

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE**

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : PHYSIQUE COMPUTATIONNELLE

Par

LAHCINE NOUH

Sur le thème

LES ENSEMBLES STATISTIQUES

ET

Soutenu le 26 Juin 2018 devant le jury composé de :

Mr. MESKINE M.	Président	M.C.A	Université de Saida
HAMADA L.	Rapporteur	M.C.A	Université de Saida
ABADA A.	Examineur	M.C.B	Université de Saida
KOUIDRI S.	Examineur	M.C.B	Université de Saida

Année Universitaire 2017 - 2018

Table des matières

CHAPITRE I - INTRODUCTION	1
CHAPITRE II - LES ENSEMBLES STATISTIQUES	
II.1-Ensemble microcanonique.....	4
II.1.1-Introduction.....	4
II.1.2-Définition.....	4
II.1.3-Entropie d'un système isolé	4
II.1.4-Equilibre thermodynamique	5
II.1.5-Equilibres statistiques dans un système isolé	6
II.1.5.1-Equilibre thermique	6
II.1.5.2-Equilibre mécanique	7
II.1.5.3-Equilibre chimique.....	9
II.1.5.4-Equilibre pour une variable interne quelconque.....	9
II.1.6-Systèmes à N particules indépendantes	10
II.1.6.1-Particules discernables.....	10
II.1.6.2-Particules indiscernables.....	11
II.1.7- Probabilité d'un microétat et dégénérescence	12
II.1.8-Obtention des grandeurs thermodynamiques	12
II.2- L'ensemble canonique	13
II.2.1-Introduction.....	13
II.2.2- Distribution canonique.....	13
II.2.3-Distribution de l'énergie	15
II.2.3.1-Approximation continue	15
II.2.3.2-Cas d'un système macroscopique	16
II.2.4-Variables et équilibre thermodynamiques	18
II.2.4.1-Fonction de partition.....	18
II.3-L'ensemble grand-canonique.....	20
II.3.1-Introduction.....	20
II.3.2- Probabilités et fonction de partition.....	20
II.3.4-Grand potentiel	22
II.3.5-Equivalence avec l'ensemble canonique	24
II.3.6-Fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique	25
II.4-Les autres ensembles	28
II.4.1-L'ensemble (T-p)	28
II.4.1.1-Système en équilibre à T et p fixés.....	28
II.4.1.2-Distribution et fonction de partition	29
II.4.1.3-Enthalpie libre et grandeurs thermodynamiques	29
II.5-CONCLUSION.....	30

CHAPITRE III - LES APPLICATIONS DE L'ENSEMBLE MICROCANONIQUE

III.1-Le gaz parfait classique	31
III.2-Températures négatives	37
III.3-Oscillateur harmonique classique	39
III.4-Modèle d'Einstein	41

CHAPITRE IV - LES APPLICATIONS DE L'ENSEMBLE CANONIQUE

IV.1-Le paramagnétisme	43
IV.2-Système à deux niveaux d'énergie dégénérés	44
IV.3-Système à deux niveaux d'énergie non dégénérés	45
IV.4-La théorie cinétique des gaz parfait	47
IV.4.1-Distribution des vitesses de Maxwell	50
IV.5-Théorème du viriel	51
IV.5.1-Le théorème du viriel et le gaz parfait	54
IV.6-Théorème d'équipartition de l'énergie	55

CHAPITRE V - LES APPLICATIONS DE L'ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE

V.1-Le gaz parfait	57
V.2-Adsorption	58
V.2.1-Étude d'un modèle très simple	58
V.2.2-Analyse grand-canonique	59
V.2.3-Propriétés thermodynamiques	61
V.2.3.1-Isothermes d'adsorption	61
V.2.3.2-Énergie et capacité calorifique	62
V.2.3.3-Chaleur d'adsorption	63
V.3-Généralisation	64
V.3.1-Analyse grand-canonique	64
V.3.2-Propriétés thermodynamiques	65
V.3.2.1-Isothermes d'adsorption	66
V.3.2.2-Énergie et capacité calorifique	67
V.3.2.3-Chaleur d'adsorption	68

CONCLUSION GÉNÉRALE

ANNEXE

A1- Multiplicateurs de Lagrange

A2- Approximation de Stirling

A3- Théorème de la limite centrale

A4- Volume d'une hypersphère et fonction gamma

A5- Calcul de a

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Certains physiciens estiment à tort que la physique statistique est, de tous les domaines de la physique théorique, celle qui est la moins justifiée. Ils étayaient cette opinion en affirmant que la démonstration mathématique de certain résultat de la statistique n'est pas rigoureuse. Or tous les autres domaines de la physique théorique reposent sur des démonstrations qui ne sont guère plus rigoureuses, ce qui ne témoigne cependant pas d'une justification insuffisante de ces branches de la physique.

La physique statistique est l'une des plus importantes théories physiques cadre, fondée dans la seconde moitié du XIXe siècle (Clausius, Maxwell, Boltzmann et Gibbs), puis enrichie par le développement de la mécanique quantique au cours de la première moitié du XXe siècle. Elle s'intéresse à l'étude des systèmes possédant un très grand nombre de degrés de liberté et fait le lien entre le monde microscopique et le monde macroscopique. Elle permet de déduire, par l'utilisation des méthodes probabilistes, les propriétés des systèmes qui peuvent être elles-mêmes composites (molécules, atomes, électrons, quarks, ...) aux échelles macroscopiques à partir des lois qui gouvernent les constituants élémentaires aux échelles microscopiques. Plus exactement, à diverses étapes de l'évolution d'un système physique l'expression de la probabilité d'un état a une structure différente, cette structure se simplifiant avec le temps. Ceci signifie que la probabilité d'un état du système après un temps suffisamment long dépend en fait d'un nombre limité de paramètres, c'est-à-dire que cette probabilité est une fonctionnelle de certaines grandeurs qui peuvent être utilisées pour la description macroscopique des systèmes physiques.

La thermodynamique est basée sur des postulats, ce sont les principes de la thermodynamique. La physique statistique repose également sur des postulats, qui sont les hypothèses raisonnables choisies à priori. Le fondement sur ce choix permet de reproduire, et de comprendre, un grand nombre de propriétés des corps macroscopiques.

La physique statistique explique aussi le comportement des gaz en partant d'une description des mouvements des molécules individuelles. Elle a donc eu pour objectif de retrouver les notions de la thermodynamique classique

telles que la pression, l'énergie, l'entropie, les équations d'états, les capacités calorifiques, à partir d'une description des comportements individuels des molécules. Il s'agit donc avant tout d'un passage d'une description microscopique à une description macroscopique ou, en d'autres termes, d'un changement d'échelle. Cette approche a été étendue à bien d'autres systèmes physiques de sorte que la description des gaz est loin d'être aujourd'hui le meilleur exemple d'application de la physique statistique. Ainsi, il n'est pas possible de comprendre le comportement d'un noyau, d'une étoile, d'un système magnétique, d'un liquide sans faire appel aux notions de physique statistique tant il est vrai que les propriétés microscopiques déterminent le comportement macroscopique. Au-delà du champ de la physique, cette façon d'aborder les problèmes macroscopiques en partant du microscopique a été appliquée à de nombreux autres domaines .

L'un des aspects les plus intéressants des approches statistiques est leur aptitude à faire émerger de nouveaux concepts essentiellement macroscopiques. Ainsi, un gaz parfait est entièrement décrit du point de vue microscopique par la donnée de la position et de l'impulsion de toutes les molécules qui le compose. La thermodynamique nous apprend qu'une description macroscopique complète du système s'appuie sur la notion d'entropie. Elle est incontournable lorsqu'il s'agit de choisir l'état d'équilibre parmi tous les états possibles. Cette notion n'est pas présente dans la description des états microscopiques du système. La théorie statistique doit être capable de l'introduire naturellement. De façon générale, une théorie statistique d'un système physique doit être capable de dégager systématiquement les quantités pertinentes pour une description correcte du système physique à l'échelle macroscopique. Une autre façon de formuler cette notion de grandeur pertinente revient à prendre acte du fait que la description complète du système microscopique est impraticable et inutile car elle contient un trop grand nombre d'informations que l'on ne peut pas traiter. Il faut donc distinguer ce qui est important de ce qui est superflu. De surcroît, la description microscopique est souvent illusoire car il est fréquemment impossible de définir complètement avec une précision suffisante l'état d'un système. La nature des paramètres macroscopique imposés conduit à définir plusieurs ensembles : microcanonique, canonique et grand-canonique. Certaines applications de ces ensembles sont particulièrement développées : le gaz parfait classique et les gaz quantique de Fermi et de Bose.

Le présent mémoire comprend six chapitres.

Le deuxième chapitre présente quelques des notions sur les ensembles statistiques dont les plus importants sont : l'ensemble microcanonique, canonique et grand-canonique qui permettent de décrire les propriétés et le comportement macroscopique d'un système.

Le troisième chapitre est une application concrètement de l'ensemble microcanonique, comme la fonction de partition, le cas du gaz parfait, le principe d'entropie maximale, le potentiel chimique...

Quant aux applications des ensembles canonique et grand-canonique elles feront l'objet des chapitres quatre et cinq tels que la chaleur spécifique des gaz parfaits (monoatomique, diatomique), le théorème d'équipartition, l'enthalpie libre, le paramagnétisme, la distribution de Maxwell, les système à deux niveaux d'énergie dégénérés, le magnétisme, la fonction de partition Z , le gaz parfait dans un champ gravitationnel ,etc....

Enfin, dans le dernier chapitre comporte une conclusion générale.

II.1- L'ensemble micro-canonique :

II.1.1-Introduction :

L'ensemble microcanonique décrit un système isolé, qui est donc soumis à la conservation de l'énergie. C'est donc la situation conceptuellement la plus simple. Nous envisagerons ultérieurement le cas de l'ensemble canonique, pour un système de température imposée, et l'ensemble dit « grand canonique », dont le nombre de particules peut varier, avec un potentiel chimique fixé.

II.1.2-Définition :

Dans l'ensemble micro-canonique, nous considérons un seul système isolé du monde extérieur et nous supposons son énergie totale connue à une précision donnée. D'autres quantités mécaniques sont aussi spécifiées tels le volume et le nombre de particules.

C'est-à-dire que l'ensemble micro-canonique est un système isolé d'énergie totale E_r fixée à δE près, et qui n'échangeant pas de la matière (particules) avec le milieu extérieur.

Alors cet ensemble représente les états d'équilibre d'un tel système (isolé), donc une densité ρ entre les états d'énergie E et $E + \delta E$ ($E < E_r < E + \delta E$)

Ainsi, la probabilité (P) que le système soit dans un état microscopique donné (r) d'énergie E_r et de volume V est donnée par :

$$P(E, V) \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E_r, V)} & (E < E_r < E + \delta E) \\ 0 & \text{dans tous les autres cas} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

$\Omega(E_r, V)$ est le nombre total d'états microscopiques accessibles du système dans l'intervalle d'énergie considéré.

II.1.3-Entropie d'un système isolé :

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

$$S = - \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m \quad (\text{II.2})$$

où la somme s'effectue sur tous les microétats accessibles du système (Ω 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 S à l'entropie thermodynamique S est le facteur de Boltzmann:

$$S = S.k_B = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m \quad (\text{II.3})$$

La quantité $P_m \ln P_m$ étant sans dimension, la « constante de Boltzmann » k_B doit avoir les dimensions de joules par degré Kelvin pour que S ait la même dimension que l'entropie thermodynamique définie à partir des grandeurs macroscopiques. La comparaison entre la thermodynamique statistique et la thermodynamique macroscopique montre que :

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Dans le cadre de la distribution microcanonique, on obtient :

$$S = -k_B \Omega \left[\frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \right] = k_B \ln \Omega \quad (\text{II.4})$$

On retrouve ainsi la définition de l'entropie proposée par Boltzmann. Vérifions sa propriété d'additivité. Considérons un système divisé en deux sous-systèmes (1) et (2), comprenant respectivement des nombres d'états accessibles Ω_1 et Ω_2 . Pour chaque état du système (1), on a Ω_2 états du système (2). Au total, si Ω est le nombre d'états accessibles du système complet (1 + 2), on aura :

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \quad (\text{II.5})$$

D'où

$$S = S_1 + S_2 \quad (\text{II.6})$$

II.1.4- Equilibre thermodynamique :

Un système physique isolé arrive à un état de repos macroscopique (équilibre thermodynamique). Les quantités macroscopiques (tels que le volume V et la température T) sont suffisantes pour caractériser complètement le système (variables d'état). Si les conditions externes sont modifiées, le système adopte un nouvel état d'équilibre. Si nous changeons les conditions externes très lentement, le système traverse une série d'états d'équilibre appelée transformation quasi-stationnaire. Même si un système est en équilibre macroscopique, ses constituants se déplacent à une échelle

microscopique tant que la température est finie. Par conséquent, le nombre d'états microscopiques correspondent à l'état macroscopique.

Exemple :

Considérons une enceinte constituée de deux compartiments séparés par une cloison et dont un seul est rempli par un gaz. Si la cloison est supprimée, le gaz se dilate jusqu'à remplir tout l'espace. (Figure II.1)

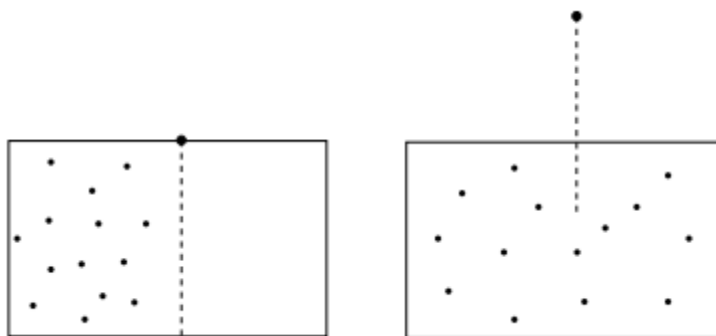


Figure II.1 : l'expansion du gaz dans le deuxième compartiment.

II.1.5- Equilibres statistiques dans un système isolé :

II.1.5.1- Equilibre thermique :

Considérons un grand système dans un état d'équilibre statistique correspondant à l'état le plus probable pour toutes les variables internes. L'entropie du système est donc maximale. Supposons qu'on divise ce système en deux sous-systèmes (1) et (2), d'énergies E_1 et E_2 et d'entropies S_1 et S_2 . L'énergie et l'entropie étant des grandeurs extensives, pour le système global on a :

$$\begin{cases} E = E_1 + E_2 \\ S = S_1 + S_2 \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

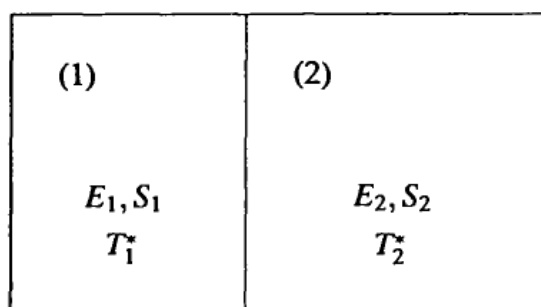


Figure II.2 Équilibre de deux sous-systèmes. La paroi est fixe. On a $T_1^* = T_2^*$

On suppose que les deux sous-systèmes peuvent échanger de l'énergie, l'ensemble étant isolé et toutes les autres grandeurs (N , V , etc.) restent

fixées. E_1 et E_2 deviennent donc des variables internes, susceptibles de fluctuer. A l'équilibre l'entropie est maximale, et on peut écrire :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N,V} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N,V} dE_2 = 0. \quad (\text{II.8})$$

Puisque $dE_1 + dE_2 = 0$ donc :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N,V}. \quad (\text{II.9})$$

On pose $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T^*}$ où T^* est par définition la température microcanonique du système.

$$T_1^* = T_2^* \quad (\text{II.10})$$

On en déduit, que dans un système isolé à l'équilibre, la température microcanonique est la même partout. On dit que le système est en équilibre thermique.

II.1.5.2- Equilibre mécanique :

Soit une enceinte de volume V contenant un gaz en équilibre thermique. Cette enceinte est divisée en deux sous-systèmes (1) et (2) de volumes respectifs V_1 et V_2 séparés par une paroi mobile (Fig.II.3). Les entropies respectives des deux sous-systèmes sont S_1 et S_2 , l'entropie totale étant $S = S_1 + S_2$. On a équilibre mécanique lorsque S est maximum, soit :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E,N} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E,N} dV_2 = 0 \quad (\text{II.11})$$

Puisque :

$$dV_1 + dV_2 = 0 \quad (\text{II.12})$$

On déduit :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E,N} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E,N} \quad (\text{II.13})$$

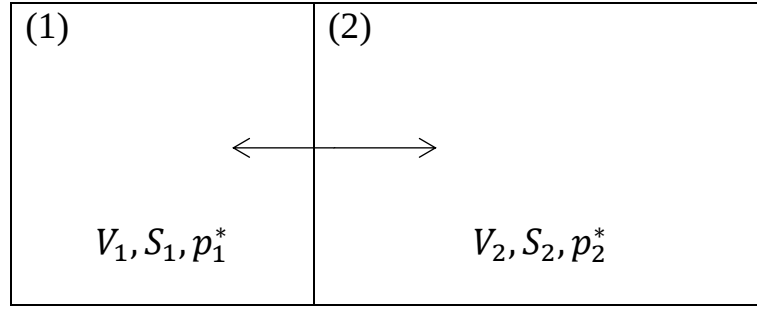


Figure II.3 Equilibre mécanique deux sous-système. la paroi mobile on a $p_1^* = p_2^*$

Posons
$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V} \right) = \frac{p^*}{T^*} \quad (\text{II.14})$$

Où p^* est par définition la pression microcanonique du système.
Le gaz étant en équilibre thermique, on obtient que l'équilibre mécanique est caractérisé par :

$$p_1^* = p_2^* \quad (\text{II.15})$$

C'est-à-dire que la pression microcanonique d'un système en équilibre mécanique est la même partout.

Si le système est hors équilibre thermique et hors équilibre mécanique au départ, l'évolution se fait avec une variation d'entropie :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV \quad (\text{II.16})$$

$$dS = \frac{1}{T^*} dE + \frac{p^*}{T^*} dV \quad (\text{II.17})$$

On peut réécrire la relation (II.17) sous la forme :

$$dE = T^* dS - p^* dV \quad (\text{II.18})$$

Cette relation ressemble à une autre relation bien connue en thermodynamique classique, où E est l'énergie interne du système, p sa pression et T sa température absolue. La relation (II.18) est cependant établie entre variables fluctuantes, et elle ne pourra être identifiée à la relation de la thermodynamique classique qu'à la condition de négliger les fluctuations.

II.1.5.3- Equilibre chimique :

Supposons maintenant que la paroi entre les compartiments (1) et (2) de volumes V_1 et V_2 soit perméable aux particules. Soit N_1 le nombre de particules contenues dans le volume V_1 , N_2 celles du volume V_2 . Si le système est en équilibre thermique et également mécanique, la variation d'entropie ne sera fonction que de la variation du nombre de particules, soit :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{E,V} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{E,V} \quad (\text{II.19})$$

On pose

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu^*}{T^*} \quad (\text{II.20})$$

Où μ^* est, par définition, le potentiel chimique de l'ensemble des particules considérées. On dit que le système est en équilibre chimique $\mu_1^* = \mu_2^*$, le potentiel chimique correspondant est constant à l'intérieur du système.

On peut ainsi généraliser la relation (II.18) qui devient :

$$dE = T^* dS - p^* dV + \mu^* dN \quad (\text{II.21})$$

Si le système contient plusieurs espèces chimiques pouvant varier, on définit le potentiel chimique associé à chacune des espèces i .

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{E,V} = -\frac{\mu_i^*}{T^*} \quad (\text{II.22})$$

Et la relation (II.21) s'écrit alors :

$$dE = T^* dS - p^* dV + \sum_i \mu_i^* dN_i \quad (\text{II.23})$$

II.1.5.4- Equilibre pour une variable interne quelconque :

D'une manière générale, si x est la seule quantité pouvant varier dans un système, l'équilibre est atteint pour :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{E,V,N} = cte \quad (\text{II.24})$$

On pose :
$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{E,V,N} = -\frac{X^*}{T^*} \quad (\text{II.25})$$

Où X^* s'appelle la grandeur conjuguée de x : D'où la relation générale :

$$dE = T^* dS - p^* dV + \sum_i \mu_i^* dN_i + X^* dx \quad (\text{II.26})$$

II.1.6- Systèmes à N particules indépendantes :

Considérons un système où les niveaux d'énergie à une particule sont régulièrement espacés et non dégénérés lorsque l'on ne tient pas compte du spin. Prenons pour origine des énergies le niveau le plus bas et comme unité la différence entre deux niveaux consécutifs. Nous allons, étudier l'état d'un système constitué de trois particules indépendantes dont l'énergie totale est égale à trois unités.

II.1.6.1- Particules discernables :

Bien qu'irréaliste, cette situation est intéressante pour illustrer la manière dont on décompte les micro-états. Supposons qu'une particule soit bleue (B), l'autre rouge (R) et la dernière jaune (J). Oublions la nature des particules et cherchons de combien de manières différentes trois particules peuvent conduire à 3 unités d'énergie.

On trouve trois configurations possibles (figure II.4) :

- 1- Une particule sur le niveau 3 et deux sur le niveau zéro.
- 2- Une particule sur chacun des trois premiers niveaux.
- 3- Trois particules sur le niveau un.

Considérons à présent la nature des particules et évaluons le nombre de micro-états associés à chaque configuration. Nous noterons un micro-état par (n_B, n_R, n_J) où n_B , n_R et n_J repèrent les niveaux occupés par les particules B, R et J, respectivement.

Pour la première configuration, (figure II.4a), nous avons trois micro-états possibles : $(0,3,0)$, $(3,0,0)$, et $(0,0,3)$. Pour la seconde, nous avons les 6 possibilités indiquées sur la (figure II.4b) et pour la troisième configuration nous n'avons qu'une seule possibilité (figure II.4c). Au total, pour ce système à trois particules, la dégénérescence du niveau d'énergie est égale à 10 et nous avons 10 micro-états différents à trois particules.

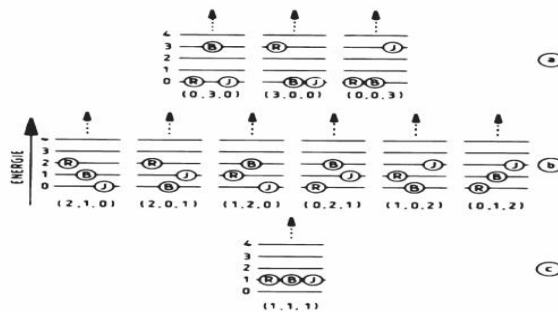


Figure II.4 : répartition des particules sur les différents niveaux

II.1.6.2- Particules indiscernables :

Supposons à présent que les particules soient indiscernables. Nous avons deux cas différents, des bosons et des fermions.

Les bosons :

Si les trois particules sont des bosons de spin entier. Comme il n'y a pas de restriction pour l'occupation des niveaux à une particule par la statistique de Bose-Einstein, chacune des configurations décrites dans la section 2.3.1 ne correspond qu'à un seul micro-état. En effet nous n'avons au total que trois micro-états (figure II.5a).

Fermions :

Si enfin les trois particules sont des fermions de spin demi entier (des électrons par exemple). Le principe d'exclusion de Pauli interdit à deux fermions d'avoir les mêmes états quantiques. Ceci va réduire le nombre de micro-états possibles par rapport à la statistique de Bose-Einstein. Ainsi, la configuration où l'on a trois particules dans l'état 1 est impossible. En effet, si pour le premier électron $s_z = -\frac{1}{2}$, le second ne peut être que dans l'état

$s_z = +\frac{1}{2}$. Il n'est donc pas possible de mettre un troisième électron sur le même niveau d'énergie. La première configuration conduit à deux micro-états alors que la deuxième donne huit micro-états car, pour chaque électron, nous avons le choix entre deux valeurs de s_z , ce qui donne une dégénérescence de $2 \times 2 \times 2 = 8$ (figure II.5b).

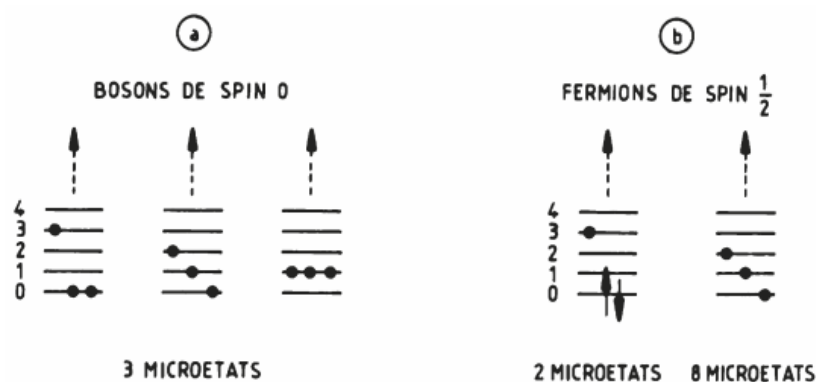


Figure II.5 : répartition des particules sur les différents niveaux

II.1.7- 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 $S = -\sum_m P_m \ln P_m$ 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'extremum de la fonction :

$$\Psi(\alpha, \{P_m\}) = S - \alpha(\sum_{m=1}^{\Omega} P_m - 1) = -\sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m - \alpha(\sum_{m=1}^{\Omega} P_m - 1) \quad (\text{II.27})$$

Où α est un multiplicateur de Lagrange.

L'extremum de la fonction Ψ est tel que :

$$\forall P_m, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial P_m} = 0 = -(\ln P_m - 1) - \alpha \quad (\text{II.28})$$

On obtient donc une expression de P_m en fonction de α :

$$P_m = e^{1-\alpha} \quad (\text{II.29})$$

On élimine le multiplicateur de Lagrange en utilisant la contrainte :

$$\sum_{m=1}^{\Omega} P_m = 1 = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{1-\alpha} = \Omega(N, V, E) e^{1-\alpha} \quad (\text{II.30})$$

Où $\Omega(N, V, E)$ est le nombre total de micro-états 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 :

$$P_m = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \quad (\text{II.31})$$

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

II.1.8-Obtention des grandeurs thermodynamiques :

Pour déterminer la valeur des variables d'état à l'équilibre (T, p, μ) , il suffit d'écrire la différentielle de l'entropie :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (\text{II.32})$$

Puis d'identifier les dérivées partielles :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (\text{II.33})$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (\text{II.34})$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (\text{II.35})$$

II.2- L'ensemble canonique :

II.2.1-Introduction :

Dans l'ensemble microcanonique, on étudie un système S isolé, par contre dans l'ensemble canonique, on étudie un système S en contact thermique avec un grand système, par conséquent le nombre de degré de liberté du thermostat est plus grand que celui du système ($f_{\mathcal{T}} \gg f_S$) où $\mathcal{T}$ est le thermostat.

Soit E l'énergie du système en question et $E_{\mathcal{T}}$ celle du thermostat $\mathcal{T}$. Posons alors $E_0 = E + E_{\mathcal{T}}$ l'énergie fixée de l'ensemble isolé $S + \mathcal{T}$. Comme $E \ll E_{\mathcal{T}}$, la température T de $\mathcal{T}$ est imposée à S (la température de S est fixée mais son énergie fluctue).

II.2.2- Distribution canonique :

On s'intéresse au système S et à la probabilité qu'il soit dans un micro-état i d'énergie E_i . Sachant que l'ensemble $(S + \mathcal{T})$ est isolé, on peut appliquer le principe microcanonique à cet ensemble. On cherche le nombre d'états de $(S + \mathcal{T})$ compatibles avec les hypothèses suivantes :

- S est dans l'état i d'énergie E_i
- $\mathcal{T}$ se trouve dans n'importe quel état d'énergie $E_{\mathcal{T}} = E_0 - E_i$

Soit $\Omega_{\mathcal{T}}(E_{\mathcal{T}})$ le nombre d'états associés au thermostat d'énergie $E_{\mathcal{T}}$, alors en prenant 1 pour le nombre d'états accessibles à S :

$$P_i = 1 \times \frac{\Omega_{\mathcal{T}}(E_{\mathcal{T}}=E_0-E_i)}{\Omega(E_0)} \quad (\text{II.36})$$

Où $\Omega(E_0)$ le nombre total d'états de $(+\mathcal{T})$ alors

$$\Omega(E_0) = \sum_{\text{état } i} \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) \quad (\text{II.37})$$

$$\Omega(E_0) = \sum_{E_i} \Omega_s(E_i) \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) = C^{-1} \quad (\text{II.38})$$

Alors on obtient

$$P_i = C \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) \quad (\text{II.39})$$

C qui est déterminée par $\sum_i P_i = 1$

Or

$$S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) = k \ln(\Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i)) \quad (\text{II.40})$$

donc :

$$P_i = C e^{\frac{S_{\mathcal{T}}(E_0-E_i)}{k_B}} \quad (\text{II.41})$$

Or $E_i \ll E_0$ alors :

$$S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_i) = \underbrace{S_{\mathcal{T}}(E_0)}_{\sim f_{\mathcal{T}}} - \underbrace{E_i \frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\mathcal{T}} = E_0)}_{\sim f_s \underbrace{\quad}_{\sim 1}} + \underbrace{\frac{1}{2} E_i^2 \frac{\partial^2 S_{\mathcal{T}}}{\partial E_0^2}(E_{\mathcal{T}} = E_0)}_{\sim f_s^2 \underbrace{\quad}_{\sim 1/f_{\mathcal{T}}}} + \dots \quad (\text{II.42})$$

Donc puisque $f_{\mathcal{T}} \gg f_s$, on peut négliger le terme d'ordre 2 ainsi que les termes suivants. De plus $\frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E_{\mathcal{T}}}(E_{\mathcal{T}} = E_0) = \frac{1}{T}$. On obtient alors une distribution de probabilité de (Boltzmann- Gibbs) ou dite aussi distribution canonique :

$$P_i = C e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (\text{II.43})$$

Avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et

$$Z_c = \sum_{\text{état accessibles}} e^{-\beta E_i} = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{II.44})$$

Soit :

$$P_i = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_i} \quad (\text{II.45})$$

$$\frac{P_i}{P_j} = e^{-\Delta_{ij}} \quad (\text{II.46})$$

Les états d'énergie élevée sont peu probables, mais les énergies les plus basses ne sont pas pour autant plus probables, car il faut tenir compte de la dégénérescence, qui est moins élevée aux basses énergies.

II.2.3-Distribution de l'énergie :

$$P(E_i) = \frac{1}{Z_c} \sum_{\text{états d'énergie } E_i} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z_c} g_i \cdot e^{-\beta E_i} \quad (\text{II.47})$$

Où g_i est la dégénérescence du niveau E_i Alors :

$$Z_c = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{E_i} g_i \cdot e^{-\beta E_i} \quad (\text{II.48})$$

$$\bar{E} = \sum_{E_i} P(E_i) E_i = \frac{1}{Z_c} \sum_{E_i} g_i E_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{II.49})$$

II.2.3.1-Approximation continue :

On considère les niveaux d'énergie proches les uns des autres pour un système macroscopique ou un système microscopique dans un volume macroscopique. $E_i - E_j \ll \delta E$, et plus précisément $P_i \simeq P_{i+1}$ donc $\beta \Delta_{ij} \ll 1$ et donc $E_i - E_j \ll k_B T$. Par exemple, pour une particule dans une boîte macroscopique, on aurait $E_{n+1} - E_n \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \ll k_B T$ soit pour $L = 1\text{m}$ et $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$, il suffit d'avoir $T > 10^{-14} K$ pour que l'approximation soit valable.

On peut alors définir une densité d'états $\omega(E)$ avec $\omega(E)dE$ le nombre d'états compris entre E et $E + dE$.

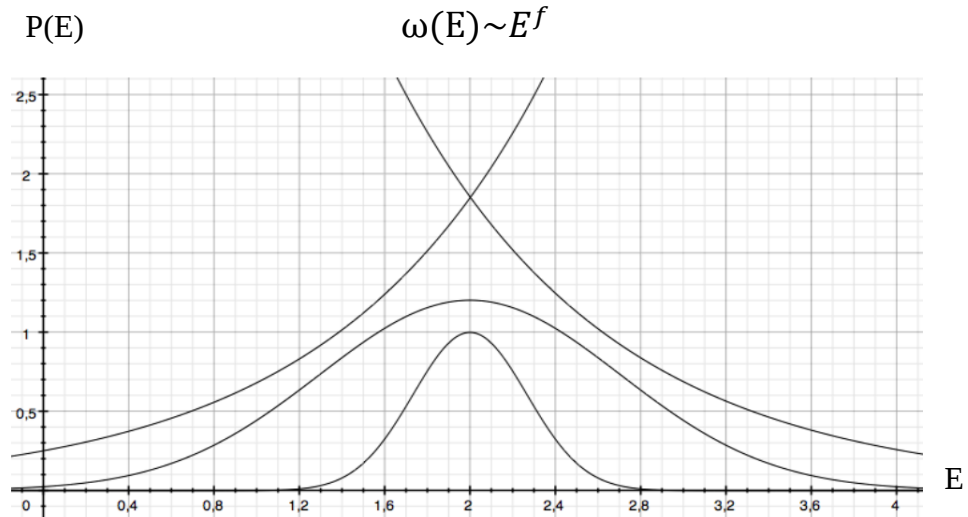
$$\underbrace{P(E)dE}_{\text{Proba de l'énergie } E} = \underbrace{\omega(E)dE}_{\text{Nb d'états d'énergie } E} \underbrace{\frac{1}{Z_c} e^{-\beta E}}_{\text{Proba d'un état d'énergie } E} \quad (\text{II.50})$$

Avec

$$Z_c = \int_{E_0}^{\infty} \omega(E) e^{-\beta E} dE \quad (\text{II.51})$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z_c} \int_{E_0}^{\infty} E \omega(E) e^{-\beta E} dE \quad (\text{II.52})$$

II.2.3.2-Cas d'un système macroscopique :



FigII.6 Distribution de probabilité : la valeur moyenne ne change pas, mais les fluctuations diminuent.

Or $S(E) = k_B \ln(\omega(E)\delta E)$ et $\omega(E) = \frac{1}{\delta E} e^{\frac{S(E)}{k_B}}$

donc :

$$P(E)dE = \omega(E)dE \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E}$$

$$P(E)dE = \frac{1}{Z_c \delta E} e^{-\beta(E-TS)} dE \quad (\text{II.53})$$

-Maximum de P(E) :

$$\frac{\partial}{\partial E} (E - TS(E)) = 0 \Leftrightarrow 1 - T \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0 \Leftrightarrow \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = \frac{1}{T} \quad (\text{II.54})$$

Comme T est fixé, cette équation définit l'énergie moyenne. L'énergie la plus probable pour un système S en équilibre avec un thermostat à la température T est celle associée, pour un système isolé, à une température microcanonique T.

-Fluctuations :

$$S(E) = S(\bar{E}) + (E - \bar{E}) \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} + \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 \left. \frac{d^2 S(E)}{dE^2} \right|_{\bar{E}} \quad (\text{II.55})$$

Donc

$$P(E) \frac{1}{Z_c \delta E} e^{-\frac{\bar{E} - TS(\bar{E})}{k_B T}} e^{\frac{1}{2k_B} (E - \bar{E})^2 \left. \frac{d^2 S(E)}{dE^2} \right|_{\bar{E}}} \quad (\text{II.56})$$

Or $\left. \frac{d^2 S(E)}{dE^2} \right|_{\bar{E}} = -\frac{1}{C_V T^2}$ et $\bar{E} = C_V T$

$$\Delta E = \sqrt{(E - \bar{E})^2} = \sqrt{k_B T^2 C_V} \sim \sqrt{N} \quad (\text{II.57})$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\sqrt{(k_B T^2 C_V)}}{C_V T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{II.58})$$

Pour un système macroscopique, P(E) est une gaussienne centrée en $\bar{E}$ de fluctuations $\frac{1}{\sqrt{N}}$ qui tendent vers 0 avec N. Tout se passe donc comme si le système S était isolé. Pour un système S macroscopique d'énergie fixée E Nous pouvons utiliser l'ensemble microcanonique ou canonique. On pourra pour un sous-système S d'un système T, dont l'énergie totale est fixée, utiliser l'ensemble canonique.

II.2.4- Variables et équilibre thermodynamiques :

II.2.4.1- Fonction de partition :

On rappelle que l'on a $Z_c = \sum_i e^{-\beta E_i}$, on peut déduire de la fonction de partition un grand nombre de propriétés physiques du système.

-Énergie moyenne :

$$\bar{E} = \frac{1}{Z_c} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z_c} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i} \quad (\text{II.59})$$

$$-\frac{1}{Z_c} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \quad (\text{II.60})$$

$$-\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta} \quad (\text{II.61})$$

De la même façon on peut déduire :

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z_c} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z_c} \frac{d^2 Z_c}{d\beta^2} \quad (\text{II.62})$$

-Fluctuations de E :

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{1}{Z_c} \frac{\partial^2 Z_c}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z_c^2} \left(\frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial^2 \ln(Z_c)}{\partial \beta^2} \quad (\text{II.63})$$

- Capacité calorifique :

$$\overline{E^2} - \bar{E}^2 = k_B T^2 C_V \Leftrightarrow C_V = \frac{1}{k_B T^2} (\overline{E^2} - \bar{E}^2) = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln(Z_c)}{\partial \beta^2} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial(-\bar{E})}{\partial \beta} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \quad (\text{II.64})$$

En effet :

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad (\text{II.65})$$

Alors :

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \quad (\text{II.66})$$

- Pression :

$$\bar{p} = - \left. \frac{\partial E_i}{\partial V} \right|_{T,N} = - \frac{1}{Z_c} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} e^{-\beta E_i} \quad (\text{II.67})$$

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta Z_c} \sum_i \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{\beta Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial V} \right|_{N,T} \quad (\text{II.68})$$

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial V} \right|_{N,T} \quad (\text{II.69})$$

-Force généralisée moyenne :

$$\bar{X} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial x} \right|_{V,N,T} \quad (\text{II.70})$$

-Energie libre :

On définit l'énergie libre, d'après Gould et Tobochnik suivant :

$$F = -k_B T \ln(Z_c) \quad (\text{II.71})$$

Coïncide avec l'énergie libre, ou fonction de Helmholtz,

$$F = U - TS \quad (\text{II.72})$$

Avec $U = \langle E \rangle$ énergie moyenne.

Rappelons quelques propriétés de cette fonction.

$$\text{À Partir de :} \quad dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (\text{II.73})$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (\text{II.74})$$

On déduit :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{II.75})$$

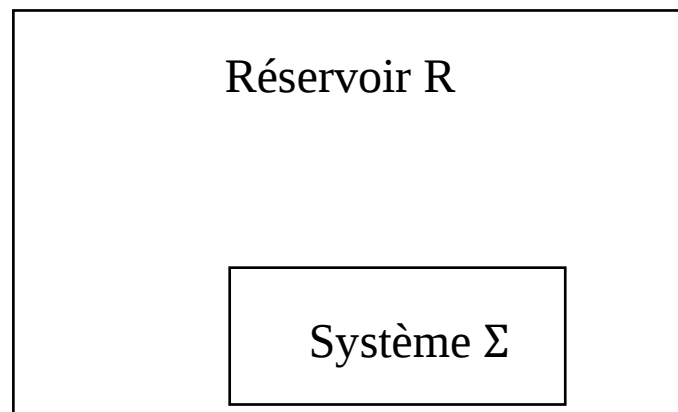
$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{II.76})$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (\text{II.77})$$

II.3-L'ensemble grand-canonique :

II.3.1-Introduction :

On adopte la même approche par laquelle on a établi la densité de probabilité de l'ensemble canonique, mais cette fois, on considère un système Σ ouvert (qui peut échanger de l'énergie mais aussi de la matière), en équilibre avec un réservoir R de particules et d'énergie. Ce dernier est par définition très grand, donc les échanges de chaleur et de particules avec le système ne changent pas sa température T ni son potentiel chimique μ , par conséquence le nombre de particules par contre devient une variable aléatoire.



FigII.7. réservoir (énergie et particules)

II.3.2- Probabilités et fonction de partition :

Lorsque l'énergie de Σ est égale à E_{N,r_N} , celle du réservoir R est égale à E_R . Dans la limite thermodynamique nous avons :

$$E_{tot} = E_{N,r_N} + E_R = cte \quad (\text{II.78})$$

D'autre part, si N_Σ et N_R sont respectivement les nombre de particules contenues dans Σ et R, nous devons avoir :

$$N_{tot} = N_{\Sigma} + N_R = cte \quad (II.79)$$

La probabilité P_{N,r_N} d'obtenir Σ dans le micro-état N, r_N est obtenue en appliquant l'ensemble microcanonique au système $(\Sigma + R)$ qui est *isolé* :

$$P_{N,r_N} = \frac{1 \times \Omega_R(E_R, N_R)}{\Omega_{tot}(E_{tot}, N_{tot})} \quad (II.80)$$

Où $\Omega_R(E_R, N_R)$ est le nombre de micro-états accessible au système R dont l'énergie vaut $E_R = E_{tot} - E_{N,r_N}$ et dont le nombre de particule vaut

$N_R = N_{tot} - N_{\Sigma}$. La quantité au dénominateur Ω_{tot} est une *constante* égale au nombre totale de micro-états accessible au système totale $(\Sigma + R)$:

$$\Omega_{tot} = \sum_{N,r_N} \Omega_R(E_{tot} - E_{N,r_N}, N_{tot} - N_{\Sigma}) = \frac{1}{C'} \quad (II.81)$$

Donc :

$$P_{N,r_N} = C' \Omega_R(E_{tot} - E_{N,r_N}, N_{tot} - N_{\Sigma}) \quad (II.82)$$

Les probabilités P_{N,r_N} sont normalisées :

$$\sum_{N,r_N} P_{N,r_N} = 1 \quad (II.83)$$

Pour obtenir l'ensemble grand canonique, on procède de manière analogue. Comme R a un nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand que Σ , on a $E_{N,r_N} \ll E_R$ et $N_{\Sigma} \ll N_R$. On peut donc développer

$\ln \Omega_R(E_{tot} - E_{N,r_N}, N_{tot} - N_{\Sigma})$ au voisinage de E_{tot}, N_{tot} :

$$\ln \Omega_R(E_{tot} - E_{N,r_N}, N_{tot} - N_{\Sigma}) = \ln \Omega_R(E_{tot}, N_{tot}) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E=E_{tot}} E_{N,r_N} - \left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)_{N=N_{tot}} N_{\Sigma} + \dots \quad (II.84)$$

et se restreindre au premier ordre. Les dérivées partielles intervenant dans l'équation (II.84) sont évaluées pour $E = E_{tot}$ et $N = N_{tot}$ on a :

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E=E_{tot}} = \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (II.85)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial N} \right)_{N=N_{tot}} = -\beta \mu = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (II.86)$$

Où T et μ sont respectivement la température et le potentiel chimique du réservoir R. Ce sont des constantes. Par conséquent :

$$\ln \Omega_R(E_{\text{tot}} - E_{N,r_N}, N_{\text{tot}} - N_\Sigma) = \ln \Omega_R(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \beta E_{N,r_N} + \beta \mu N_\Sigma \quad (\text{II.87})$$

Et

$$\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_{N,r_N}, N_{\text{tot}} - N_\Sigma) = \Omega_R(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) e^{-\beta E_{N,r_N} + \beta \mu N_\Sigma} \quad (\text{II.88})$$

Où $\Omega_R(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})$ est une constante. L'expression (II.82) peut alors s'écrire :

$$P_{N,r_N} = C e^{-\beta E_{N,r_N} + \beta \mu N_\Sigma} \quad (\text{II.89})$$

On pose $C = \frac{1}{Z_{gc}}$, alors :

$$P_{N,r_N} = \frac{1}{Z_{gc}} e^{-\beta E_{N,r_N} + \beta \mu N_\Sigma} \quad (\text{II.90})$$

Appelée la distribution de Gibbs. La fonction de partition grand canonique, Z_{gc} , est donnée par la condition de normalisation $\sum_{N,r_N} P_{N,r_N} = 1$, alors :

$$Z_{gc} = \sum_{N,r_N} e^{-\beta E_{N,r_N} + \beta \mu N_\Sigma} \quad (\text{II.91})$$

II.3.4-Grand potentiel :

On remarque qu'on a une fonction potentiel thermodynamique qui joue le même rôle que l'énergie libre F dans l'ensemble canonique; c'est le grand potentiel :

$$\Phi(T, \mu) = E - TS - \mu N \quad (\text{II.92})$$

Z_{gc} contient à nouveau toute l'information sur la thermodynamique du système :

Le nombre de particule moyen du système s'obtient par :

$$\langle N \rangle = \sum_{N,r_N} P_{N,r_N} N \quad (\text{II.93})$$

Soit, en remplaçant P_{N,r_N} par l'expression (II.90) :

$$\langle N \rangle = \sum_{N,r_N} N \frac{1}{Z_{gc}} e^{-\beta E_{N,r_N} + \beta \mu N_\Sigma} \quad (\text{II.94})$$

D'où :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{gc} \right)_T \quad (\text{II.95})$$

On obtient l'énergie moyenne du système en cherchant la moyenne de $(E_{N,r_N} - \mu N)$:

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = \sum_{N,r_N} P_{N,r_N} E_{N,r_N} - \mu N \quad (\text{II.96})$$

Soit :

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = \frac{1}{Z_{gc}} \sum_{N,r_N} (E_{N,r_N} - \mu N) e^{-\beta E_{N,r_N} + \beta \mu N} \quad (\text{II.97})$$

On obtient donc :

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} \right)_{\mu} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial T} \right)_{\mu} \quad (\text{II.98})$$

D'où :

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} \right)_{\mu} + \frac{\mu}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{gc} \right)_{\beta} \quad (\text{II.99})$$

$$S = - \sum_{N,r_N} p_{N,r_N} \ln p_{N,r_N} = \sum_{N,r_N} p_{N,r_N} \left[\ln Z_{gc} + \frac{E_{N,r_N} - \mu N}{k_B T} \right] = \ln Z_{gc} + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{k_B T} \quad (\text{II.100})$$

On en tire

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z_{gc} \quad (\text{II.101})$$

Toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être exprimées à partir de $\Phi(T, V, \mu)$:

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\frac{\Phi}{k_B T} \right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \quad (\text{II.102})$$

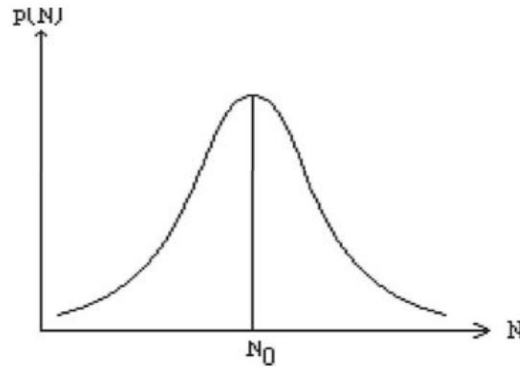
$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\Phi}{k_B T} \right) + \mu k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\frac{\Phi}{k_B T} \right) = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \quad (\text{II.103})$$

$$S = -\frac{\Phi}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\Phi}{k_B T} \right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} \quad (\text{II.104})$$

On retrouve les relations thermodynamiques standards.

II.3.5-Equivalence avec l'ensemble canonique :

Dans la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$, les fluctuations du nombre de particules sont petites, et l'ensemble grand-canonique est équivalent à l'ensemble canonique (de la même manière que l'ensemble canonique est équivalent à l'ensemble microcanonique).



FigII.8 : Distribution de probabilité : les fluctuations du nombre de particules sont petites.

Si on note $P_N(N)$ la probabilité d'avoir N particules, alors

$$P_N(N) \propto e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Z_c(N, T) \quad (\text{II.105})$$

Or

$$F = -k_B T \ln Z_c = \text{énergie libre extensive}$$

Donc

$$P_N(N) \propto e^{\frac{\mu N - F(N)}{k_B T}} \quad (\text{II.106})$$

Le maximum correspondant à N_0 est donné par :

$$\mu = \left. \frac{\partial F(N, T)}{\partial N} \right|_{N_0} \quad (\text{II.107})$$

Cette équation établit la relation entre le potentiel chimique μ dans l'ensemble grand-canonique et le nombre de particules N_0 dans l'ensemble canonique correspondant. On peut également reformuler la preuve dans le sens opposé. Dans ce cas, le potentiel chimique μ de l'ensemble grand-canonique correspondant à l'ensemble canonique avec N particules est déterminé par la condition

$$\langle N \rangle_\mu = N \quad (\text{II.108})$$

Où la moyenne est calculée dans l'ensemble grand-canonique.

II.3.6-Fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique :

D'une manière similaire à notre discussion sur l'ensemble canonique, on peut calculer les fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique, en développant l'énergie libre, on obtient:

$$F(T) = F_0 + (N - N_0) \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{N_0} + \frac{1}{2} (N - N_0)^2 \left. \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \right|_{N_0} \quad (\text{II.109})$$

$$F(T) = F_0 + (N - N_0)\mu + \frac{1}{2} (N - N_0)^2 \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{N_0} \quad (\text{II.110})$$

Utilisant la relation donnant le maximum, il vient :

$$P_N(N) = cte. e^{-\frac{1}{2T}(N-N_0)^2 \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{N_0}} \quad (\text{II.111})$$

Correspondant à la loi normale (en accord avec le théorème de la limite centrale).

L'écart quadratique moyen est donc donné par :

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (\text{II.112})$$

On a :

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{i,N} N^2 p_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} N^2 \exp\{-\beta(E_i - \mu N)\} \quad (\text{II.113})$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{(k_B T)^2}{Z} \left. \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} \right|_{T,V} \quad (\text{II.114})$$

Car,

$$k_B T \left. \frac{\partial Z}{\partial \mu} \right|_{T,V} = Z \cdot \langle N \rangle \quad (\text{II.115})$$

Alors

$$\langle N^2 \rangle = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial}{\partial \mu} (Z \cdot \langle N \rangle)_{T,V} = \langle N \rangle^2 + k_B T \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T,V} \quad (\text{II.116})$$

Donc

$$\sigma_N^2 = k_B T \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T,V} = k_B T \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T,V} \quad (\text{II.117})$$

Dans la dernière équation $\langle N \rangle$ a été remplacé par le nombre de particules thermodynamiques N . La quantité thermodynamique $\left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T,V}$ peut être remplacée par la compressibilité χ du système. La relation de Gibbs-Duhem pour les variables d'état intensif

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.118})$$

$$d\mu = vdp - sdT \quad (\text{II.119})$$

Avec $v = \frac{V}{N}$ et $s = S/N$, dans le cas d'une température et d'un volume constants on obtient :

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial v} \right|_T = v \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T \quad (\text{II.120})$$

Maintenant nous interprétons T, V et N comme des variables indépendantes. la pression est alors fonction de ces variables $p(T, V, N)$. Toutefois, la pression et la température sont des quantités d'état intenses, tandis que le volume et le nombre de particules sont extensifs. Par conséquent, la pression ne peut dépendre des quantités V et N individuellement, mais seulement de la combinaison intensive $v = V/N$. Donc la fonction $p(T, V, N)$ doit avoir la forme spéciale $p(T, V/N)$ ou $p(T, v)$. Ceci est bien sûr une conséquence de l'homogénéité d'ordre zéro des quantités intensives d'état. La forme particulière de la pression $p(T, V/N)$ permet maintenant de réécrire le dérivé par rapport à N du côté droit de l'équation (II.120) en tant que dérivée par rapport à V :

$$\left. \frac{\partial}{\partial N} p(T, V/N) \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial}{\partial (\frac{V}{N})} p(T, V/N) \right|_{T,N} \times \left. \frac{\partial (\frac{V}{N})}{\partial N} \right|_V \quad (\text{II.121})$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial N} p(T, V/N) \right|_{T,V} = -\frac{V}{N^2} \left. \frac{\partial}{\partial (\frac{V}{N})} p(T, V/N) \right|_T \quad (\text{II.122})$$

D'autre part, la dérivée par rapport au volume à N constant :

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} p(T, V / N) \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial}{\partial (\frac{V}{N})} p(T, V / N) \right|_T \times \left. \frac{\partial (\frac{V}{N})}{\partial V} \right|_N \quad (\text{II.123})$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} p(T, V / N) \right|_{T,V} = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial}{\partial (\frac{V}{N})} p(T, V / N) \right|_T \quad (\text{II.124})$$

On comparant les équations (II.121) et (II.124) Nous obtenons l'identité :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T,V} = - \frac{V}{N} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N} \quad (\text{II.125})$$

On remplaçant dans l'équation (II.120), alors :

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T,N} = - \left(\frac{V}{N} \right)^2 \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N} \quad (\text{II.126})$$

La dérivée du potentiel chimique peut ainsi être exprimée par la compressibilité

$$\chi = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,N} \quad (\text{II.127})$$

Remplaçant l'équation (II.126) dans l'équation (II.117), donne le résultat final :

$$\frac{\sigma_N^2}{N^2} = \frac{k_B T}{V} \chi \quad (\text{II.128})$$

Et

$$\frac{\sigma_N}{N} = \sqrt{\frac{k_B T}{V} \chi} \quad (\text{II.129})$$

Puisque la compressibilité est une quantité intensive, les fluctuations relatives du nombre de particules par rapport à N s'annulent pour un grand volume comme $1 / \sqrt{V}$ ou dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N / v = cte$). Pour les systèmes à très grand nombre de particules, les écarts par rapport à la valeur moyenne dans l'ensemble microcanonique sont infiniment petits.

L'écart-type de l'énergie :

$$\langle E \rangle = \sum_{i,N} E_i p_{i,N} = \frac{1}{Z} \sum_{i,N} E_i \exp\{-\beta(E_i - \mu N)\} \quad (\text{II.130})$$

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \Big|_{z,V} \quad (\text{II.131})$$

Dans cette différenciation la fugacité $z = \exp\{\beta\mu\}$ est maintenue constante, ce qui est explicitement indiqué par l'indice z dans la dérivation. La quantité $\langle E^2 \rangle$ peut être calculée de manière similaire :

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{i,N} E_i^2 p_{i,N} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z \Big|_{z,V} \quad (\text{II.132})$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (Z \cdot \langle E \rangle) \Big|_{z,V} = \langle E \rangle^2 - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{z,V} \quad (\text{II.133})$$

Finalement on a :

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \Big|_{z,V} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \Big|_{z,V} \quad (\text{II.134})$$

Si on insère $\langle E \rangle = U$ dans cette équation, on obtient pour l'écart relatif de l'énergie moyenne :

$$\frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{k_B T^2}{U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} \quad (\text{II.135})$$

II.4-Les autres ensembles :

II.4.1-L'ensemble (T-p) :

II.4.1.1-Système en équilibre à T et p fixés :

On étudie un système S en contact avec un réservoir R , le réservoir impose sa température et sa pression (microcanonique).

- Paramètre extérieur : température $T = T_R^m$, pression $p = p_R^m$, nombre de particule $N = N_R^m$

- Variable interne : E et V sont libres de fluctuer.

- Définition :

Ensemble isotherme-isobare, le nombre de particule tend vers l'infinie ($N \rightarrow \infty$) réplique d'un système S en contact avec le réservoir.

II.4.1.2-Distribution et fonction de partition :

Probabilité d'un micro-état ℓ de S :

$$P_\ell = \frac{\Omega_R(E_{tot}-E_\ell, V_{tot}-V_\ell, N_R)}{\Omega_{tot}(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot})} \quad (II.136)$$

Avec

$$\Omega_R = \exp(S_R^m / k_B) \quad (II.137)$$

Et

$$S_R^m(E_{tot} - E_\ell, V_{tot} - V_\ell) = S_R^m(E_{tot}, V_{tot}) - E_\ell/T - pV_\ell/T \quad (II.138)$$

$$P_\ell = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_\ell + pV_\ell)} \text{ (la distribution (T-p))} \quad (II.139)$$

On note $Z(T, p, N)$ fonction de partition de l'ensemble (T-p)

$$Z(T, p, N) = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell + pV_\ell)} \quad (II.140)$$

II.4.1.3-Enthalpie libre et grandeurs thermodynamiques :

L'enthalpie libre G étant le potentiel thermodynamique d'un système à pression et température constantes.

$$G = -k_B T \ln Z \quad (II.141)$$

G est la *fonction génératrice* de l'ensemble isotherme-isobare.

$$G = \bar{E} - TS^{tp} + p\bar{V} \quad (II.142)$$

- **Volume moyen :**

$$\bar{V} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} \quad (\text{II.143})$$

- **Énergie moyenne :**

$$\bar{E} + p\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (\text{II.144})$$

- **Entropie :**

$$S^{tp} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (\text{II.145})$$

- **Potentiel chimique :**

$$\bar{E} - TS^{tp} + p\bar{V} = \mu^{tp} N \quad (\text{II.146})$$

$$\mu^{tp} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (\text{II.147})$$

II.5-Conclusion :

L'étude d'un problème concret en physique statistique nécessite en premier lieu une définition précise du cadre dans lequel cette étude va se placer, il faut définir le système que l'on va étudier et les contraintes extérieures sur ce système. Les différents ensembles statistiques correspondants seront alors utilisés pour établir les propriétés thermodynamiques du système, pour choisir un ensemble adapté aux conditions du problème ou le plus commode pour le traiter, car pour des systèmes macroscopiques, les fluctuations résultants du choix d'un ensemble plutôt qu'un autre ne sont pas mesurables.

III-Les applications de l'ensemble microcanonique :

III.1- Le gaz parfait classique :

Considérons N particules sans interaction contenues dans un volume V . Si la température n'est pas trop proche du zéro absolu, ce gaz a un comportement classique et on peut utiliser la physique statistique classique pour décrire ses propriétés. L'espace de phase associé à $6N$ dimensions. L'énergie interne du gaz est exclusivement sous forme cinétique car, par hypothèse, il n'y a pas d'interaction entre les particules. Elle vaut :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (\text{III.1})$$

où m est la masse d'une particule i et p_i son impulsion. Nous supposons que le gaz est monoatomique et que les particules ont un spin nul. Le nombre Ω de micro-états accessibles au système, dont l'énergie est comprise entre E_0 et

$E_0 + dE$, est égal au volume $\mathcal{V}$ de l'espace de phase auquel il peut avoir accès, divisé par le volume de la cellule élémentaire qui vaut h^{3N} :

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_V d^{3N}q d^{3N}p \quad (\text{III.2})$$

L'intégrale est de dimensions $6N$. Parmi celles-ci, $3N$ dimensions se rapportent aux coordonnées q_i et $3N$ dimensions aux impulsions p_i . Les particules sont confinées dans le volume V et leur énergie totale est comprise entre E_0 et

$E_0 + dE$. Les éléments de volume différentiels $d^{3N}q$ et $d^{3N}p$ sont associés aux coordonnées et aux impulsions, respectivement. En coordonnées cartésiennes on a :

$$d^{3N}q d^{3N}p = \prod_{i=1}^N dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \quad (\text{III.3})$$

Pour obtenir Ω , nous allons d'abord évaluer $\Phi(E_0)$, le nombre de micro-états dont l'énergie est inférieure à E_0 . Cette quantité est obtenue par l'intégration suivante :

$$\Phi(E_0) = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_{V, E < E_0} d^{3N}q d^{3N}p = \frac{1}{h^{3N}} \int_V \dots \int d^{3N}q \int_{E < E_0} \dots \int d^{3N}p \quad (\text{III.4})$$

L'intégration sur le volume est immédiate :

$$\int_V \dots \int d^{3N}q = \prod_{i=1}^N \int \int \int_V d^3q_i = V^N \quad (\text{III.5})$$

puisque l'intégrale $3N$ -uples portant sur les coordonnées peut s'écrire comme le produit de N intégrales triples portant sur les coordonnées de chaque particule :

$$\int \int \int_V d^3 q_i = \int \int \int_V dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} = V \quad (\text{III.6})$$

Il nous reste à évaluer l'intégrale 3N-uples portant sur les impulsions :

$$\int \dots \int_{E < E_0} d^{3N} p \quad (\text{III.7})$$

le volume d'intégration correspond à la condition :

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq E_0 \quad (\text{III.8})$$

Or :

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = E_0 \quad (\text{III.9})$$

représente l'équation d'une sphère de rayon $R = \sqrt{2mE_0}$ dans l'espace à 3N dimensions où les impulsions jouent le rôle des coordonnées. Notre problème se ramène donc à calculer l'hyper-volume V d'une hyper-sphère de rayon R dans un espace à 3N dimensions. Dans l'espace géométrique à 3 dimensions, nous connaissons le résultat : c'est $\frac{4}{3}\pi R^3$. Pour évaluer V , simplifions nos notations et supposons que l'espace de dimension $n = 3N$ soit repéré par un système de coordonnées cartésiennes $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ dont l'origine coïncide avec le centre de la sphère de rayon R . Un point de cet espace est repéré par le vecteur $\mathbf{r}$ de composantes $(x_1, x_2, \dots, x_n)$. L'élément de volume élémentaire $d\mathbf{r}$ vaut :

$$d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^n dx_i \quad (\text{III.10})$$

Si l'équation de la sphère s'écrit :

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = R^2 \text{ son volume est } V = \int \dots \int_{\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq R^2} d\mathbf{r} \quad (\text{III.11})$$

Il est proportionnel à R^n , soit :

$$V = C_n R^n \quad (\text{si } n=3, C_n = \frac{4}{3}\pi) \quad (\text{III.12})$$

L'élément de volume dV , correspondant au volume compris entre les sphères de rayon R et $R + dR$, vaut :

$$dV = S(R)dR = nC_n R^{n-1} dR \quad (\text{III.13})$$

où $S(R)$ est la surface de la sphère (si $n=3$, $S = 4\pi R^2$). Pour évaluer C_n (voir l'annexe volume d'une hyper-sphère et fonction gamma).

d'où :

$$V = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} R^n \quad (\text{III.14})$$

et

$$S = \frac{2\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} R^{n-1} \quad (\text{III.15})$$

Les résultats précédents et l'équation (III.5) donnent pour $\Phi(E_0)$ (équation III.4) :

$$\Phi(E_0) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N} \quad (\text{III.16})$$

soit, puisque $R = \sqrt{2mE_0}$:

$$\Phi(E_0) = \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{V^N}{h^{3N}} E_0^{3N/2} \quad (\text{III.17})$$

Nous venons d'évaluer le nombre de micro-états classiques correspondant à N particules indépendantes dont l'énergie est inférieure à E_0 . En mécanique classique, les particules sont discernables car si nous connaissons leurs positions et impulsions initiales, nous pouvons prédire la valeur de ces quantités à tout instant ultérieur. La réalité est néanmoins toute autre. En effet, la mécanique quantique, qui permet à l'heure actuelle la meilleure description du monde microscopique, affirme qu'il n'est pas possible de mesurer simultanément la position et l'impulsion d'une particule. Par conséquent, toutes les particules du gaz (qui sont des bosons ou des fermions) sont indiscernables. Le résultat que nous venons de trouver ne tient pas compte de cette propriété et si nous l'utilisions tel quel, il conduirait parfois à des résultats erronés. Nous allons dès maintenant tenir compte de cette particularité. De la même manière que nous avons introduit la constante h , pour évaluer le nombre de micro-états dans l'espace de phase classique, nous allons prendre en compte l'indiscernabilité des particules à l'aide du raisonnement suivant : pour N particules il y a $N!$ permutations possibles correspondant à $N!$ configurations qui sont toutes identiques lorsque les particules sont indiscernables. Par conséquent, nous obtenons un nombre de micro-états accessibles $N!$ fois trop grand. Il faut donc diviser le résultat de l'équation (III.17) par $N!$. Ce

raisonnement très simple conduit à une approximation qui n'est valable que si la probabilité d'occuper un micro-état particulier est faible. Ceci est vrai pour un gaz parfait à la température ordinaire. Dans le cadre de cette approximation qui s'avère excellente, on obtient :

$$\Phi(E_0) = \frac{1}{N!} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{V^N}{h^{3N}} E_0^{3N/2} \quad (\text{III.18})$$

L'équation (III.18) peut être réécrite en tenant compte de la définition de l'espacement ε_0 des niveaux dans le calcul quantique des états d'énergie dans une boîte cubique :

$$\varepsilon_0 = \frac{\pi^2 h^2}{2mV^{2/3}} \Rightarrow \Phi(E_0) = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{3N/2} \quad (\text{III.19})$$

L'intérêt de cette transformation est d'exprimer $\Phi(E_0)$ uniquement en fonction de quantités sans dimensions. La densité de micro-états à l'énergie E_0 vaut :

$$\omega(E_0) = \left(\frac{d\Phi(E)}{dE}\right)_{E=E_0} = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2}-1\right)!} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}-1} \frac{1}{\varepsilon_0} \quad (\text{III.20})$$

$$\omega(E_0) = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2}-1\right)!} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{E_0} \quad (\text{III.21})$$

d'où :

$$\Omega = \omega(E_0)\delta E = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2}-1\right)!} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{\delta E}{E_0} \quad (\text{III.22})$$

l'entropie selon la relation de Boltzmann vaut :

$$\frac{S}{k_B} = \ln\Omega = -\left(\ln N! + \ln\left(\frac{3N}{2}-1\right)!\right) + \frac{3N}{2} \ln \frac{\pi}{4} + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right) + \ln \frac{\delta E}{E_0} \quad (\text{III.23})$$

Nous savons que $E_0 \gg \varepsilon_0$. De plus, comme N est très grand (de l'ordre de 10^{23}) $\frac{3N}{2} - 1 \approx \frac{3N}{2}$. D'autre part $\delta E \ll E_0$ si bien que $\ln \frac{\delta E}{E_0}$ est négligeable comparé aux autres termes. Nous aboutissons donc aux propriétés suivantes que nous avons déjà évoquées plus haut :

$$S = k_B \ln\Omega \simeq k_B \ln\omega(E_0) \simeq k_B \ln\Phi(E_0) \quad (\text{III.24})$$

En utilisant l'approximation de Stirling pour évaluer le logarithme des factorielles, nous obtenons après simplification:

$$\frac{S}{k_B} = -N \ln N + N + \frac{3N}{2} \ln \frac{\pi}{4} - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0} \right) \quad (\text{III.25})$$

soit, en remplaçant ε_0 par son expression :

$$S = Nk_B \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E_0}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk_B + k_B (-N \ln N + N) \quad (\text{III.26})$$

Nous retrouvons le résultat de la thermodynamique, à savoir que S est une fonction de E_0 , V et N : $S = S(E, V, N)$. Pour étudier son influence sur les résultats, nous avons à dessein séparé le terme correspondant à $\ln N$! (dans les parenthèses de droite) qui tient compte de l'indiscernabilité des particules.

Par commodité, posons :

$$\alpha = k_B (-N \ln N + N) \quad (\text{III.27})$$

alors :

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{E_0}{N \varepsilon_0} \right)^{3/2} + Ns_0 + \alpha \quad (\text{III.28})$$

où :

$$s_0 = \frac{3k_B}{2} \left(1 + \ln \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{III.29})$$

L'énergie étant quelconque, nous la désignerons à présent par la variable E , sans indice. On peut, à partir de l'expression (III.28), calculer explicitement l'énergie interne en fonction des variables S , V et N

Soit :

$$E = E(S, V, N) = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk_B} - 1 - \frac{2\alpha}{3Nk_B} \right) \quad (\text{III.30})$$

$$E = E(S, V, N) = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk_B} - \frac{5}{3} \right) \quad (\text{III.31})$$

La température du système est définie par :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (\text{III.32})$$

ce qui donne :

$$T = \frac{2E}{3Nk_B} \quad (\text{III.33})$$

L'énergie interne peut donc s'écrire :

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{III.34})$$

L'énergie interne est donc une grandeur extensive (elle est proportionnelle à N). Pour N fixé, nous voyons qu'elle ne dépend que de la température : c'est la loi de Joule vue en thermodynamique classique. En particulier, pour une mole de gaz parfait:

$$E = \frac{3}{2} R T \quad (\text{III.35})$$

car $N = \mathbb{N}$ et $R = \mathbb{N} k_B$, la constante des gaz parfaits. La capacité calorifique à volume constant de ce gaz parfait monoatomique vaut :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B \quad (\text{III.36})$$

Pour une mole, nous retrouvons le résultat connu :

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (\text{III.37})$$

Nous pouvons également calculer la pression du gaz :

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{N k_B T}{V} \quad (\text{III.38})$$

ce qui nous permet d'obtenir l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$pV = N k_B T \quad (\text{III.39})$$

Soit , pour une mole :

$$pV = R T \quad (\text{III.40})$$

L'énergie par particule, ε est égale à :

$$\varepsilon = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{III.41})$$

ce qui permet d'écrire :

$$S = N k_B \ln V \varepsilon^{3/2} + N s_0 + \alpha \quad (\text{III.42})$$

III.2-Températures négatives :

On considère un réseau de N spins σ_i qu'on peut imaginer comme des moments magnétiques qui, en unités convenables, ne peuvent valoir que $+1$ ou -1 . On suppose qu'ils sont indépendants et tous plongés dans un champ magnétique uniforme B . On écrit l'énergie totale du système.

$$E = -B \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{III.43})$$

Posons :

$$N = N^+ + N^- \quad (\text{III.44})$$

$$M = N^+ - N^- \quad (\text{III.45})$$

Où N^+ et N^- sont respectivement le nombre de spins $+$ (« up ») et $-$ (« down »), clairement $= -BM$. Fixer E c'est donc fixer M , ou N^+ (ou N^- , puisque N est fixé). Le nombre de microétats est par conséquent le nombre de choix de N^+ objets parmi N , soit :

$$W = C_N^{N^+} = \frac{N!}{N^+!N^-!} \simeq \left(\frac{N}{N^+}\right)^{N^+} \left(\frac{N}{N^-}\right)^{N^-} \quad (\text{III.46})$$

Où W la probabilité thermodynamique.

d'où l'entropie de Boltzmann :

$$S = k_B \ln W \quad (\text{III.47})$$

$$S = k_B (N \ln N - N^+ \ln N^+ - N^- \ln N^-) \quad (\text{III.48})$$

Comme :

$$\frac{\partial N^+}{\partial E} = \frac{1}{2} \frac{\partial M}{\partial E} = -\frac{1}{2B} = -\frac{\partial N^-}{\partial E} \quad (\text{III.49})$$

On tire, en dérivant S par rapport à N^+ et N^-

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{k_B}{2B} (1 + \ln N^+) - \frac{k_B}{2B} (1 + \ln N^-) = \frac{k_B}{2B} \ln \frac{N^+}{N^-} \quad (\text{III.50})$$

On en conclut :

$$e^{\frac{2B}{k_B T}} = \frac{N+M}{N-M} \quad (\text{III.51})$$

Et comme $E = -BM$:

$$E = -NB \tanh \beta B \quad (\text{III.52})$$

Étudions la fonction $S(E)$ à l'aide de l'équation (III.50). À l'énergie minimum, $-BN$, $S(E) = 0$: il n'y a qu'un seul microétat, tous les spins sont positifs. Puis $S(E)$ croît avec E jusqu'à un maximum $N \ln 2$ pour $E = 0$, avec $N^+ = N^-$. Ensuite, la fonction étant symétrique, $S(E)$ décroît jusqu'à l'état de plus grande énergie BN où tous les spins sont négatifs. En examinant la pente de $S(E)$, on remarque que la température T croît de 0 à l'infini lorsque l'énergie E varie de $-BN$ jusqu'à $E = 0$, puis devient négative dans l'intervalle $(0, +BN)$ et passe à $-\infty$ puis croît jusqu'à 0. Les températures négatives sont associées aux états les plus excités.

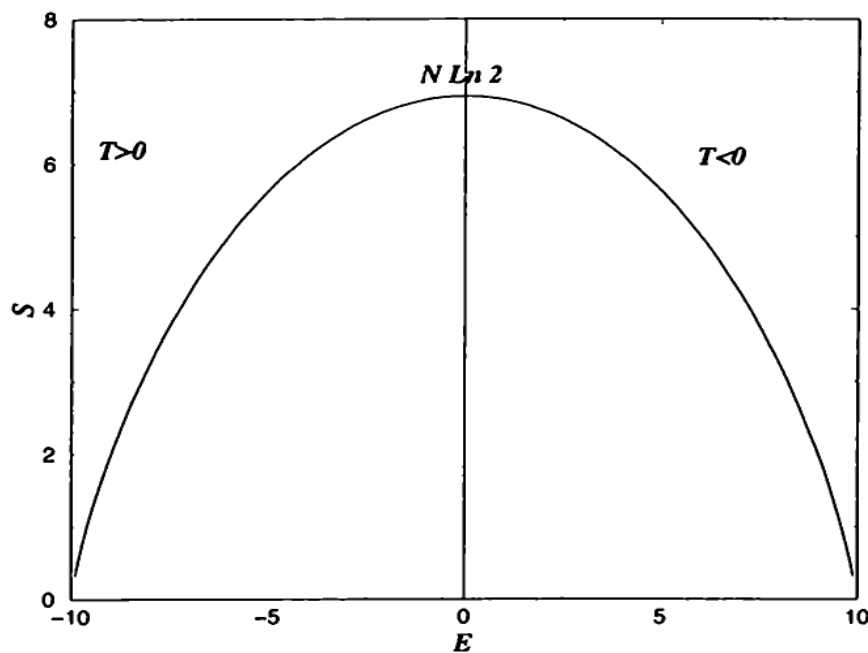


Figure III.2 : Entropie d'un système de $N=10$ spins sans interaction soumis au champ magnétique B .

III.3-Oscillateur harmonique classique :

Considérons un système de N oscillateurs harmoniques à une dimension, discernables classiques avec une fréquence ω dans les conditions de l'ensemble microcanonique. Les oscillateurs sont considérés discernables s'ils sont localisés dans espace réel. La fonction hamiltonienne de ce système est donnée par :

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right] \quad (\text{III.53})$$

Le volume de l'espace des phases est normalisé : $\Sigma(E, V, N)$

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^N} \int_{H(q_i, p_i) \leq E} d^N q d^N p \quad (\text{III.54})$$

Notons que dans la relation (III.54) nous n'avons pas inclus le facteur N! compte tenu que les oscillateurs harmoniques sont discernables. Nous exprimons la relation (III.53) en termes de $x_i = m\omega q_i$:

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^N} \left(\frac{1}{m\omega} \right)^N \int_{\sum_{i=1}^N (p_i^2 + x_i^2) \leq 2mE} d^N x d^N p \quad (\text{III.55})$$

L'intégrale résultante correspond à une sphère de dimension 2N et de rayon $\sqrt{2mE}$.

Soit

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^N} \left(\frac{1}{m\omega} \right)^N \frac{\pi^N}{N\Gamma(N)} (2mE)^N = \frac{1}{N\Gamma(N)} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \quad (\text{III.56})$$

Qui donne la densité $g(E, V, N)$, en différenciant par rapport à l'énergie :

$$g(E, V, N) = \left(\frac{1}{\hbar\omega} \right)^N \frac{E^{N-1}}{\Gamma(N)} \quad (\text{III.57})$$

En posant $\Omega \approx gE$, ainsi que $N \gg 1$:

$$\ln \Gamma(N) = \ln(N-1)! \approx (N-1) \ln(N-1) - (N-1) \approx N \ln N - N \quad (\text{III.58})$$

Où $\Gamma(N)$ est la fonction gamma

L'entropie devient alors :

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[1 + \ln \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right) \right] \quad (\text{III.59})$$

Ce résultat est très intéressant. Ici nous avons considéré les oscillateurs classiques et les équations (III.56) et (III.59) ne sont pas des résultats de la mécanique quantique! Ce n'est que le choix du volume unitaire h^N dans l'espace des phases qui conduit ici à l'association de $\hbar\omega$ grandeur typique en mécanique quantique. Les propriétés thermodynamiques du système de N oscillateurs dépendent du paramètre typique $\frac{E}{N\hbar\omega}$ qui mesure le rapport entre l'énergie par particule et l'énergie caractéristique typique de l'oscillateur $\hbar\omega$. C'est une particularité pour de nombreux systèmes où les propriétés thermodynamiques dépendent du rapport de l'énergie totale E et énergie qui est caractéristique du système (dans ce cas $\hbar\omega$).

A l'aide de la relation (III.59), les équations d'état peuvent être facilement retrouvées :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = Nk_B \frac{1}{E} \quad (\text{III.60})$$

$$E = Nk_B T \quad (\text{III.61})$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = 0 \Rightarrow p = 0 \quad (\text{III.62})$$

Ce n'est pas très surprenant, puisque les oscillateurs sont fixés dans l'espace et n'ont aucun mouvement libre qui pourrait créer une pression. Par conséquent, Ω et ainsi S ne dépend pas du volume du conteneur.

Le potentiel chimique du système est :

$$-\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = k_B \ln \left\{ \frac{E}{N\hbar\omega} \right\} \quad (\text{III.63})$$

Et capacité calorifique :

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk_B \quad (\text{III.64})$$

C'est la même valeur à pression ou volume constant, car le système ne peut effectuer aucun travail de volume.

III.4-Modèle d'Einstein (1907) :

En 1907, Einstein introduit un modèle simple pour les modes vibrationnels dans un cristal. De cela, nous pouvons calculer la chaleur spécifique d'un solide, qui est l'une des questions fondamentales de la physique des solides. Le modèle d'Einstein est également d'une importance fondamentale car c'est le traitement microcanonique d'une collection de N d'oscillateurs harmoniques. Il suppose que chaque atome du cristal vibre avec une fréquence propre ω autour de sa position d'équilibre, caractérisé par l'ensemble des nombres quantiques $(n_1, \dots, n_N)$ où $n_j = 0, 1, 2, \dots$ les étiquettes du nombre de quanta d'énergie du $j^{\text{ième}}$ oscillateur, d'où l'énergie totale est donnée par :

$$E_{n_1, \dots, n_N} = M\hbar\omega + \frac{1}{2}N\hbar\omega \quad (\text{III.65})$$

Le nombre de microétats accessibles $\Omega(E, N)$ du système

$$\Omega(E, N) = \frac{\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)!(N-1)!} \quad (\text{III.66})$$

En utilisant l'approximation de Stirling, nous pouvons écrire :

$$\ln\Omega(E, N) = -N\ln N + \left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega} + \frac{N}{2} - 1\right) - \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right)\ln\left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2}\right) + O(\ln N, \ln E) \quad (\text{III.67})$$

Dans la limite thermodynamique, nous avons l'entropie par oscillateur :

$$S(U) = \lim_{E, N \rightarrow \infty, \frac{E}{N} = u} \frac{1}{N} k_B \ln\Omega(E, N) \quad (\text{III.68})$$

$$S(U) = k_B \left(\frac{U}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) \ln\left(\frac{U}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - k_B \left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \ln\left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \quad (\text{III.69})$$

à partir de laquelle nous décrivons complètement le comportement thermodynamique du solide d' Einstein où la température est donnée par :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \left[\ln\left(\frac{U}{\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - \ln\left(\frac{U}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \right] \quad (\text{III.70})$$

à partir de cette expression, nous écrivons l'énergie par oscillateur en termes de température :

$$U = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{III.71})$$

Pour les basses températures ($k_B T \ll \hbar \omega$) on obtient l'énergie quantique du point zéro , $U \rightarrow \frac{\hbar \omega}{2}$. Dans la limite des hautes températures ($k_B T \gg \hbar \omega$) , on retrouve le résultat classique bien connu $U \rightarrow k_B T$. La chaleur spécifique de ce modèle est donnée par :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (\text{III.72})$$

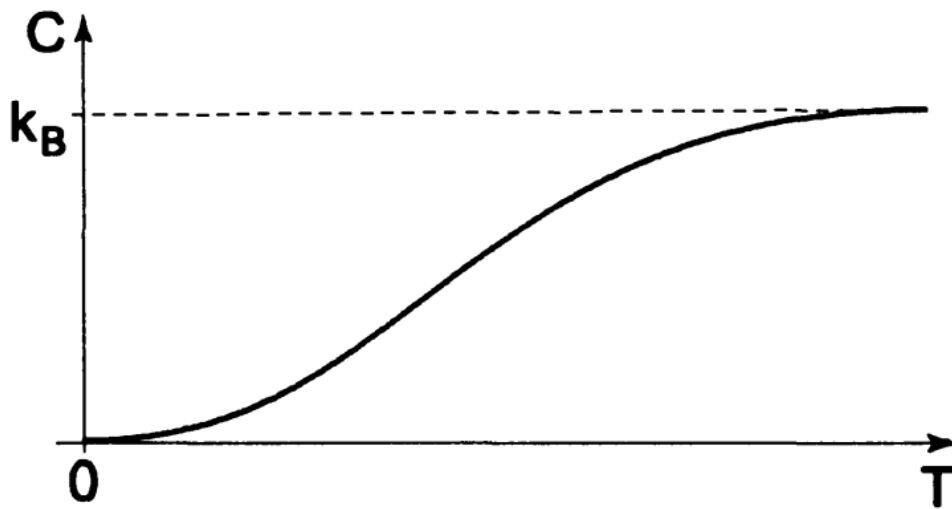


Figure III.2 : chaleur spécifique en fonction de la température pour le modèle d'Einstein

Dans la limite de la température maximale, pour $T \gg T_E (= \frac{\hbar \omega}{k_B})$ où la température d'Einstein T_E est de l'ordre de 100 K pour la plupart des cristaux, on retrouve le résultat classique $C_v \rightarrow k_B$, connu sous le nom de loi de Dulong et Petit. A basse température, pour $T \ll T_E (= \frac{\hbar \omega}{k_B})$, la chaleur spécifique s'annule exponentiellement avec la température, permettant d'interpréter l'effondrement de la capacité calorifique molaire lorsque la température tend vers 0.

$$C_v \rightarrow k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) \quad (\text{III.73})$$

IV-Les applications de l'ensemble canonique :

IV.1- Le paramagnétisme:

Considérons un système de N ions magnétiques localisés, de spin 1/2 et de moment magnétique μ . Un champ magnétique externe B est appliqué au système. Le système est en contact avec un bain thermique à la température T. L'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = -\mu B \sum_{j=1}^N \sigma_j \quad (\text{IV.1})$$

Où $\sigma_j = \pm 1$, pour $j = 1, 2, \dots, N$. Un état microscopique de ce système est caractérisé par les valeurs de l'ensemble des variables de spin $\{\sigma_j\}$. La fonction de partition canonique alors peut être écrite comme :

$$Z(N, B, T) = \sum_{\{\sigma_j\}} \exp(-\beta H) = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \exp(\beta \mu B \sum_{j=1}^N \sigma_j) \quad (\text{IV.2})$$

La somme peut être factorisée en fonction de partition de particules individuelles:

$$Z = [\sum_{\sigma_1} \exp(\beta \mu B \sigma_1)] \dots [\sum_{\sigma_N} \exp(\beta \mu B \sigma_N)] = z^N \quad (\text{IV.3})$$

Où z est la fonction de partition à une particule et qui s'exprime par:

$$z = \sum_{\sigma=\pm 1} \exp(\beta \mu B \sigma) = 2 \cosh(\beta \mu B) \quad (\text{IV.4})$$

L'énergie libre du système:

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left(2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (\text{IV.5})$$

Dès que l'énergie libre est connue, les autres grandeurs thermodynamiques peuvent être facilement obtenues. Dans ce qui suit, les expressions pour l'entropie S, l'énergie interne E, la chaleur spécifique C_B , l'aimantation M et la susceptibilité χ :

L'entropie :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{B, N} = N k_B \ln \left(2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T} \right) - N \frac{\mu B}{T} \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \quad (\text{IV.6})$$

L'énergie moyenne du système :

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \frac{\mu B N}{\cosh(\beta \mu B)} \times \sinh(\beta \mu B) \quad (\text{IV.7})$$

D'où

$$U = -N\mu B \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \quad (\text{IV.8})$$

La capacité calorifique à champ magnétique constant :

$$C_B = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_B = -N\mu B \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2} \right) \cosh^{-2} \frac{\mu B}{k_B T} = N \frac{\mu^2 B^2}{k_B T^2} \cosh^{-2} \frac{\mu B}{k_B T} \quad (\text{IV.9})$$

L'aimantation est donnée par :

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T,N} = N\mu \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (\text{IV.10})$$

La susceptibilité magnétique:

$$\chi_m = \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_T = \frac{N\mu^2}{k_B T} \cosh^{-2} \frac{\mu B}{k_B T} \quad (\text{IV.11})$$

À haute température $k_B T \gg \mu B$, et $\tanh x \rightarrow x$ alors :

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{k_B T} \quad (\text{IV.12})$$

Et

$$\chi_m \approx \frac{N\mu^2}{k_B T} = \frac{C}{T} \quad (\text{IV.13})$$

Où $C = \frac{N\mu^2}{k_B}$.

On retrouve la loi de Curie du paramagnétisme.

IV.2- Système à deux niveaux d'énergie dégénérés :

Afin de bien comprendre l'utilisation de l'ensemble canonique dans le cas d'un système dont les niveaux sont dégénérés, nous allons considérer un système à deux niveaux d'énergie. Nous supposons que le premier niveau, d'énergie E_1 , est deux fois dégénéré et que le second, d'énergie E_2 , est dégénéré trois fois. On suppose le système en équilibre statistique avec un thermostat dont la température est T . Nous allons repérer les niveaux

d'énergie par l'indice r ($r = 1$ ou 2) et chaque micro-état d'énergie E_r par l'indice j (où j varie de 1 à g_r , g_r est la dégénérescence du niveau considéré). La fonction de partition est égale à la somme, sur tous les micro-états :

$$Z = \sum_{r=1}^2 \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = \sum_{r=1}^2 \sum_{j=1}^{g_r} e^{-\beta E_r} \quad (\text{IV.14})$$

$$Z = \sum_{r=1}^2 g_r e^{-\beta E_r} \quad (\text{IV.15})$$

Explicitement, Z s'écrit :

$$Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} = 2e^{-\beta E_1} + 3e^{-\beta E_2} \quad (\text{IV.16})$$

La probabilité de trouver le système dans un des micro-état d'énergie E_1 est égale à :

$$P_{1j} = \frac{e^{-\beta E_1}}{Z} \quad (\text{IV.17})$$

Cette probabilité dans l'état d'énergie E_1 est :

$$P_1 = \sum_{j=1}^{g_1} P_{1j} = \frac{2e^{-\beta E_1}}{Z} \quad (\text{IV.18})$$

de même pour P_2 :

$$P_2 = \frac{3e^{-\beta E_2}}{Z} \quad (\text{IV.19})$$

IV.3- Système à deux niveaux d'énergie non dégénérés :

Un système à deux niveaux peut être constitué par une particule de spin $\frac{1}{2}$ placée dans un champ magnétique B . Dans ce cas, l'énergie des niveaux est égale à $\pm MB$, où M est le moment magnétique associé au spin. Si cette particule fait partie d'un système contenant N particules discernables (par exemple si chaque particule se trouve aux nœuds d'un réseau cristallin) dont la température est T , les $N - 1$ particules restantes jouent alors le rôle du thermostat. Prenons comme origine de l'échelle des énergies le niveau le plus bas et soit ε la valeur de l'énergie du second niveau. Nous supposons qu'ils ne sont pas dégénérés ($g_1 = g_2 = 1$). La fonction de partition Z s'écrit :

$$Z = e^{-\beta 0} + e^{-\beta \varepsilon} = 1 + e^{-\beta \varepsilon} \quad (\text{IV.20})$$

L'énergie moyenne vaut :

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}} \quad (\text{IV.21})$$

La capacité calorifique à volume constant est égale à :

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{\varepsilon / k_B T}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)^2} \quad (\text{IV.22})$$

Lorsque $T \rightarrow 0$, $C_v \rightarrow 0$ et lorsque $T \rightarrow \infty$, $C_v \rightarrow 0$. Comme C_v est une quantité toujours positive, elle a un maximum. Celui-ci correspond à

$$T = 0,417 \frac{\varepsilon}{k_B} \text{ ou } C_v = 0,439 K$$

Ce comportement, où C_v croît d'abord pour décroître ensuite, s'appelle l'anomalie de Schottky.

La variance $(\Delta E)^2$ de la distribution en énergie est donnée par :

$$(\Delta E)^2 = k_B T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 C_v = \frac{\varepsilon^2 e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)^2} = E^2 e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \quad (\text{IV.23})$$

Pour $k_B T \gg \varepsilon$, pour les grandes valeurs de la température $\Delta E \rightarrow E = \frac{\varepsilon}{2}$. Les fluctuations sont loin d'être négligeables. Ceci provient de ce que nous ne considérons qu'une seule particule, lorsque $T \rightarrow 0$, $E \rightarrow 0$ comme $e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ et $\Delta E \rightarrow 0$, le système est dans l'état d'énergie le plus bas.

L'entropie est donnée par :

$$S = k_B (\ln Z + \beta E) = k_B \ln \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right) + k_B \frac{\frac{\varepsilon}{k_B T}}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}} \quad (\text{IV.24})$$

Lorsque la température est élevée ($k_B T \gg \varepsilon$) : $S \rightarrow k_B \ln 2$. En effet, lorsque la différence d'énergie entre deux niveaux est négligeable comparée à $k_B T$ ($k_B T \gg \varepsilon$), les deux niveaux sont équiprobables et le nombre de micro-états accessibles au système vaut $\Omega = 2$. Par conséquent :

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 2 \quad (\text{IV.25})$$

Au contraire, lorsque $T \rightarrow 0$, $S \rightarrow 0$ car seul le niveau le plus bas est occupé, d'où $\Omega = 1$. Nous retrouvons, dans cet exemple particulier, la limite prédite par le troisième principe de la thermodynamique.

L'énergie libre est donnée par :

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}) \quad (\text{IV.26})$$

IV.4-La théorie cinétique des gaz parfaits :

Montrons à présent que la température d'un gaz parfait s'interprète très simplement comme étant l'énergie cinétique moyenne des particules. Pour cela nous allons introduire ici quelques concepts de mécanique statistique qui seront utilisés très fréquemment par la suite. Chaque particule du gaz possède un vecteur vitesse $\mathbf{v}$ qui va, bien sûr varier énormément au cours du temps. Dans un état d'équilibre il y aura cependant toujours en moyenne un même nombre de particules dans un certain intervalle de vitesse d^3v , bien que les vitesses des particules individuelles changent. Il est alors raisonnable de chercher la probabilité pour que la vitesse d'une particule soit dans l'intervalle d^3v c'est-à-dire, de parler d'une *distribution des vitesses* dans le gaz qui ne change pas au cours du temps à l'équilibre thermodynamique. Nous ne voulons pas connaître sa forme exacte pour le moment, pour nos besoins il suffit de savoir qu'une telle distribution existe ! (Dans l'exemple suivant nous étudierons plus en détail la forme de la distribution.) Écrivons pour le nombre de particules $dN(\mathbf{v})$ dans l'intervalle de vitesse autour de $\mathbf{v}$

$$dN(\mathbf{v}) = N f(\mathbf{v}) d^3v \quad (\text{IV.27})$$

Où $f(\mathbf{v})$ est la fonction distribution des vitesses, ou en d'autres termes c'est la fonction densité de probabilité, puisque la vitesse est une variable aléatoire.

$$\text{Alors} \quad f(\mathbf{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d^3v} \quad (\text{IV.28})$$

$f(\mathbf{v})$: vérifie évidemment la relation de normalisation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{v}) d^3v = 1 \quad (\text{IV.29})$$

la pression du gaz résulte du transfert de quantité de mouvement des particules lorsqu'elles sont réfléchies par une surface A (par exemple, les parois d'un récipient).

Supposons que l'axe z de notre système de coordonnées soit perpendiculaire à la surface A, une particule de vitesse $\mathbf{v}$ entrant en collision avec cette

surface lui transmettra la quantité de mouvement $= 2mv_z$. La question est alors de savoir combien de particules de vecteur vitesse $\vec{v}$ viennent frapper sur l'élément de surface A pendant le temps dt ? Comme indiqué sur la figure IV.1, ce sont en fait toutes les particules contenues dans un parallélépipède de surface de base A et de hauteur $v_z dt$.

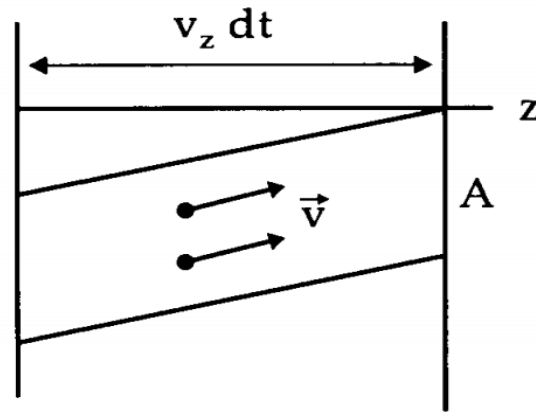


Figure IV.1. Schéma collisions : particules - paroi

Toutes les particules de vitesse v parcourent la distance $dr = vdt$ pendant le temps dt et heurtent par conséquent la surface si elles se trouvent quelque part dans le parallélépipède au début de l'intervalle de temps. Par ailleurs le nombre de particules de vitesse v dans le parallélépipède est :

$$dN = N \frac{dV}{V} f(v) d^3v \quad (\text{IV.30})$$

si $\frac{dV}{V}$ représente la fraction du volume total occupé par le parallélépipède.

$$\text{Nous avons} \quad dV = Av_z dt. \quad (\text{IV.31})$$

Chaque particule transmet une quantité de mouvement $2mv_z$, l'impulsion reçue par la surface A sera donc

$$dF_A dt = 2mv_z dN \quad (\text{IV.32})$$

$$dF_A dt = 2mv_z N \frac{dV}{V} f(v) d^3v = 2Nmv_z^2 f(v) d^3v \frac{A dt}{V} \quad (\text{IV.33})$$

Si l'on omet dt dans les deux membres cela représente exactement la contribution à la pression des particules de vitesse v . La pression totale s'obtient alors en intégrant sur toutes les vitesses possibles ayant une composante v_z positive (sinon les particules se déplacent dans la direction opposée et ne heurtent pas la paroi)

$$p = \frac{1}{A} \int dF_A = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} dv_z f(v) 2mv_z^2 \quad (\text{IV.34})$$

Une déduction nous permettra de poursuivre l'évaluation du membre de droite de l'équation (IV.35). puisque le gaz est au repos, la distribution $f(v)$ ne peut pas dépendre de la direction de v , mais seulement de $|v|$. Mais, alors, nous pouvons écrire l'intégrale $\int_0^{+\infty} dv_z$ sous la forme $\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z$ et obtenons donc

$$pV = mN \int_{-\infty}^{+\infty} d^3v f(v) v_z^2 \quad (\text{IV.35})$$

Cette intégrale représente simplement la vitesse quadratique moyenne dans une direction perpendiculaire à la surface. Cependant, cette valeur moyenne doit être la même suivant toutes les directions spatiales en raison de l'isotropie de la distribution des particules dans l'espace, c'est-à-dire,

$$\int d^3v f(v) v_z^2 = \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad (\text{IV.36})$$

Ou, $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) \quad (\text{IV.37})$$

On obtient finalement

$$pV = mN \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_{cin} \rangle \quad (\text{IV.38})$$

Dans cette expression $\langle \varepsilon_{cin} \rangle = \frac{m}{2} \langle \vec{v}^2 \rangle$ représente l'énergie cinétique moyenne par particule. En comparant ce résultat avec l'équation d'état du gaz parfait, il est évident que $\langle \varepsilon_{cin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$, c'est-à-dire la quantité $k_B T$ mesure exactement l'énergie cinétique moyenne pour une particule de gaz parfait. Dans le théorème d'équipartition nous verrons que cette relation ne se limite pas au cas du gaz parfait mais peut être généralisée. L'importance de la constante de Boltzmann, qui fut simplement introduite ici pour un gaz parfait, apparaîtra alors clairement.

IV.4.1-Distribution des vitesses de Maxwell :

Etudions à présent plus en détail la distribution des vitesses. En raison de l'isotropie du gaz, $f(v)$ ne peut dépendre que de $|v|$, ou de façon équivalente de v^2 en raison de la symétrie sphérique. On peut par ailleurs supposer que les distributions des composantes individuelles (v_x , v_y , et v_z) sont indépendantes les unes des autres :

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2) \quad (\text{IV.39})$$

(Cf. à la théorie des probabilités : pour des événements indépendants)

La seule fonction mathématique vérifiant la relation fonctionnelle (IV.39) est la fonction exponentielle, on peut donc écrire :

$$f(v^2) = C \cdot \exp(-av^2), \quad (\text{IV.40})$$

les constantes C et a ne doivent pas dépendre de v , elles sont arbitraires.

Si l'on suppose que la fonction $f(v^2)$ peut-être bornée, ce qui correspond à une distribution gaussienne des composantes de la vitesse. La constante C peut être déterminée en normalisant la fonction $f(v_i)$ pour chaque composante.

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_i f(v_i) = C \int_{-\infty}^{+\infty} dv_i \exp(-av_i^2) \quad (\text{IV.41})$$

La valeur de cette intégrale vaut $\sqrt{\pi/a}$, c'est-à-dire : $C = \sqrt{a/\pi}$.

Nous pouvons à présent calculer la constante a pour un gaz parfait, si nous partons de (IV.38) :

$$k_B T = m \langle v_z^2 \rangle = m \int d^3v f(v) v_z^2 \quad (\text{IV.42})$$

$$\text{D'où} \quad a = \frac{m}{2k_B T} \quad (\text{IV.43})$$

Pour la composante v_i la distribution des vitesses d'un gaz parfait s'écrit donc

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp(-av_i^2) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T}\right) \quad (\text{IV.44})$$

et pour la distribution totale on aura

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (\text{IV.45})$$

Ces expressions sont normalisées et vérifient la relation (IV.39). La distribution totale fut d'abord découverte par Maxwell et porte son nom. Dans cette démonstration nous avons utilisé de nombreuses hypothèses heuristiques. Nous verrons cependant que (IV.44) et (IV.45) découlent de principes de base dans le cadre de la mécanique statistique.

IV.5-Théorème de viriel :

Dans cette partie, nous voulons faire une évaluation de l'énergie moyenne $U = \langle E \rangle$ d'un système à une température T donnée. Soit $H(q_v, p_v)$ l'Hamiltonien du système. Toutes les coordonnées q_v et p_v de l'espace des phases doivent être notées par x_i où x_i s'étend sur tous les moments et les coordonnées ($i = 1, \dots, 6N$). Nous voulons calculer la valeur moyenne de la quantité $x_i \frac{\partial H}{\partial x_k}$, si x_i et x_k sont deux coordonnées ou moments arbitraires:

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{6N} x \rho(\vec{x}) x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \quad (\text{IV.46})$$

ρ peut-être la densité d'espace de phase canonique donnée par l'équation

$$\rho_c(\vec{x}) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta H(\vec{x})] \quad (\text{IV.47})$$

dans l'équation (IV.46):

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \rangle = \frac{1}{Z h^{3N}} \int d^{6N} x e^{-\beta H(\vec{x})} x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \quad (\text{IV.48})$$

Maintenant, le terme entier

$$e^{-\beta H} \frac{\partial H}{\partial x_k} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_k} e^{-\beta H} \quad (\text{IV.49})$$

peut être intégré par des parties

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \rangle = \frac{1}{Z h^{3N}} \left\{ \int d^{6N-1} x x_i \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta H} \right]_{x_{k \min}}^{x_{k \max}} + \frac{\delta_{ik}}{\beta} \int d^{6N} x e^{-\beta H} \right\} \quad (\text{IV.50})$$

aussi, le premier terme doit disparaître. Si, par exemple, x_k est une quantité de mouvement, nous avons aussi $x_{k \min} \rightarrow -\infty$ et $x_{k \max} \rightarrow +\infty$, de sorte que l'énergie cinétique devient très grande et $e^{-\beta H} \rightarrow 0$. Si x_k est une

coordonnée, alors $x_{k \min}$ et $x_{k \max}$ se trouvent sur les parois du conteneur. Cependant, les moments sont inversés (gaz), de sorte que le potentiel V devient infini et $e^{-\beta H} \rightarrow 0$. Pour les oscillateurs (sans conteneur), $x_{k \min} \rightarrow -\infty$ et $x_{k \max} \rightarrow +\infty$, est autorisé, mais bien sûr pour $V \rightarrow \infty$, et $e^{-\beta H} \rightarrow 0$. La dernière intégrale dans le crochet est (avec le facteur h^{3N}) la fonction de partition. Prenant tout cela ensemble, l'équation (IV.50) Peut être réécrite comme

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \rangle = \frac{\delta_{ik}}{\beta} = \delta_{ik} k_B T \quad (\text{IV.51})$$

C'est le résultat final souhaité. Premièrement, cela signifie que l'expression $\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_k} \rangle$ a une valeur moyenne non nulle seulement pour $i = k$. Si x_i , par exemple, est une coordonnée q_v , alors selon les équations du mouvement d'Hamilton

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} = \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (\text{IV.52})$$

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \rangle = -\langle q_i \dot{p}_i \rangle = -\langle q_i F_i \rangle = k_B T \quad (\text{IV.53})$$

Dans ce cas $\frac{\partial H}{\partial x_i}$ est juste la force généralisée F_i ; sur la particule. De manière analogue, $x_i = p_i$, avec $\frac{\partial H}{\partial x_i} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = k_B T \quad (\text{IV.54})$$

La quantité $p_i \dot{q}_i$; est juste deux fois l'énergie cinétique dans une certaine direction, de sorte que pour une particule i qui peut se déplacer suivant les trois directions, la relation (IV.54) devient :

$$\langle T_i \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{IV.55})$$

où T_i est l'énergie cinétique de la particule i . Si la relation (IV.53) est réécrite pour les vecteurs, nous obtenons

$$-\langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = 3 k_B T \quad (\text{IV.56})$$

Ainsi, pour les particules N , nous obtenons le théorème de viriel

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{IV.57})$$

L'expression (V.56) est appelée viriel de Clausius. Tout comme (IV.55) est une mesure de l'énergie cinétique moyenne, le viriel de Clausius est une mesure de l'énergie potentielle moyenne. Nous considérons le cas où la force F_i peut s'écrire comme le gradient d'un potentiel V

$$-\langle \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \nabla V_i \rangle \quad (\text{IV.58})$$

En supposant pour le potentiel une fonction de puissance $\propto r^\alpha$, nous obtenons :

$$\langle \vec{r}_i \cdot \nabla V_i \rangle = \langle r \frac{\partial V_i}{\partial r} \rangle = \alpha \langle V_i \rangle \quad (\text{IV.59})$$

et ainsi selon l'équation (IV.57)

$$\langle T_i \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle V_i \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{IV.60})$$

Le viriel est en effet proportionnel à l'énergie potentielle moyenne. En particulier pour les potentiels quadratiques ($\alpha = 2$), en moyenne, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle sont de même amplitude et ont la valeur $\frac{1}{2} k_B T$ par direction spatiale.

Aussi, le théorème de viriel peut être directement dérivé de la mécanique classique en prenant une valeur moyenne temporelle le long de la trajectoire de l'espace de phase. C'est donc l'un des très rares moyens de vérifier l'égalité des valeurs moyennes temporelles et des valeurs moyennes d'ensemble (théorème ergodique)! Pour ce faire, nous commençons avec la quantité

$$G = \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i \quad (\text{IV.61})$$

La dérivée totale du temps de G est :

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i (\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i + \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i) \quad (\text{IV.62})$$

nous avons

$$\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i = 2T \quad (\text{IV.63})$$

Où T est l'énergie cinétique et $\vec{p}_i = \vec{F}_i$, de sorte que nous obtenons :

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i + 2T \quad (\text{IV.64})$$

Nous formons maintenant la valeur moyenne temporelle de l'équation (IV.74) :

$$\overline{\frac{dG}{dt}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \frac{dG}{dt} dt \quad (\text{IV.65})$$

Où

$$2\overline{T} + \overline{\sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \{G(t) - G(0)\} \quad (\text{IV.66})$$

Pour une énergie totale donnée, $G(t)$ est une fonction bornée pour tous les temps, de sorte que la valeur limite du côté droit est nulle,

$$\overline{T} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i} \quad (\text{IV.67})$$

C'est encore le théorème de viriel (IV.57), Mais maintenant pour les valeurs moyennes temporelles au lieu des valeurs moyennes d'ensemble. Cette correspondance est une indication directe que les valeurs moyennes temporelles et les valeurs moyennes d'ensemble donnent vraiment des résultats équivalents (ergodicité).

IV.5.1-le théorème de viriel et le gaz parfait :

En utilisant le théorème du viriel, on peut facilement déduire la loi des gaz parfaits. Ceci est très utile, en particulier pour l'équation d'état des gaz réels. Selon l'équation du théorème de viriel, nous avons :

$$\langle T \rangle = -\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = 3Nk_B T \quad (\text{IV.68})$$

Maintenant la force $\vec{F}_i$ sur une particule de gaz parfait est donnée exclusivement par l'inversion du moment sur les parois du récipient, et peut donc être exprimée par la pression du gaz. Notons $d\vec{F}'$ la force moyenne qui est exercée par toutes les particules incidentes sur un élément de surface $d\vec{S}$, $d\vec{F}' = p d\vec{S}$ (orientation de $d\vec{S}$ vers l'extérieur) alors $d\vec{F} = -d\vec{F}' = -p d\vec{S}$ est la force moyenne qui est exercée par la pièce $d\vec{S}$ de paroi du récipient sur les particules de gaz, et nous avons

$$\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = -p \oint \vec{r} \cdot d\vec{S} \quad (\text{IV.69})$$

cette intégrale peut être facilement évaluée en utilisant le théorème gaussien

$$-p \oint \vec{r} \cdot d\vec{S} = -p \int d^3r \operatorname{div} \vec{r} = -3p \int d^3r = -3pV \quad (\text{IV.70})$$

en insérant les équations (IV.70) ou (IV.69) dans (IV.68), on retrouve immédiatement :

$$pV = Nk_B T \quad (\text{IV.71})$$

IV.6-Théorème de l'équipartition de l'énergie :

Le théorème de l'équipartition de l'énergie, utilisé depuis les premières investigations de la théorie cinétique des gaz, indique de façon générale, que chaque terme intervenant quadratiquement dans l'expression du Hamiltonien d'un gaz classique produit une contribution de la forme $\frac{k_B T}{2}$ à l'énergie libre du système. Pour le gaz monoatomique classique, il est facile d'utiliser le formalisme canonique pour obtenir la valeur moyenne de l'énergie cinétique :

$$\langle E_{cin} \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \frac{1}{2m} (\vec{p}_{ix}^2 + \vec{p}_{iy}^2 + \vec{p}_{iz}^2) \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\text{IV.72})$$

cela correspond à l'énergie interne pour un gaz idéal.

Pour un système classique de N oscillateurs harmoniques indépendants, donné par l'Hamiltonien :

$$H = \sum_{i=1}^N (\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2) \quad (\text{IV.73})$$

où les coordonnées de position q_i et d'impulsion p_i peuvent changer sans aucune restriction, nous avons :

$$H = \sum_{i=1}^N (\langle \frac{1}{2m} p_i^2 \rangle + \langle \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \rangle) \quad (\text{IV.74})$$

$$H = N \left(\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right) = N k_B T \quad (\text{IV.75})$$

Pour les oscillateurs indépendants tridimensionnels, nous avons

$$U = \langle H \rangle = 3N k_B T \quad (\text{IV.76})$$

Nous présentons maintenant un énoncé plus précis du théorème d'équipartition de l'énergie. Considérons un système classique de N degrés de liberté donné par l'Hamiltonien

$$H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N) = H_0 + \phi p_j^2 \quad (\text{IV.77})$$

où H_0 et ϕ sont des fonctions qui ne dépendent pas de la coordonnée particulière p_j , la fonction ϕ est toujours positive et la coordonnée p_j est définie dans l'intervalle $]-\infty, +\infty[$. Par conséquent, nous avons la valeur moyenne

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (\text{IV.78})$$

Pour démontrer ce résultat, utilisons la définition de la valeur moyenne dans l'ensemble canonique

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{\int \dots \int dq_1 \dots dp_N \phi p_j^2 \exp(-\beta H_0 - \beta \phi p_j^2)}{\int \dots \int dq_1 \dots dp_N \exp(-\beta H_0 - \beta \phi p_j^2)} \quad (\text{IV.79})$$

En tenant compte des restrictions sur les fonctions ϕ et H_0 , on effectue l'intégration sur la variable p_j , au numérateur,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi p_j^2 \exp(-\beta H_0 - \beta \phi p_j^2) dp_j = \exp(-\beta H_0) \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \phi p_j^2) dp_j \right\} \quad (\text{IV.80})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi p_j^2 \exp(-\beta H_0 - \beta \phi p_j^2) dp_j = \exp(-\beta H_0) \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\pi}{\beta \phi} \right)^{1/2} \right\} \quad (\text{IV.81})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi p_j^2 \exp(-\beta H_0 - \beta \phi p_j^2) dp_j = \exp(-\beta H_0) \frac{1}{2\beta} \left(\frac{\pi}{\beta \phi} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.82})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi p_j^2 \exp(-\beta H_0 - \beta \phi p_j^2) dp_j = \frac{1}{2\beta} \exp(-\beta H_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta \phi p_j^2) dp_j \quad (\text{IV.83})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi p_j^2 \exp(-\beta H_0 - \beta \phi p_j^2) dp_j = \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta H_0 - \beta \phi p_j^2) dp_j \quad (\text{IV.84})$$

Par conséquent, en extrait le facteur $\frac{1}{2\beta}$, les intégrales multiples à la fois dans le numérateur et le dénominateur de l'équation (IV.79) sont absolument identiques, c'est-à-dire,

$$\langle \phi p_j^2 \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T \quad (\text{IV.85})$$

ce qui démontre la formulation plus élaborée du théorème de l'équipartition de l'énergie.

V-Les applications de l'ensemble grand-canonique :

V.1-Le gaz parfait :

Considérons un gaz parfait monoatomique, de N particules identiques occupant un volume V et en contact avec un thermostat à la température T . La fonction de partition grand-canonique Z_{gc} donnée par :

$$Z_{gc}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_c(T, N, V) \quad (V.1)$$

Pour des particules indiscernables

$$Z_c(T, N, V) = \frac{[Z_c(T, 1, V)]^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right]^N \quad (V.2)$$

En remplaçant dans la relation (V.1) on obtient:

$$Z_{gc}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right]^N \quad (V.3)$$

$$Z_{gc}(T, \mu, V) = \exp \left[\exp \left\{ \frac{\mu}{k_B T} \right\} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (V.4)$$

Sachant que $\exp(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$

Le grand potentiel est donc:

$$\Phi(T, \mu, V) = -k_B T \ln Z_{gc}(T, \mu, V) \quad (V.5)$$

$$\Phi(T, \mu, V) = -k_B T \exp \left\{ \frac{\mu}{k_B T} \right\} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (V.6)$$

Et on peut en déduire les équations d'état:

$$S(T, \mu, V) = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \exp \left\{ \frac{\mu}{k_B T} \right\} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B \left[\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right] \quad (V.7)$$

$$p(T, \mu, V) = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} = k_B T \exp \left\{ \frac{\mu}{k_B T} \right\} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (V.8)$$

$$N(T, \mu, V) = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = \exp \left\{ \frac{\mu}{k_B T} \right\} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (V.9)$$

Par définition le grand potentiel:

$$\Phi(T, \mu, V) = U - TS - \mu N \quad (V.10)$$

$$U = TS - pV + \mu N \quad (\text{V.11})$$

En remplaçant (V.11) dans (V.10) alors :

$$\Phi(T, \mu, V) = -pV = -Nk_B T \quad (\text{V.12})$$

Et

$$pV = Nk_B T \quad (\text{V.13})$$

V.2-L'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants de manière réversible. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption.

Cette propriété est liée à la structure même du solide où apparaissent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

Les molécules peuvent même rester «piégées» à la surface du solide. Le solide s'appelle alors le substrat (ou adsorbant), les molécules du gaz piégées à la surface du substrat forment la phase adsorbée (ou adsorbat).

Cependant, il existe deux types d'adsorption : la chimi-sorption dans laquelle les molécules adsorbées forment une liaison chimique avec les atomes de la surface et l'adsorption physique où les molécules adsorbées sont liées à la surface par des liaisons faibles de type Van der Waals.

Selon le type d'adsorption, les molécules sont adsorbées en un nombre fini de sites en formant ainsi une seule couche (monomoléculaire) ou plusieurs couches sur la surface.

Nous allons analyser ici, à l'aide de la technique grand-canonique, à l'équilibre entre les molécules du gaz et les molécules adsorbées.

V.2.1-Étude d'un modèle très simple :

Un récipient de volume V contient un gaz parfait constitué de particules monoatomiques de spin nul. Le gaz est en contact avec un substrat dont la surface présente A pièges, susceptibles d'absorber chacun un seul atome

dans un état unique, d'énergie $-\varepsilon_0$. Le paramètre $\varepsilon_0 > 0$ représente l'énergie de liaison de l'atome dans le piège. L'ensemble est maintenu à la température T (figure V.1). Nous supposons d'autre part que le nombre d'atomes (dans le gaz et dans la surface de phase adsorbée) est suffisamment grand afin qu'on puisse considérer que la limite thermodynamique est atteinte.

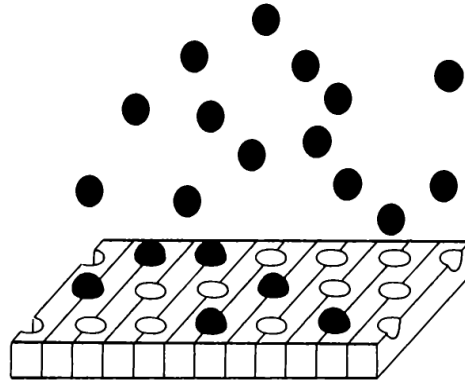


Figure V.1 : Le substrat (hachuré) peut piéger à sa surface certaines des molécules du gaz avec lequel il est en contact.

V.2.2-Analyse grand-canonique :

Considérons le système constitué par les atomes adsorbés. Son nombre de particules n'est pas fixé puisqu'il peut échanger des atomes avec le gaz environnant. Le gaz constitue ainsi un *réservoir* de particules et d'énergie qui impose au système sa température T et son potentiel chimique μ .

Les propriétés d'un tel système sont déterminées dès que l'on connaît sa grande fonction partition Z_{gc} . Les atomes étant indépendants et indiscernables, la fonction Z_{gc} se factorise, à raison d'un facteur par piège :

$$Z_{gc} = \xi^A \quad (\text{V.14})$$

Puisque tous les pièges ont la même grande fonction de partition ξ . Un piège peut contenir zéro ou un atome, et donc

$$\xi = 1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)} \quad (\text{V.15})$$

on en déduit le nombre moyen d'atomes adsorbés

$$N_a = k_B T \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} = A \frac{e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}} \quad (\text{V.16})$$

Le rapport

$$\theta = \frac{N_a}{A} = \frac{1}{1+e^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}} \quad (\text{V.17})$$

donne la probabilité pour qu'un piège soit rempli et s'appelle le «taux d'adsorption».

L'énergie totale E_a des particules adsorbées s'obtient à partir de

$$E_a - \mu N_a = - \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} \quad (\text{V.18})$$

On trouve

$$E_a = \frac{-\varepsilon_0 A}{1+e^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}} = -\varepsilon_0 N_a \quad (\text{V.19})$$

Résultat attendu, puisque chaque atome absorbé n'a qu'une seule énergie possible ($-\varepsilon_0$).

Enfin , l'entropie S_a se calcule directement lorsqu'on connaît le grand potentiel :

$$\Phi = -k_B T \ln Z_{gc} = E_a - \mu N_a - TS_a \quad (\text{V.20})$$

Il vient

$$S_a = k_B A \ln (1 + e^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}) - \frac{\varepsilon_0 + \mu}{T} N_a \quad (\text{V.21})$$

De la relation (V.16) on tire aisément

$$\frac{\varepsilon_0 + \mu}{k_B T} = \ln \frac{N_a}{A - N_a} \quad (\text{V.22})$$

L'entropie S_a s'exprime donc en fonction du nombre de particules adsorbées N_a , sous la forme :

$$S_a = k_B [A \ln A - N_a \ln N_a - (A - N_a) \ln (A - N_a)] \quad (\text{V.23})$$

V.2.3-Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés du système de particules adsorbées sont donc connues dès que la température T et le potentiel chimique μ le sont. Or ce dernier est fixé par le gaz qui sert de réservoir. Pour un gaz parfait monoatomique, μ est relié à la pression p et à la température T par :

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{p}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \quad (\text{V.24})$$

En remplaçant μ par son expression dans les relations du paragraphe précédente, on obtient les propriétés du système en fonction des paramètres T et p , plus directement accessibles à l'expérience.

V.2.3.1-Isotherme d'adsorption :

Il est commode de poser

$$p_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_0/k_B T} \quad (\text{V.25})$$

En reportant (V.24) et (V.25) dans (V.17), on écrit le taux d'adsorption sous la forme

$$\theta = \frac{N_a}{A} = \frac{p}{p + p_0(T)} \quad (\text{V.26})$$

Pour chaque valeur de T on peut alors tracer θ en fonction de la pression (figV.2), on obtient ainsi une série de courbes connues sous le nom d'isothermes d'adsorption de Langmuir. Aux faibles pressions, θ est proportionnel à p

$$\theta \simeq \frac{p}{p_0(T)} \quad \text{si} \quad p \ll p_0(T) \quad (\text{V.27})$$

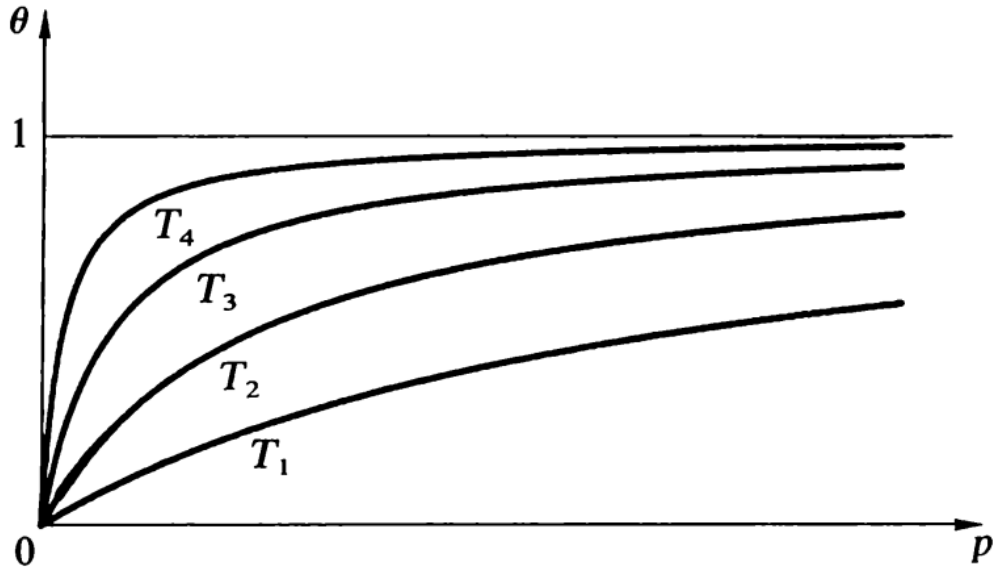


Figure V.2 : Isothermes de Langmuir : taux d'adsorption θ en fonction de la pression p pour différentes valeurs de la température (T_1, T_2, T_3, T_4).

Aux fortes pressions, on observe une saturation : tous les sites sont occupés :

$$\theta \simeq 1 \quad \text{si } p \gg p_0(T) \quad (\text{V.28})$$

$p_0(T)$ est une fonction croissante de la température ; à p fixé, θ décroît donc quand la température augmente : plus la température est élevée, plus l'agitation thermique a tendance à arracher les atomes des pièges pour les transférer dans le gaz. Si l'on veut «dégazer» un solide des atomes adsorbés qu'il contient, il faut donc le chauffer dans une enceinte à basse pression.

V.2.3.2-Énergie et capacité calorifique :

L'énergie moyenne E_T du système global constitué par le gaz et l'adsorbé est simplement la somme de deux termes : à l'énergie (V.19) des atomes adsorbés s'ajoutent celle des atomes à l'état gazeux. En moyenne, chaque atome du gaz a une énergie $3 k_B T/2$, si N_g est leur nombre moyen, on a

$$E_T = E_g + E_a = \frac{3}{2} N_g k_B T - N_a \varepsilon_0 \quad (\text{V.29})$$

Pour calculer la capacité calorifique du système global, à l'équilibre dans le récipient de volume V , on utilise la conservation du nombre total d'atomes :

$$dN_g + dN_a = 0 \quad (\text{V.30})$$

On trouve ainsi

$$C_v = \frac{dE_T}{dT} = \frac{3}{2} N_g k_B + \left(\frac{3}{2} k_B T + \varepsilon_0 \right) \left(\frac{dN_g}{dT} \right)_{eq} \quad (V.31)$$

La notation $(dN_g/dT)_{eq}$ signifie que la dérivée de N_g par rapport à la température doit être prise le long de la courbe d'équilibre, c'est-à-dire avec N_a donné par la relation (V.26), dans laquelle p dépend de T suivant l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p = \frac{N_g k_B T}{V} \quad (V.32)$$

A la capacité calorifique propre des atomes du gaz $3N_g k_B T/2$ (celle des atomes adsorbés est ici nulle puisque, à N_a fixé, leur énergie ne dépend pas de la température) s'ajoute donc un terme supplémentaire car une augmentation de température fait passer un certain nombre d'atomes de la phase adsorbée à la phase gazeuse. Autrement-dit, lorsqu'on fournit de la chaleur au système global, la température augmente moins que si le passage des atomes d'une phase à l'autre était interdit.

V.2.3.3-Chaleur d'adsorption :

Lorsque δn atomes passent de la phase gazeuse à la phase adsorbée, à température et volume constants (par fluctuation autour de l'équilibre, ou au cours de son établissement), l'énergie du système global varie de δE_T . Cette énergie est récupérée par le thermostat. Le rapport :

$$Q_V = \frac{\delta E_T}{\delta n} \quad (V.33)$$

est appelé chaleur d'adsorption à volume constant. δE_T étant négative pour un δn positif, Q_V est négative : l'adsorption s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Dans le modèle simple que nous considérons ici :

$$\delta E_T = (-\varepsilon_0) \delta n - \frac{3}{2} k_B T \delta n \quad (V.34)$$

Et

$$Q_V = - \left(\varepsilon_0 + \frac{3}{2} k_B T \right) \quad (V.35)$$

V.3-Généralisation :

Le modèle précédent se généralise aisément. Nous supposons encore que le récipient contient un gaz parfait , mais constitué cette fois de molécules possédant éventuellement plusieurs degrés de liberté internes (rotation, vibration, spin,..). La surface du substrat présente toujours A pièges susceptibles d'adsorber chacun une seule molécule, mais il existe pour chaque molécule adsorbée une série d'état (λ) possibles, d'énergie ε_λ

V.3.1-Analyse grand-canonique:

On considère donc le système constitué par les particules adsorbées, en équilibre avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ .

Chaque piège peut toujours contenir zéro ou une particule (mais dans toute la série possible des états (λ)), la grande fonction de partition d'un piège vaut donc :

$$\xi = 1 + \sum_{(\lambda)} e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \quad (\text{V.36})$$

Qu'on peut encore écrire

$$\xi = 1 + Z_a(\beta)e^{\beta\mu} \quad (\text{V.37})$$

Où

$$Z_a(\beta) = \sum_{(\lambda)} e^{-\beta\varepsilon_\lambda} \quad (\text{V.38})$$

est la fonction de partition (canonique) d'une particule piégée.

On déduit immédiatement la grande fonction de partition du système des particules adsorbées :

$$Z_{gc} = \xi^A = (1 + Z_a(\beta)e^{\beta\mu})^A \quad (\text{V.39})$$

Le nombre moyen de molécules piégées :

$$N_a = k_B T \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} = A \frac{Z_a(\beta)e^{\beta\mu}}{1 + Z_a(\beta)e^{\beta\mu}} \quad (\text{V.40})$$

Le taux d'adsorption :

$$\theta = \frac{N_a}{A} = \frac{Z_a(\beta)}{Z_a(\beta) + e^{-\beta\mu}} \quad (\text{V.41})$$

Et l'énergie moyenne des particules adsorbées :

$$E_a = \mu N_a - \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} = -A \frac{\frac{dZ_a(\beta)}{d\beta} e^{\beta\mu}}{1 + Z_a(\beta) e^{\beta\mu}} \quad (\text{V.42})$$

En faisant intervenir l'énergie moyenne d'une particule piégée

$$\bar{\varepsilon}_a = - \frac{d \ln Z_a(\beta)}{d\beta} \quad (\text{V.43})$$

L'énergie moyenne des particules adsorbées peut se mettre sous la forme

$$E_a = N_a \bar{\varepsilon}_a \quad (\text{V.44})$$

Quant à l'entropie

$$S_a = k_B A \ln [1 + Z_a(\beta) e^{\beta\mu}] + \frac{N_a}{T} (\bar{\varepsilon}_a - \mu) \quad (\text{V.45})$$

On vérifie facilement, en tirant μ de (V.40), qu'elle peut s'écrire

$$S_a = k_B [A \ln A - N_a \ln N_a - (A - N_a) \ln (A - N_a)] + N_a s_a \quad (\text{V.46})$$

Où

$$s_a = k_B \frac{d}{dT} (T \ln Z_a(\beta)) = k_B \ln Z_a(\beta) + \frac{\bar{\varepsilon}_a}{T} \quad (\text{V.47})$$

est l'entropie d'une molécule adsorbée sur un piège donné : à l'entropie (V.23) s'ajoute l'entropie propre à chaque molécule dans son piège.

V.3.2- Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques s'expriment en fonction de la température T et de la pression p du gaz en remplaçant le potentiel chimique , dans les relations précédentes, par le potentiel chimique du gaz.

Où μ est relié à p et T par :

$$e^{\beta\mu} = \frac{p}{k_B T} \frac{V}{z_g} = \frac{p}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{\zeta(T)} \quad (\text{V.48})$$

Le potentiel chimique a toujours la forme :

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln \frac{z}{N} \quad (\text{V.49})$$

Avec z la fonction de partition canonique d'une molécule définit par :

$$z = z_0 \cdot \zeta(T) \quad (\text{V.50})$$

Où

$$z_0 = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{V.51})$$

est la fonction de partition associée au mouvement de translation de la molécule.

En remplaçant dans la relation (V.49) alors :

$$\mu = -k_B T \ln \frac{z}{N} = -k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(T) \right] \quad (\text{V.52})$$

Mais la fonction de partition individuelle z dépend de la structure interne. La *fugacité* φ est encore proportionnelle à la pression, le coefficient de proportionnalité étant fonction de la température seule :

$$\varphi = e^{\beta\mu} = \frac{N}{z} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{\zeta(T)} \quad (\text{V.53})$$

donc

$$e^{\beta\mu} = \frac{p}{k_B T} \frac{V}{z_g} = \frac{p}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{\zeta(T)} \quad (\text{V.54})$$

Où z_g est la fonction de partition d'une molécule du gaz et $\zeta(T)$ sa «fonction de partition interne ». Celle-ci prend en compte les degrés de liberté de rotation, de vibration et de spin de la molécule ; elle ne dépend que de la température.

V.3.2.1-Isothermes d'adsorption :

Si on pose

$$p_0(T) = \frac{k_B T}{V} \frac{z_g}{z_a} = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\zeta(T)}{z_a(T)} \quad (\text{V.55})$$

La relation (V.42) s'exprime encore sous la forme :

$$\theta = \frac{N_a}{A} = \frac{p}{p+p_0(T)} \quad (\text{V.56})$$

V.3.2.2-Énergie et capacité calorifique :

Chaque molécule du gaz possède en moyenne l'énergie

$$\bar{\varepsilon}_g = -\frac{\partial \ln z_g}{\partial \beta} = \frac{3}{2} k_B T - \frac{\partial \ln \zeta}{\partial \beta} \quad (\text{V.57})$$

Si N_g est le nombre moyen de molécules à l'état gazeux, l'énergie du système global, (gaz et molécules adsorbées), s'écrit :

$$E_T = \bar{\varepsilon}_g N_g + \bar{\varepsilon}_a N_a \quad (\text{V.58})$$

Et sa capacité calorifique

$$C_V = \frac{dE_T}{dT} = \frac{d\bar{\varepsilon}_g}{dT} N_g + \frac{d\bar{\varepsilon}_a}{dT} N_a + (\bar{\varepsilon}_g - \bar{\varepsilon}_a) \left(\frac{dN_g}{dT} \right)_{eq} \quad (\text{V.59})$$

A la capacité calorifique C_V^g , des N_g molécules de gaz, il faut ajouter celle des N_a molécules adsorbées.

Où

$$C_V^g = N_g \frac{d\bar{\varepsilon}_g}{dT} \quad (\text{V.60})$$

Et

$$C^a = N_a \frac{d\bar{\varepsilon}_a}{dT} \quad (\text{V.61})$$

Des N_a molécules adsorbées, puis un terme correctif qui traduit là encore, le fait qu'une augmentation de la température transfère un certain nombre de particules de la phase adsorbée à la phase gazeuse. En utilisant (V.43), (V.57) et (V.56) on peut exprimer C_V en fonction de p et T sous la forme

$$C_V = C_V^g + C^a + k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{N_a} - 1 \right] \left(\frac{dN_g}{dT} \right)_{eq} \quad (\text{V.62})$$

Si on connaît de façon précise les isothermes de Langmuir, une mesure de C_V permet donc de remonter à la capacité calorifique C^a propre aux particules adsorbées.

V.3.2.3- La chaleur d'adsorption :

La chaleur d'adsorption à volume constant vaut ici :

$$Q_V = \frac{\delta E_T}{\delta n} = \bar{\varepsilon}_a - \bar{\varepsilon}_g \quad (\text{V.63})$$

C'est-à-dire :

$$Q_V = -k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{N_a} - 1 \right] \quad (\text{V.64})$$

En résumé, toutes les propriétés macroscopiques du système sont connues dès que la fonction $p_0(T)$ l'est. Celle-ci dépend évidemment du modèle microscopique qu'on considère, tant pour les molécules du gaz (à partir de la fonction de partition $\zeta(T)$) que pour la particule piégée sur un site de la surface du substrat (à partir de la fonction de partition $z_a(T)$).

Conclusion générale :

Un ensemble statistique est défini par un jeu de paramètres extérieurs fixés et imposés au système, tels (le volume, le nombre de particules, l'énergie et la température) et les autres grandeurs physiques sont considérées comme variables internes, qui fluctuent avec le micro-état du système. À chaque ensemble statistique est associée une distribution de probabilité des micro-états qui permet d'exprimer les distributions de probabilité des variables internes et leurs valeurs moyennes. Pour un système de N particules, isolé du monde extérieur ou en équilibre avec un thermostat ou un réservoir d'énergie et de particules, toutes les grandeurs thermodynamiques pouvaient s'exprimer à l'aide de la fonction de partition Z . Pour des systèmes de particules identiques et sans interactions, la fonction Z pouvait se factoriser en un produit de fonctions de partition à une particule.

L'état microscopique d'un système physique fluctue en général au cours du temps, même si celui-ci est à l'équilibre et les fluctuations relatives des variables internes macroscopiques sont extrêmement faibles. Sauf pour des systèmes très simples il est impossible de connaître exactement à tout instant ces fluctuations, ne serait-ce qu'en raison du très grand nombre de degrés de liberté microscopiques du système. Or les grandeurs physiques, telles l'énergie, la pression, la densité et nombre de particules résultent en principe de l'évaluation de moyennes temporelles qu'il est pratiquement impossible de calculer directement. Plutôt qu'un système unique il est donc préférable de considérer une collection de répliques de celui-ci, soumises aux mêmes contraintes extérieures que celles qui lui sont imposées. Au sein de l'ensemble de ces répliques, le système ne se trouve pas nécessairement dans des micro-états identiques, bien que ceux-ci doivent être compatibles avec les contraintes extérieures (états accessibles).

Nous étudions quelques applications importantes des formalismes microcanonique, canonique et grand canonique. Nous nous concentrerons sur les situations où les effets des statistiques quantiques peuvent être considérés comme négligeables. L'utilisation du formalisme est assez simple quand on peut négliger les interactions entre les constituants élémentaires du système comme dans l'exemple du gaz parfait et le paramagnétisme (on suppose que les particules sont sans interaction entre elles), nous montrons aussi qu'à des températures élevées on peut souvent utiliser une approximation semi-classique, ce qui conduit à des simplifications et où dans certains systèmes la température peut être négative si l'énergie est bornée supérieurement, des

exemples importants consistent à la distribution de vitesses de Maxwell pour un gaz classique en interaction et du théorème d'équipartition pour l'obtention de la valeur moyenne de l'énergie cinétique. Nous déduisons comment peut lier la pression et l'énergie à la fonction de partition. Enfin, le phénomène de l'adsorption et la corrélation des isothermes d'adsorption avec les propriétés thermodynamiques de l'adsorbant et de l'adsorbat.

ANNEXE :

A1-Multiplicateurs de Lagrange

On cherche l'extrêmuu d'une fonction à plusieurs variables, satisfaisant à des contraintes. Nous allons ici traiter uniquement l'exemple de la recherche du maximum de l'entropie avec une valeur moyenne de l'énergie imposée, soit :

$$S = -k_B \sum p_i \ln p_i \quad \text{maximale,}$$

$$\text{avec les contraintes } \sum_i p_i = 1 \text{ et } \sum_i p_i E_i = \langle E \rangle$$

La procédure consiste à introduire, les multiplicateurs de Lagrange, ici λ et β , dont les valeurs seront obtenues à la fin du calcul. Pour cela on cherche le maximum de la fonction auxiliaire :

$$F(p_1, \dots, p_i, \dots) = -k_B \sum p_i \ln p_i + \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i p_i E_i - \langle E \rangle \right)$$

qui traduit les conditions ci-dessus, par rapport aux variables p_i . Ceci s'écrit :

$$\frac{\partial F}{\partial p_i} = -(\ln p_i + 1) + \lambda - \beta E_i = 0$$

Dont la solution est :

$$\ln p_i = -\beta E_i + \lambda - 1$$

d'où

$$p_i = (e^{\lambda-1}) e^{-\beta E_i}$$

Les constantes λ et β sont obtenues en exprimant alors les contraintes :

$$\sum_i p_i = 1$$

d'où

$$e^{\lambda-1} \sum_i e^{-\beta E_i} = 1$$
$$e^{\lambda-1} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Z}$$

Et

$$\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle$$

d'où

$$\frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \langle E \rangle$$

Remarquons que, si la seule contrainte est $\sum_i p_i = 1$, le choix des p_i qui rend S maximal est bien celui où tous les p_i sont égaux ; c'est le résultat de la formule de Boltzmann pour un système isolé.

A2-Approximation de Stirling :

L'approximation de Stirling permet d'exprimer $n!$ en une fonction approchée. Le point de départ est l'égalité suivante :

$$n! = n \times (n-1) \times (n-2) \times \dots \times 2 \times 1 = f(n)$$

Avec

$$f(n) = \int_0^\infty x^n \exp(-x) dx$$

Pour l'établir, notons d'abord, d'après ce qui précède que :

$$f(1) = \int_0^\infty x \exp(-x) dx = 1$$

En outre, en intégrant par parties, l'intégrale $f(n)$ s'écrit :

$$f(n) = [-x^n \exp(-x)]_0^\infty + n \int_0^\infty x^{n-1} \exp(-x) dx = n \times f(n-1)$$

Par conséquence :

$$f(n) = n \times f(n-1)$$

$$f(n) = n(n-1)f(n-2) = n \times (n-1) \times (n-2) \times \dots \times 2 \times 1 = n!$$

La fonction $f(n)$ s'écrit aussi, puisque $x = \exp(\ln x)$

$$f(n) = \int_0^{\infty} x^n \exp(-x) dx = \int_0^{\infty} \exp(n \ln x) \exp(-x) dx$$

$$f(n) = \int_0^{\infty} \exp(n \ln x - x) dx$$

Etudions l'argument de l'exponentielle $y(x) = n \ln x - x$, il est présente un maximum pour $x = n$, puisque :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{n}{x} - 1 = 0 \text{ pour } x = n$$

Et

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\left(\frac{n}{x^2}\right) = -\frac{1}{n} < 0$$

Ainsi, dans l'intégrale donnant $f(n)$, $y(x)$ peut être remplacé par son développement à l'ordre 2 inclus, avec une excellente approximation si n est grand :

$$y(x) = y(n) = \frac{(x-n)^2}{2} \left(\frac{d^2y}{dx^2} \right) \dots \approx n \ln n - n - \frac{(x-n)^2}{2n}$$

Il en résulte l'expression approchée suivante de $n!$:

$$n! = \int_0^{\infty} \exp \left[n \ln n - n - \frac{(x-n)^2}{2n} \right] dx$$

$$n! = \exp(n \ln n - n) \times \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{(x-n)^2}{2n} \right] dx$$

En posant $u = x - n$, l'intégrale précédente s'écrit :

$$\int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{(x-n)^2}{2n} \right] dx = \int_{-n}^{\infty} \exp \left[-\frac{u^2}{2n} \right] du = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{u^2}{2n} \right] du$$

Puisque n est suffisamment grand. Comme cette dernière quantité vaut $(2\pi n)^{1/2}$, on obtient l'approximation de Stirling :

$$n! \approx \exp(n \ln n - n) \times (2\pi n)^{\frac{1}{2}}$$

Soit

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$$

Une approximation moins précise consiste à négliger dernière terme. On a alors :

$$\ln n! = n \ln n - n$$

A3- Théorème de la limite centrale :

Soit $X_1, X_2, \dots, X_n$ un ensemble de variables aléatoires définies sur le même espace de probabilité, suivant la même loi N et indépendantes. Supposons que l'espérance μ et l'écart-type σ de N existent et soient finis. Avec

$$E(X_i) = \mu_i \text{ et } V(X_i) = \sigma_i^2 \text{ pour } i = 1, 2, \dots, n.$$

Alors la variable aléatoire

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \mu_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2}}$$

suit approximativement une loi normale $N(0, 1)$ si n est grand.

-cas particulier

Soit $X_1, X_2, \dots, X_n$ une suite de variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées, avec $E(X_i) = \mu$ et $V(X_i) = \sigma^2$ pour $i = 1, 2, \dots, n$.

Alors la variable aléatoire

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - n\mu)}{\sigma\sqrt{n}}$$

suit approximativement une loi normale $N(0, 1)$ si n est grand.

A4- Volume d'une hypersphère et fonction gamma :

On cherche à évaluer $V(R)$, le volume de l'hyper-sphère de rayon R dans un espace de dimension n . Par homogénéité, on doit avoir $V(R) = C_n R^n$ où C_n est une constante numérique que l'on cherche à déterminer et qui dépend de la dimension n . On utilise l'astuce suivante : on calcule de deux manières l'intégrale :

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)}$$

La première manière, c'est de voir que $e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \prod_{j=1}^n e^{-x_j^2}$ et donc que

$$I_n = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right)^n = (\sqrt{\pi})^n$$

La deuxième manière est de remarquer que, en passant en coordonnée sphérique à n dimensions avec le rayon $r^2 = x_1^2 + \dots + x_n^2$, on peut écrire

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-r^2} S_n(r) dr$$

Avec $S_n(r)$ la surface de l'hyper-sphère de rayon r . Comme

$$S_n(r) = \frac{dV(r)}{dr} = nC_n r^{n-1}$$

on peut écrire

$$I_n = nC_n \int_0^{\infty} r^{n-1} e^{-r^2} dr$$

On fait alors le changement de variable $u = r^2$ ($du = 2r dr$) pour avoir

$$I_n = \frac{n}{2} C_n \int_0^{\infty} u^{\frac{n}{2}-1} e^{-u} du$$

L'intégrale restante est la définition de la fonction $\Gamma(x = n/2)$ En effet, on définit la fonction gamma par

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} u^{x-1} e^{-u} du$$

En intégrant par parties $\Gamma(x)$, on montre la relation fondamentale (généralisation de la factorielle)

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$$

Pour un entier n , on a en particulier $\Gamma(n+1) = n!$ ce qui donne ici :

$$I_n = C_n \frac{n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = C_n \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) = \pi^{n/2}$$

On obtient finalement :

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} R^n$$

A5- Calcul de a :

$$k_B T = m \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x f(v_x^2) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y f(v_y^2) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z v_z^2 f(v_z^2)$$

$$k_B T = m \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(v_z) v_z^2 = m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z (\exp(-av_z^2)) v_z^2$$

$$k_B T = 2m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_0^{+\infty} dv_z (\exp(-av_z^2)) v_z^2$$

Avec le changement de variables $x = av_z^2$, on trouve, avec $dv_z = (1/2\sqrt{a})(dx/\sqrt{x})$

$$k_B T = 2m \sqrt{\frac{a}{\pi}} \frac{1}{2a\sqrt{a}} \int_0^{+\infty} dx e^{-x} \sqrt{x}$$

Nous rencontrerons souvent des intégrales de ce type. Elles se déterminent par l'introduction de la fonction gamma , qui est déjà définie

$$\Gamma(z) = \int_0^{+\infty} dx e^{-x} x^{z-1}$$

Avec $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(1) = 1$ et la formule de récurrence $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$, nous pourrions facilement calculer des intégrales de ce type pour des z entiers et demi-entiers. Nous avons, avec $\Gamma(3/2) = (1/2)\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}/2$

$$k_B T = m \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \frac{m}{a}$$

Bibliographie :

- [1] Diu.B, Claudine.G, Lederer.D et Roulet.B (édition Hermann, 2001).
- [2] Greiner .W, Neise .L, Stöcker .H, Thermodynamics and Statistical Mechanics (Springer-Verlag New York 1994).
- [3] Hermann.C, Statistical Physics Including Applications to Condensed Matter (2005 Springer Science Business Media, Inc).
- [4] Krivine.H, Treiner.J, La Physique Statistique en exercice, (Vuibert-octobre 2008).
- [5] Le Bellac.M, Mortessagne.F, Batrouni.G, Equilibrium And Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics, (Cambridge University Press, New York 2004).
- [6] Ngô.C et Ngô.H, Physique statistique (Dunod, 3^{ème} édition Paris, 2008).
- [7] Pérez. J.P, Thermodynamique Fondements et applications, (2^{ème} édition Masson, Paris, 1997).
- [8] Richard.J-M, Notes de Physique Statistique, (Version du 6 janvier 2008).
- [9] Roux.J-N, Rodts.S, Stoltz.G, Introduction à la physique statistique et à la physique quantique (Cours ENPC - IMI - 2^{ème} année 6 mai 2014).
- [10] Salinas.S, Introduction to Statistical Physics, (Springer-Verlag New York 2001).
- [11] Schwarz.U, Statistical Physics,(Heidelberg University 2015).
- [12] Vauclair .S, Éléments de physique statistique, InterEdition (Université Paul Sabatier, Toulouse 1993).
- [13] Cours de Physique Statistique, [1A2] - L3 Phytem 2007-2008.
- [14] Cours de Physique statistique, (Université Paris Saclay Année 2015-2016).
- [15] Introduction à la Physique Statistique (institut d'optique graduate school).

- [16] Physique Statistique I. Semestre d'hiver 2007-2008.
- [17] Polycopié de Cours, Introduction à la Physique Statistique (USTO-MB 2014 / 2015).
- [18] Résumé de Thermodynamique Statistique, (Préparation Agrégation 2012-2013).
- [19] <https://people.phys.ethz.ch/~ivanov/ps1/0708/>
- [20] https://fr.wikipedia.org/wiki/Ensemble_statistique

Résumé

La description statistique d'un système avec un très grand nombre de particules en équilibre, et le traitement de tout problème de physique statistique, s'effectuent suivant deux étapes. Tout d'abord, la détermination des états microscopiques (microétats) accessibles par le système des N -particules: il s'agit d'un problème de mécanique quantique, qui peut être réduit à un problème de mécanique classique dans certains cas spécifiques et la présentation schématique des situations les plus fréquentes. Deuxièmement, l'évaluation de la probabilité pour le système d'être dans un microétat particulier, dans les conditions physiques spécifiées: c'est à ce moment que la description statistique entre en jeu. Pour résoudre ce type de problème, il faut exprimer cela en équilibre statistique où l'entropie est maximale, sous les contraintes définies par la situation physique étudiée: le système peut être isolé, ou en contact thermique avec un réservoir de chaleur, le système peut échanger des particules ou du volume avec un autre système, etc Les conditions expérimentales définissent les contraintes à partir des lois de conservation adaptées à la situation physique (énergie totale conservée, nombre de particules conservées, etc). Les ensembles statistiques couramment utilisés sont : l'ensemble «microcanonique», l'ensemble «canonique» et l'ensemble «grand-canonique». Dans tous ces ensembles statistiques, on reproduit le système considéré dans une expérience de pensée, réalisant ainsi un assemblage d'objets macroscopiques construits dans les mêmes conditions initiales, ce qui permet de définir des valeurs moyennes de paramètres physiques fluctuants. Pour une situation physique donnée, on décidera d'utiliser l'ensemble statistique le plus adapté à l'analyse du problème.

Mots-clés : les ensembles statistiques, le gaz parfait, température négative, fonction de partition, grand potentiel, adsorption.

Abstract

The statistical description of a system with a very large number of particles in equilibrium, and the treatment of any of statistical physics problems, always follow the two steps for solving problems. First, determination of the microscopic states (microstates) accessible by the N-particles system : this is a Quantum Mechanics problem, which may be reduced to a Classical Mechanics one in some specific cases. Will schematically present the most frequent situations. Second, evaluation of the probability for the system to be in a particular microstate, in the specified physical conditions : it is at this point that the statistical description comes in. To solve this type of problem, one has to express that in equilibrium the statistical entropy is maximum, under the constraints defined by the physical situation under study : the system may be isolated, or in thermal contact with a heat, the system may exchange particles or volume with another system, and so forth. The experimental conditions define the constraints from the conservation laws adapted to the physical situation (conserved total energy, conserved number of particles, etc.). The most usual statistical ensembles will be presented : “microcanonical” ensemble, “canonical” ensemble and “grand-canonical” ensemble. In all these statistical ensembles, one reproduces the considered system in a thought experiment, thus realizing an assembly of macroscopic objects built under the same initial conditions, which allows average values of fluctuating physical parameters to be defined. For a given physical condition, one will decide to use the statistical ensemble most adapted to the analysis of the problem.

Keywords : statistical ensembles, ideal gas, negative temperature, partition function, grand potential, adsorption.