r})/k_B T}$$

**Toutes les formules permettant le calcul des grandeurs thermodynamiques en fonction de la fonction de partition restent valables dans l'approche classique.**

### 3.3 Probabilité d'un microétat

Dans le formalisme classique, les probabilités deviennent également des grandeurs continues. On devrait parler en toute rigueur de densité de probabilité<sup>9</sup>.

De façon identique à ce qui a été vu dans le formalisme quantique, la probabilité d'un microétat classique s'exprime comme le rapport entre "le terme de la fonction de partition qui correspond au microétat" et la fonction de partition. La probabilité d'un microétat défini par le jeu de coordonnées  $(\vec{p}', \vec{q}') = (p'_1, \dots, p'_s, q'_1, \dots, q'_s)$  s'exprime donc comme :

$$P(\vec{p}', \vec{q}') = \frac{\frac{1}{h^s} e^{-H_{cl}(\vec{p}', \vec{q}')/k_B T}}{Q_{cl}(N, V, T)} = \frac{e^{-H_{cl}(\vec{p}', \vec{q}')/k_B T}}{\int \dots \int \left( \prod_{i=1}^s dp_i dq_i \right) e^{-H_{cl}(\vec{p}, \vec{q})/k_B T}}$$

### 3.4 Validité de l'approche classique

L'utilisation de la mécanique classique est valable à partir du moment où les effets quantiques peuvent être négligés. Si on considère des particules en mouvement, cela revient à dire qu'on peut utiliser la mécanique classique si on est capable à chaque instant de donner pour chaque particule à la fois ses coordonnées et ses impulsions (ce qui n'est pas possible en mécanique quantique en raison du principe d'incertitudes d'Heisenberg). Mathématiquement, cette condition peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\frac{\Lambda^3}{V_{part}} \ll 1$$

où  $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$  est la longueur d'onde thermique de De Broglie et  $V_{part} = \frac{V}{N}$  est le volume moyen occupé par une particule du système.

### 3.5 Applications

#### 3.5.1 Modèle du gaz parfait : particules en translation sans interactions

On peut retrouver la fonction de partition de particules en translation obtenue avec la mécanique quantique dans le formalisme classique (dans l'hypothèse où la température n'est pas trop basse). En

9. Une probabilité est en fait l'intégration de la densité de probabilité sur un "volume" de l'espace des phases.

mécanique classique, l'hamiltonien de  $N$  particules indiscernables en translation sans interaction se limite à l'énergie cinétique :

$$H_{cl} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}$$

Les particules étant sans interaction et indiscernables, on a, pour la fonction de partition totale :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{q_{cl}(V, T)^N}{N!}$$

où  $q_{cl}(V, T)$  est la fonction de partition particulière :

$$q_{cl}(V, T) = \frac{1}{h^3} \int \dots \int dp_x dp_y dp_z dx dy dz \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right)$$

L'intégrale multiple est séparable, et la contribution des trois composantes de l'énergie cinétique est identique, d'où :

$$q_{cl}(V, T) = \frac{1}{h^3} \left[ \int dx dy dz \right] \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) \right]^3$$

Après intégration, on retrouve :

$$q_{cl}(V, T) = V \left( \sqrt{\frac{2\pi mk_B T}{h^2}} \right)^3 = \frac{V}{\Lambda^3}$$

### 3.5.2 Théorème d'équipartition de l'énergie

**Chaque terme quadratique indépendant de l'hamiltonien classique contribue pour  $\frac{k_B T}{2}$  à l'énergie interne.**

Dans le modèle du gaz parfait, l'intégration de chaque terme de type  $\frac{p_i^2}{2m}$  donne une contribution (multiplicative) à la fonction de partition sous la forme :

$$q_i = \left( \sqrt{\frac{2\pi mk_B T}{h^2}} \right)$$

La contribution à l'énergie interne de ce terme est donc :

$$U_i = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q_i}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{k_B T}{2}$$

### 3.5.3 Modèle du gaz parfait pour l'air (composition de physique 2011)

## 4 Références bibliographiques

Voici une liste de références bibliographiques (non exhaustive) d'ouvrages traitant de la thermodynamique statistique, classés par ordre croissant de complexité.

- **Chimie Physique**, P.W. Atkins, De Boeck
- **Physique statistique**, H.T. Diep, Ellipses
- **Éléments de Physique Statistique**, S. Vauclair, InterEditions
- **Physique Statistique**, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, Hermann
- **Statistical Mechanics**, D. Mc Quarrie, Harper Collins Publishers

## EXERCICES DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

### A - Étude de l'adsorption d'un gaz sur un solide

Les molécules d'un gaz sont souvent attirées par les solides avec lesquels elles sont mises en présence. Elles peuvent même se lier à la surface : c'est le phénomène d'adsorption. Le solide est alors appelé substrat et les molécules sont dites adsorbées.

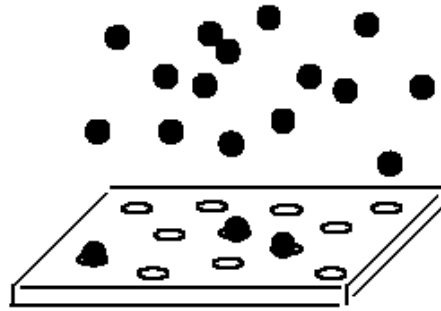


FIGURE 1 – Adsorption d'un gaz sur une surface.

Le modèle d'étude est le suivant : un récipient de volume  $V$  contient un gaz monoatomique supposé parfait. Le gaz est en contact avec un substrat dont la surface présente  $M$  sites susceptibles d'adsorber chacun un seul atome dans un état d'énergie  $-\varepsilon_0$  (avec  $\varepsilon_0 > 0$ ). Le paramètre  $\varepsilon_0$  représente l'énergie de liaison de l'atome avec le site. L'ensemble est maintenu à la température  $T$ . Nous supposons que le nombre d'atomes, dans le gaz et la phase adsorbée, est suffisamment grand pour qu'on puisse considérer que la limite thermodynamique est atteinte. On supposera par ailleurs que les atomes sont indépendants et indiscernables. Enfin, on suppose que  $M$  est très petit devant le nombre de molécules totales.

1. Justifier l'utilisation de l'ensemble grand-canonique pour cette étude.
2. Donner la fonction de partition  $\Xi$  associée à ce système.
3. En déduire le nombre moyen d'atomes adsorbés  $\overline{N_a}$ .

Le taux d'adsorption, noté  $\theta$ , est égal à la probabilité qu'un site soit occupé :

$$\theta = \frac{\overline{N_a}}{M}$$

4. Montrer que le taux d'adsorption a pour expression :

$$\theta = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_0 + \mu}{k_B T}}}$$

5. Comparer avec l'expression obtenue en utilisant l'ensemble canonique. Quelle propriété est mise en évidence ?

## B - Théorie du paramagnétisme de Langevin

On considère un système constitué de  $N$  atomes "fixés" aux nœuds du réseau d'un cristal de volume  $V$  en équilibre avec un thermostat à la température  $T$  et placé dans un champ magnétique externe constant  $\vec{B}$  orienté suivant la direction  $z$ . Chaque atome  $i$  est porteur d'un moment magnétique  $\vec{p}_i$  de norme fixe et identique  $p$  pour tous les atomes et dont l'orientation est repérée par deux angles sphériques  $\theta_i$  et  $\varphi_i$ <sup>10</sup>.

1. Dans l'hypothèse où les interactions entre atomes sont négligeables, donner l'expression de l'énergie  $\varepsilon_m$  d'un microétat  $m$  du système.
2. Décrire le comportement du système à haute et basse température.
3. Quel ensemble statistique est le plus approprié à l'étude de ce système ?
4. En partant de l'identité thermodynamique suivante :

$$dU = TdS - PdV - M_z dB_z + \mu dN$$

donner l'expression du potentiel thermodynamique (noté  $F$ ) associé à cet ensemble.

5. Relier la fonction de partition  $Q$  du système à la fonction de partition particulière  $q$ . De quelles variables thermodynamiques dépend  $q$  ?
6. Justifier l'expression suivante pour la fonction de partition atomique :

$$q = \frac{q_0(T)}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \exp\left(\frac{pB_z \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta$$

où  $q_0(T)$  est la fonction de partition en l'absence de champ magnétique. On rappelle l'expression de l'hamiltonien cinétique en coordonnées sphériques à rayon constant :  $K = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$

7. Montrer alors que :

$$q = \frac{k_B T q_0}{p B_z} \sinh\left(\frac{p B_z}{k_B T}\right)$$

8. Exprimer l'aimantation  $M_z$  du système à l'aide d'une dérivée partielle de la fonction de partition. En déduire l'expression de  $M_z$ .
9. La fonction  $L(x) = \coth(x) - 1/x$  est nommée fonction de Langevin. Tracer schématiquement cette fonction sachant que, pour  $x \approx 0$ ,  $\coth(x) \sim \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ . En déduire la valeur de  $M_z$  à température nulle, ainsi que pour les champs faibles. Comparer à la prédiction de la question 2.
10. On se place dans la limite des hautes températures. La susceptibilité magnétique est définie par :

$$\chi = \left( \frac{\partial M_z}{\partial B_z} \right)_{N,V,T}$$

Démontrer la loi de Curie :

$$\chi = \frac{N p^2}{3 k_B T}$$

10.  $\theta_i$  est l'angle entre  $\vec{p}_i$  et l'axe  $z$  et  $\varphi_i$  est l'angle entre l'axe  $x$  et la projection de  $\vec{p}_i$  dans le plan  $(xy)$ .

## C - Équilibre chimique

### C1 - Condition d'équilibre chimique

On considère une réaction chimique s'écrivant sous la forme symbolique :

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{\alpha} = 0$$

Dans cette expression,  $A_1, A_2, \dots, A_{\alpha}, \dots$  représentent les différents réactifs ou produits de la réaction, tandis que  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{\alpha}, \dots$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques qui sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

On se place dans l'hypothèse d'un système **fermé** en réaction chimique à volume  $V$  et température  $T$  constants. Le système étant fermé, les quantités de matière des espèces chimiques peuvent évoluer uniquement du fait de la réaction chimique. On note  $N_1, N_2, \dots, N_{\alpha}, \dots$  le nombre de molécules des réactifs  $A_1, A_2, \dots, A_{\alpha}, \dots$  et  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{\alpha}, \dots$  les potentiels chimiques correspondants.

1. Dans le cadre d'une transformation quelconque, exprimer la différentielle de l'énergie libre  $dF$ .
2. Que devient cette différentielle  $dF$  dans le cas considéré ici d'une réaction chimique à volume et température constants ?
3. Quel est le potentiel thermodynamique correspondant au système étudié ? En déduire la valeur de  $dF$  à l'équilibre thermodynamique.
4. En introduisant l'avancement de la réaction  $\xi$ , en déduire que les réactions chimiques à l'équilibre doivent satisfaire la relation :

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0$$

### C2 - Loi d'action de masse et fonctions de partition

On note  $z_{\alpha}$ , la fonction de partition canonique d'une molécule du réactif  $A_{\alpha}$ . Les  $N_{\alpha}$  molécules de ce réactif sont supposées sans interaction, indiscernables, et telles que  $N_{\alpha} \gg 1$ .

5. Déterminer la fonction de partition canonique  $Z_{\alpha}$  des  $N_{\alpha}$  molécules de  $A_{\alpha}$ .
6. En déduire que l'énergie libre  $F_{\alpha}$  du réactif  $A_{\alpha}$  s'écrit :

$$F_{\alpha} = k_B T N_{\alpha} \left( \ln \frac{N_{\alpha}}{z_{\alpha}} - 1 \right)$$

7. En déduire le potentiel chimique  $\mu_{\alpha}$  du réactif  $A_{\alpha}$ .
8. Utilisez la réaction d'équilibre chimique déterminée plus haut pour établir la relation :

$$\prod_{\alpha} N_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = \prod_{\alpha} z_{\alpha}^{\nu_{\alpha}}$$

Chacune des molécules du réactif  $A_{\alpha}$  est caractérisée par sa position et son impulsion (degrés de liberté dits externes), et par les différents niveaux d'énergies moléculaires  $\varepsilon_{\alpha n}$  (degrés de liberté dits internes). On suppose que ces différents degrés de liberté sont indépendants.

9. En déduire que la fonction de partition  $z_{\alpha}$  peut s'écrire comme un produit de deux fonctions de partition dont l'une (notée  $z_{\alpha, int}$ ) ne dépend que de la température. Que vaut la contribution des degrés de liberté externes à la fonction de partition (on notera  $\Lambda_{\alpha}$  la longueur de De Broglie) ?
10. En déduire la loi d'action de masse :

$$\prod_{\alpha} C_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = K_C(T)$$

où  $C_{\alpha}$  est la concentration du réactif  $A_{\alpha}$ . Exprimer  $K_C(T)$  en fonction des fonctions de partition  $z_{int, \alpha}$ .

## A - Fonctions de partitions

### A.1 - Définitions

Ensemble statistique	Variables externes	Fonction de partition
Canonique	$N, V, T$	$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\epsilon_m}{k_B T}} = \sum_{\epsilon} g(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$
Microcanonique	$N, V, E$	$\Omega(N, V, E) = \text{Nb de microétats d'énergie } E$
Grand-canonique	$\mu, V, T$	$\Xi(\mu, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\epsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}$

### A.2 - Fonctions de partition totale $Q(N, V, T)$ et particulière $q(V, T)$

**Hypothèses :** Ensemble canonique, particules **indépendantes**, haute dilution (approximation dite de Maxwell-Boltzmann)

**Particules discernables :**  $Q(N, V, T) = q(V, T)^N$

**Particules indiscernables :**  $Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$

### A.3 - Relation entre $Q(N, V, T)$ et $\Xi(\mu, V, T)$

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\epsilon_m + \mu N_m}{k_B T}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \left( \sum_m e^{-\frac{\epsilon_m(N)}{k_B T}} \right) = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Q(N, V, T)$$

### A.4 - Fonction de partition classique dans l'ensemble canonique

Dans le cadre de la mécanique classique, les états du système ne sont plus repérés par des nombres quantiques mais par les positions  $q_i$  et les moments  $p_i$  des  $N$  particules. L'énergie est "remplacée" par l'hamiltonien  $H(p_i, q_i) = K(p_i, q_i) + U(q_i)$  :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{h^s} \left[ \int e^{-\frac{H(p_i, q_i)}{kT}} \prod_{i=1}^s dp_i dq_i \right]$$

Dans le cas des coordonnées cartésiennes, l'énergie cinétique ne dépend que des impulsions :

$$K = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

Dans le cas particulier de  $N$  particules indiscernables en coordonnées cartésiennes, on a donc :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \left[ \int e^{-\frac{\sum p_i^2}{2mkT}} \prod_{i=1}^{3N} dp_i \right] \left[ \int e^{-\frac{u(q_i)}{kT}} \prod_{i=1}^{3N} dq_i \right]$$

## B - Potentiel thermodynamique

### B.1 - Définition

Fonction d'état ayant la dimension d'une énergie et qui est minimale à l'équilibre.

– Ensemble canonique :  $F = U - TS$  (car  $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ )

– Ensemble grand-canonique :  $J = U - TS - \mu N$  (car  $dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$ )

Les potentiels thermodynamiques sont obtenus par des transformations de Legendre de l'énergie interne  $U$ .

## B.2 - Lien avec la fonction de partition

Dans tous les cas, le potentiel thermodynamique  $\Psi$  d'un ensemble statistique est lié à la fonction de partition  $Z$  de cet ensemble par :

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

## C - Calcul de la valeur moyenne d'une grandeur $X$

### C.1 - Cas général

La valeur moyenne de la grandeur  $X$  est donnée par :

$$\bar{X} = \sum_m P_m X_m = \sum_{X_i} X_i P(X_i)$$

- Dans la première égalité, la somme est sur tous les microétats  $m$  et  $P_m$  est la probabilité du microétat.  $P_m$  vaut, si la fonction de partition est  $Z$  :

$$P_m = \frac{\text{terme de } Z \text{ correspondant au microétat } m}{Z}$$

- Dans la deuxième égalité, la somme est sur toutes les valeurs possibles pour  $X_i$  et  $P(X_i)$  est la probabilité que  $X = X_i$  et vaut, si la fonction de partition est  $Z$  :

$$P(X_i) = \frac{\text{termes de } Z \text{ pour lesquels } X = X_i}{Z}$$

Exemple dans l'ensemble canonique :  $P(E) = \frac{g(E)e^{-\frac{E}{kT}}}{Q}$

### C.2 - Fonctions thermodynamiques

Elles peuvent être obtenues directement à partir de dérivées de la fonction de partition en s'aidant des identités thermodynamiques du potentiel thermodynamique  $\Psi$  de l'ensemble statistique correspondant (sachant que  $\Psi = -k_B T \ln Z$ ).

Exemple dans l'ensemble canonique :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \implies P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$