

# Physique statistique (PHY433)

## Amphi 2

Le contact thermique - température

L'ensemble canonique

Le poids de Boltzmann

Exemples - L'équipartition de l'énergie

Gilles Montambaux

23 mars 2020



Le 20 mai 2019



Avant, on **fixait** une échelle de température :

« Le kelvin est la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau »

On **mesurait** la constante de Boltzmann

Par exemple mesure de vitesse du son

$$v = \sqrt{\gamma \frac{k_B T}{m}}$$

Maintenant  $k_B$  est **fixée définitivement**  $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23}$  J/K

On **mesurera** la température du point triple de l'eau

cf. poly p. 177

### Rappels

Le postulat fondamental de la physique statistique

Pour un système isolé à l'équilibre, tous les microétats accessibles sont équiprobables

« Ensemble microcanonique »

Pour un système isolé d'énergie  $E$  (à  $\delta E$  près) ,

le nombre d'états accessibles est  $W_{\delta E}(E)$

La probabilité de chaque microétat état est  $p_m = \frac{1}{W_{\delta E}(E)}$

On a introduit l'entropie  $S(E) = k \ln W_{\delta E}(E)$

Qu'en fait-on ?

Ce qui est important, c'est la façon dont notre méconnaissance du système dépend de paramètres extérieurs

système isolé

L'énergie, nombre de particules et volume sont fixés

$$E, V, N$$

$W$  microétats équiprobables  $W(E, V, N)$

Si cette fonction est connue, on en déduit les quantités macroscopiques

$$S(E, V, N) = k \ln W(E, V, N) \quad (\text{pour le gaz parfait, cf. poly p. 78-79})$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) dN$$

$$\frac{1}{T} \quad \frac{P}{T} \quad -\frac{\mu}{T}$$

température      pression      potentiel chimique

## Rappels

Plus généralement,  
à une distribution de probabilité  $\{p_m\}$  des microétats quelconque,  
on associe une entropie statistique

$$S(\{p_m\}) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

$$S = -k \langle \ln p \rangle$$

si  $p_m = \frac{1}{W}$  on retrouve  $S = k \ln W$

L. Boltzmann (1877)  
C. Shannon (1948)

5

Postulat fondamental :

Pour un système isolé à l'équilibre, tous les microétats accessibles sont équiprobables

Question :

Pour un système à température fixée à l'équilibre,  
que devient la loi de probabilité des microétats accessibles ?

$\{p_m\}$  ?

Qu'est ce que la température ?

Rappel: thermodynamique classique :  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$

Ici, à partir de l'entropie « statistique »

→ définir une température « statistique »

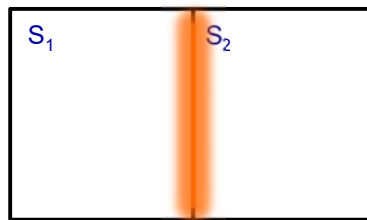


Pour définir une température, il faut deux systèmes en contact



6

## Le contact thermique



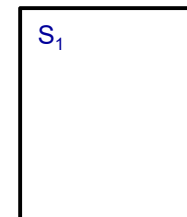
La température

7

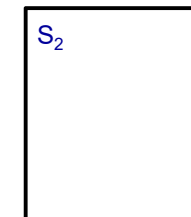
## Le contact thermique

Deux sous-systèmes en contact thermique (ils peuvent échanger de l'énergie)

1) On part de deux sous-systèmes isolés



$\mathcal{H}_1$   
 $E_1^{(0)}$   
 $W_1(E)$



$\mathcal{H}_2$   
 $E_2^{(0)}$   
 $W_2(E)$

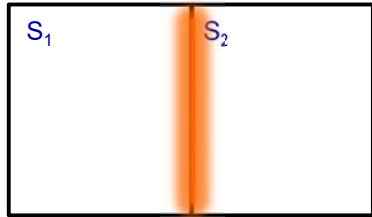
Les fonctions  $W_1(E)$  et  $W_2(E)$  sont supposées connues.  
 $S_1(E)$        $S_2(E)$

8

## Le contact thermique

Deux sous-systèmes en contact thermique (ils peuvent échanger de l'énergie)

2) On les place en contact thermique, l'ensemble restant isolé



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \delta\mathcal{H}$$

L'ensemble  $S^*$  est isolé

↑  
Terme de surface, il contribue peu à l'énergie totale, mais permet les échanges d'énergie

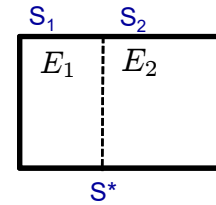
$$E^* = E_1 + E_2 \quad \text{est fixée}$$

Dans quel macroétat se trouve 1 à l'équilibre ?

$$\bar{E}_1 ?$$

## Le contact thermique

Deux sous-systèmes en contact thermique (ils peuvent échanger de l'énergie)



L'ensemble  $S^*$  est isolé

$$E^* = E_1 + E_2 \quad \text{est fixée}$$

Dans quel macroétat se trouve 1 à l'équilibre ?

C'est le macroétat le plus probable

Quelle est son énergie  $\bar{E}_1$  ?

C'est l'énergie la plus probable

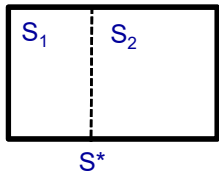
Postulat : tous les microétats de  $S^*$ , qui est isolé, sont équiprobables

Pas d'échange de particules

10

## Le contact thermique

$$E^* = E_1 + E_2 \quad \text{fixée}$$



Dans quel macroétat se trouve 1 à l'équilibre ?  $\bar{E}_1$  ?

C'est l'énergie qui maximise  $p(E_1)$

1) Probabilité que  $S_1$  se trouve dans un microétat  $|m\rangle$  donné d'énergie  $E_1$

$$= \frac{\text{nb d'états de } S^* \text{ tels que } S_1 \text{ soit dans l'état } |m\rangle}{\text{nb total d'états de } S^*} = p_m(E_1) = \frac{W_2(E^* - E_1)}{W^*(E^*)}$$

2) Probabilité que  $S_1$  se trouve dans un microétat quelconque d'énergie  $E_1$

$$p(E_1) = \frac{W_1(E_1)W_2(E^* - E_1)}{W^*(E^*)}$$

normalisation  $\sum_{E'_1} p(E'_1) = 1$

$$W^*(E^*) = \sum_{E'_1} W_1(E'_1)W_2(E^* - E'_1)$$

Équilibre thermodynamique : macroétat qui maximise  $p(E_1)$

11

## Équilibre thermodynamique : macroétat qui maximise $p(E_1)$

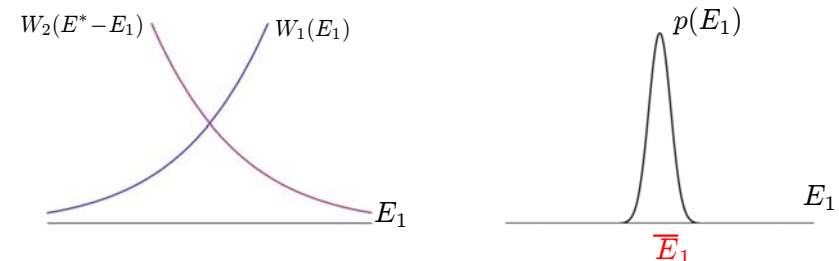
$$p(E_1) = \frac{W_1(E_1)W_2(E^* - E_1)}{W^*(E^*)}$$

$$N \sim 10^{23}$$

$$W_1(E_1) \propto E_1^{N_1} \quad \text{croît rapidement avec } E_1$$

cf. poly p. 23

$$W_2(E^* - E_1) \propto (E^* - E_1)^{N_2} \quad \text{décroit rapidement avec } E_1$$

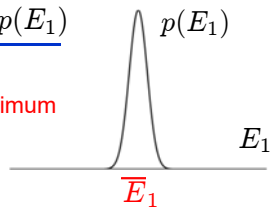


$p(E_1)$  est très piquée autour d'une valeur  $\bar{E}_1$  qui est la valeur à l'équilibre

Équilibre thermodynamique : macroétat qui maximise  $p(E_1)$

$$p(E_1) = \frac{W_1(E_1)W_2(E^* - E_1)}{W^*(E^*)}$$

Cherchons le maximum



$$k \ln p(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E^* - E_1) - k \ln W^*(E^*)$$

À l'équilibre,  $p(E_1)$  est maximal

⇒ L'entropie  $S_t(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E^* - E_1)$  est maximale

$$\frac{\partial S_t(E_1)}{\partial E_1} = 0$$

⇒ À l'équilibre  $\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2 = E^* - \bar{E}_1}$

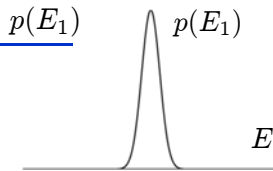
On définit la température statistique

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

Équilibre thermodynamique : macroétat qui maximise  $p(E_1)$

⇒ À l'équilibre

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Big|_{\bar{E}_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Big|_{\bar{E}_2 = E^* - \bar{E}_1}$$



On définit la température statistique

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

ou

$$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

À l'équilibre  $T_1 = T_2$

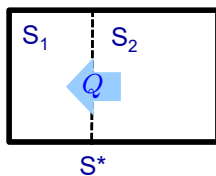
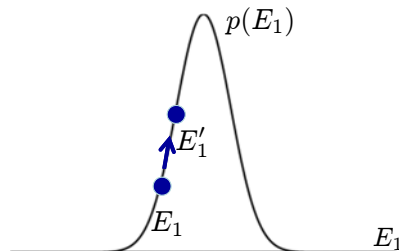
Principe 0 : deux systèmes à l'équilibre en contact thermique ont la même température

$S_t = S_1 + S_2$  est maximale 2ème principe

$$k \ln p(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E^* - E_1) - k \ln W^*(E^*)$$

Évolution vers l'équilibre = évolution vers un macroétat plus probable

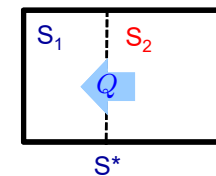
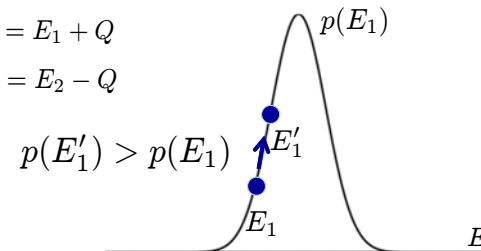
$E_1$   
 $E_2$



$$k \ln p(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E^* - E_1) - k \ln W^*(E^*)$$

Évolution vers l'équilibre = évolution vers un macroétat plus probable

$E_1 \rightarrow E'_1 = E_1 + Q$   
 $E_2 \rightarrow E'_2 = E_2 - Q$



$$p(E'_1) > p(E_1)$$

$$k \ln p(E'_1) = k \ln p(E_1) + \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right) Q + \dots > k \ln p(E_1)$$

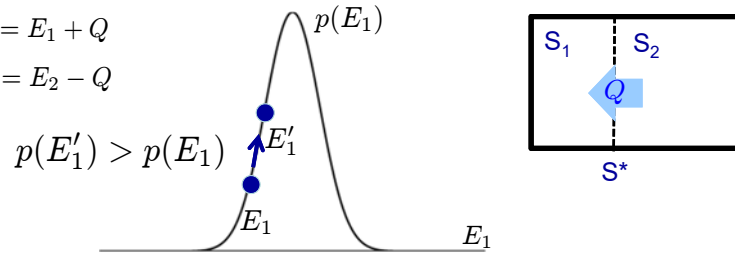
➔  $\Delta S_t = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) Q_{2 \rightarrow 1} > 0 \quad Q_{2 \rightarrow 1} > 0 \iff T_2 > T_1$

$$k \ln p(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E^* - E_1) - k \ln W^*(E^*)$$

Évolution vers l'équilibre = évolution vers un macroétat plus probable

$$E_1 \rightarrow E'_1 = E_1 + Q$$

$$E_2 \rightarrow E'_2 = E_2 - Q$$



$$k \ln p(E'_1) = k \ln p(E_1) + \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} \right) Q + \dots > k \ln p(E_1)$$

$$\rightarrow \Delta S_t = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) Q_{2 \rightarrow 1} > 0 \quad Q_{2 \rightarrow 1} > 0 \iff T_2 > T_1$$

- Le système évolue vers le macroétat le plus probable
- Augmentation de l'entropie
- Transfert de chaleur du système de haute T vers le système de basse T

Évolution vers l'équilibre = évolution vers un macroétat plus probable

$$\Delta S_t = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) Q_{2 \rightarrow 1} > 0 \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad \text{ou} \quad \beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E}$$

$$\text{On définira aussi } \beta = \frac{1}{kT} \quad (\beta_1 - \beta_2) Q_{2 \rightarrow 1} > 0$$

transfert de chaleur du système de petit 1/T vers le système de grand 1/T

Remarque : a priori rien n'interdit à T d'être négatif !

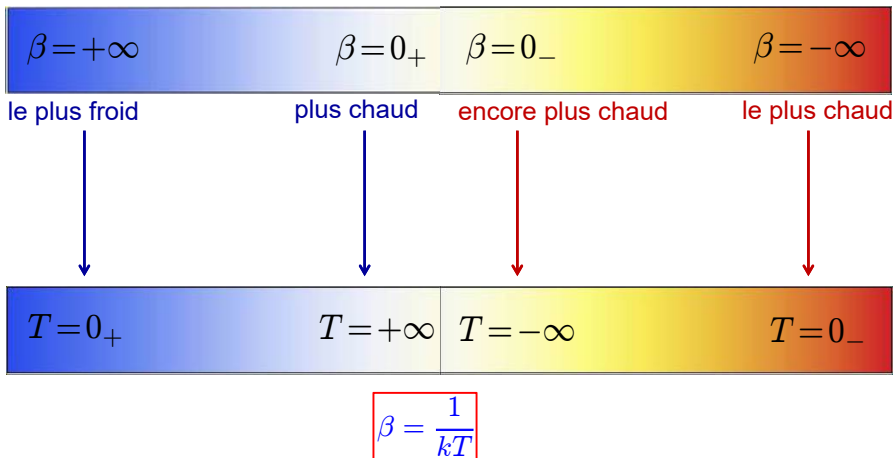
Le concept de température négative a un sens

Il faut pour cela que l'entropie décroisse quand l'énergie augmente

→ spectre borné (pas d'énergie cinétique) = situation exotique (voir PC)

Un système de température négative est plus chaud que tout système de température positive !

Un système de petit  $\beta$  est plus chaud qu'un système de grand  $\beta$



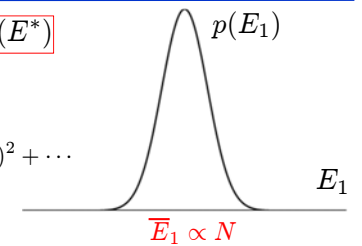
$$\Delta S_t = (\beta_1 - \beta_2) Q_{2 \rightarrow 1} > 0 \quad \beta_1 > \beta_2 \iff Q_{2 \rightarrow 1} > 0$$

Largeur de la distribution, fluctuations

$$k \ln p(E_1) = S_1(E_1) + S_2(E^* - E_1) - k \ln W^*(E^*)$$

Au voisinage du maximum,

$$k \ln p(E_1) = k \ln p(\bar{E}_1) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_1^2} \right) (E_1 - \bar{E}_1)^2 + \dots$$



$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial (1/T)}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{CT^2}$$

En réexponentiant,

$$p(E_1) = p(\bar{E}_1) e^{-\frac{(E_1 - \bar{E}_1)^2}{2\sigma^2}}$$

Capacité thermique\*

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}$$

$$\sigma^2 = \frac{kT^2}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}}$$

\*ou capacité calorifique ou chaleur spécifique

## Largeur de la distribution, fluctuations

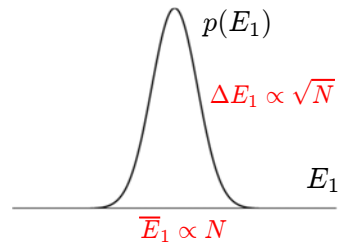
$$p(E_1) = p(\bar{E}_1) e^{-\frac{(E_1 - \bar{E}_1)^2}{2\sigma^2}}$$

$$\sigma^2 = \frac{kT^2}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}}$$

$E, C \propto N$  variables extensives

⇒  $\sigma^2 \propto N$

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$



Capacité thermique\*

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}$$

À la limite thermodynamique, fluctuations relatives très faibles autour de l'équilibre  
 $N \rightarrow \infty$

21

## Où en est-on ?

- L'étude du contact thermique entre deux sous-systèmes nous a permis de préciser la notion de température

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

- Les fluctuations autour de l'équilibre sont faibles à la limite thermodynamique

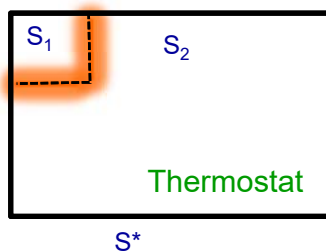
- Évolution vers l'équilibre → augmentation de l'entropie

$$\Delta S_t = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) Q_{2 \rightarrow 1} > 0$$

- À l'équilibre,  $S_t = S_1 + S_2$  est maximale  
 $T_1 = T_2$

- Que se passe-t-il si un sous-système est beaucoup plus grand que l'autre ?

## Le contact thermique avec un thermostat



La température est fixée

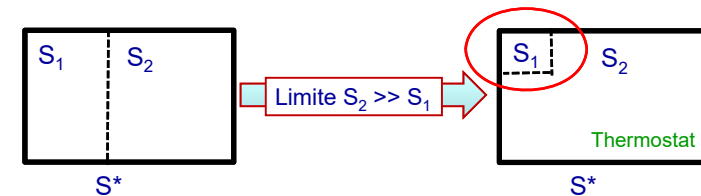
23

## Le contact thermique avec un « thermostat »

1+2 isolé

Un **thermostat** est un dispositif permettant de maintenir un système à une **température fixée**.

Grand système tel que les échanges d'énergie affectent le petit système sans affecter le grand.



À l'équilibre  $T_1 = T_2$

C'est le grand système, le thermostat, qui impose sa température.

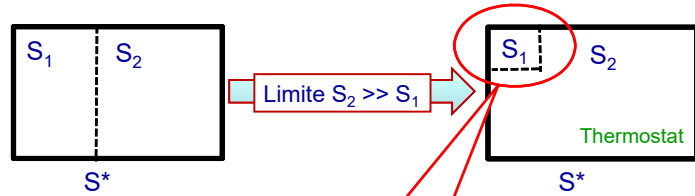
24

## Le contact thermique avec un « thermostat »

1+2 isolé

Un **thermostat** est un dispositif permettant de maintenir un système à une **température fixée**.

Grand système tel que les échanges d'énergie affectent le petit système sans affecter le grand.



On va s'intéresser maintenant, non plus à un système isolé, mais à un système dont la température est fixée.

$$\{p_m\} ?$$

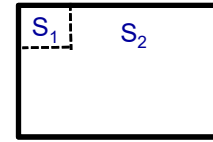
Concept très important car c'est la situation physique la plus courante...

25

## Le contact thermique avec un « thermostat »

1+2 isolé

$$E^* = E_1 + E_2$$



$$N_1 \ll N_2$$

Les échanges d'énergie affectent  $S_1$  sans affecter  $S_2$

$$p_m(E_1) ?$$

1) Probabilité que  $S_1$  se trouve dans un microétat  $|m\rangle$  donné d'énergie  $E_1$

$$p_m(E_1) = \frac{W_2(E^* - E_1)}{\sum_{E'_1} W_1(E'_1) W_2(E^* - E'_1)}$$

$S_1$  est le petit système

$$E_1 \ll E^*$$

$$k \ln W_2(E^* - E_1) = k \ln W_2(E^*) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} E_1 + \dots$$

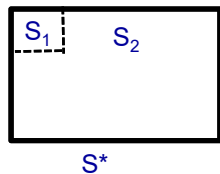
$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = k\beta$$

$$\rightarrow W_2(E^* - E_1) = W_2(E^*) e^{-\beta_2 E_1}$$

cf. poly, remarque p. 29

$\beta_2$  Température du grand système (thermostat)

## Le contact thermique avec un « thermostat » Ensemble canonique



$$N_1 \ll N_2$$

Les échanges d'énergie affectent  $S_1$  sans affecter  $S_2$

$$p_m(E_1) ?$$

1) Probabilité que  $S_1$  se trouve dans un microétat  $|m\rangle$  donné d'énergie  $E_1$

$$p_m(E_1) = \frac{e^{-\beta_2 E_1}}{\sum_{E'_1} W_1(E'_1) e^{-\beta_2 E'_1}}$$

Température imposée par le grand système

$$\text{Distribution de Boltzmann } p_m(E_1) = \frac{e^{-\beta_2 E_1}}{Z(\beta_2)}$$

Normalisation :  $Z$  « fonction de partition canonique »

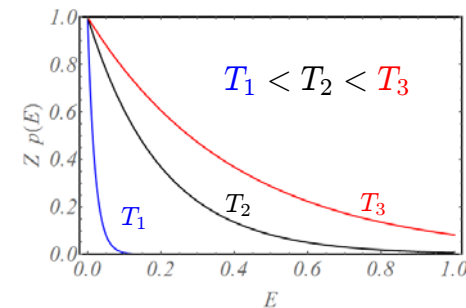
Remarque : la seule caractéristique du grand système (thermostat) est sa température

27

## Le contact thermique avec un « thermostat » Ensemble canonique



$$\text{Distribution de Boltzmann } p_m(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$$



28



Distribution de Boltzmann  $p_m(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$

Normalisation :  $Z$  « fonction de partition canonique »

$$Z(\beta) = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_E W(E) e^{-\beta E}$$

microétats
énergies

La fonction de partition canonique contient toutes les informations sur le système S

Exemple : énergie moyenne

$$\langle E \rangle = \sum_m p_m E_m = \sum_m E_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

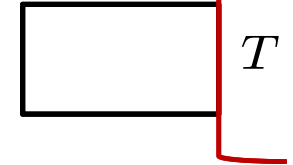
Microcanonique



Système isolé

Énergie fixée

Canonique



Système en contact avec un thermostat

Température fixée

Les informations physiques sont contenues dans la fonction :

$$W(E)$$

$$Z(\beta)$$

Par exemple :

$$\beta = \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E}$$

Énergie moyenne

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

Système isolé      E fixée       $p_m = \frac{1}{W(E)}$   
 distribution microcanonique

Système à température T fixée       $p_m = \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)}$   
 distribution canonique

## La distribution de Boltzmann

$$p_m = \frac{e^{-\beta E}}{Z(\beta)}$$

deux exemples simples



## Une application simple du poids de Boltzmann : la loi barométrique

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z}$$

Atmosphère isotherme, une particule

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz \quad \text{(Maxwell)}$$

$$p(z, \vec{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} e^{-\beta mgz}$$

En intégrant sur les impulsions, et  $\int_0^\infty p(z) dz = 1$

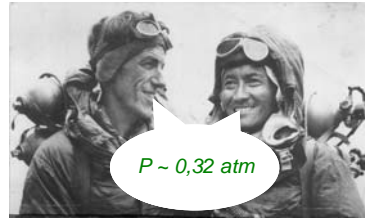
$$\Rightarrow p(z) = \frac{1}{\xi} e^{-z/\xi} \quad \xi = \frac{kT}{mg}$$

Longueur caractéristique

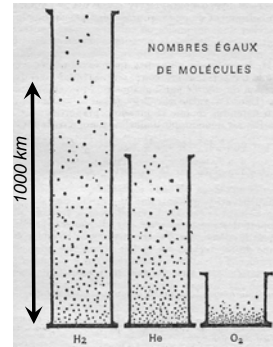
$$T \simeq 300 \text{ K} \quad O_2 : \xi \simeq 8000 \text{ m}$$

$$H_2 : \xi \simeq 130 \text{ km}$$

Mesurer la masse des atomes ! ← Jean Perrin



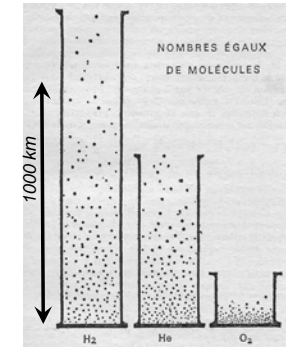
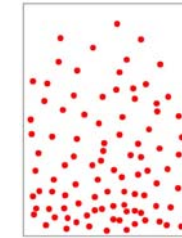
Everest 1953 : Hillary et Tensing



## L'expérience de Jean Perrin

Choisir des particules beaucoup plus lourdes : suspension colloïdale dans l'eau

« atmosphère en miniature, à molécules visibles »



Mesurer la masse des atomes ! ← Jean Perrin

## L'expérience de Jean Perrin

Choisir des particules beaucoup plus lourdes : suspension colloïdale dans l'eau

Billes sphériques  $r \simeq 0,2 \mu\text{m}$

Différence de densité  $\delta\rho \simeq 200 \text{ kg/m}^3$

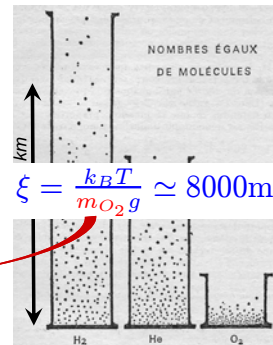
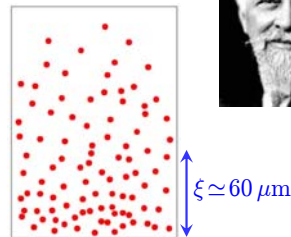
Particules de masse effective  $M = v \times \delta\rho$   
 $\sim 10^8$  fois plus lourdes que les molécules de gaz

$$\xi = \frac{k_B T}{Mg} \simeq 60 \mu\text{m}$$

→ Mesure de la constante de Boltzmann  $k_B$

→ Mesure du nombre d'Avogadro  $N_A = R/k_B$

→ Mesure de la masse des atomes !



Jean Perrin

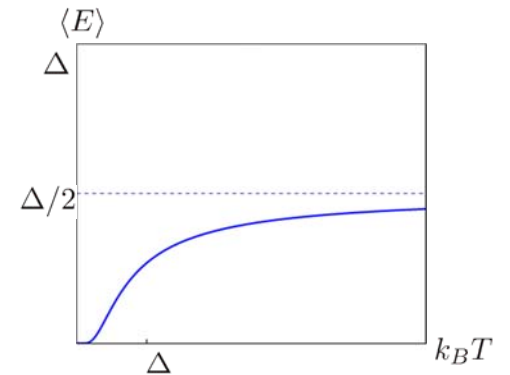
## Système à 2 niveaux

Énergie moyenne  $\langle E(T) \rangle$  ?

$$p_0 = \frac{1}{1 + e^{-\beta\Delta}}$$

$$p_1 = \frac{e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}}$$

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i \epsilon_i = \frac{\Delta e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}}$$



Fonction de partition canonique

$$Z(\beta) = 1 + e^{-\beta\Delta}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

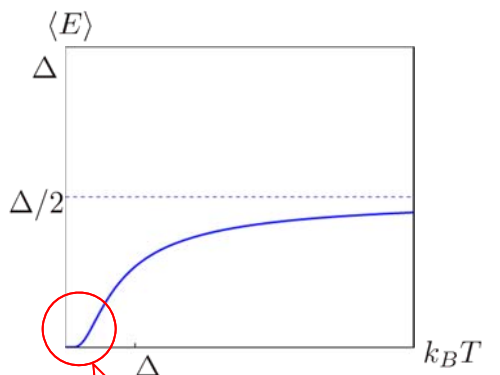
## Système à 2 niveaux

Énergie moyenne  $\langle E(T) \rangle$  ?

$$p_0 = \frac{1}{1 + e^{-\beta\Delta}}$$

$$p_1 = \frac{e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}}$$

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i \epsilon_i = \frac{\Delta e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}}$$



$$\sim \Delta e^{-\Delta/kT}$$

Comportement basse température  $kT \ll \Delta$   
exponentiellement activé,  
caractéristique des systèmes « gappés »

## Le formalisme canonique

38

## Où en est-on ? Comment obtenir une équation d'état ?

Microcanonique

$$W(E)$$

$$p_m = \frac{1}{W(E)}$$

$$S(E) = k \ln W(E)$$

Équation d'état entre énergie et température

$$\beta = \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E}$$

Canonique

$$Z(\beta)$$

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z(\beta)}$$

$$S(\beta) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Nouvelle quantité, l'énergie libre

$$F = -kT \ln Z(\beta)$$

Relation entre  $F$ ,  $\langle E \rangle$  et  $S$  ?

39

## Entropie associée à la distribution de Boltzmann

Ensemble canonique

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z(\beta)}$$

Expression générale de l'entropie

$$S(\beta) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

Quelle est l'entropie associée à cette distribution ?

$$S(\beta) = -k \sum_m p_m (-\ln Z - \beta E_m) = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Énergie interne

$$F = -kT \ln Z(\beta)$$

Énergie libre

$$\sum_m p_m = 1$$

$$\sum_m p_m E_m = \langle E \rangle$$

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

Relation thermodynamique importante  
cf. amphi 3

40

## Entropie associée à la distribution de Boltzmann

Ensemble canonique

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z(\beta)}$$

Expression générale de l'entropie

$$S(\beta) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

Quelle est l'entropie associée à cette distribution ?

$$S(\beta) = -k \sum_m p_m (-\ln Z - \beta E_m) = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{\beta} \ln Z \right) = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

Énergie interne

$$F = -kT \ln Z(\beta)$$

Énergie libre

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

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

41

## Où en est-on ? Comment obtenir une équation d'état ?

Microcanonique

$$W(E)$$

$$p_m = \frac{1}{W(E)}$$

$$S(E) = k \ln W(E)$$

Équation d'état entre énergie et température

$$\beta = \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E}$$

$$F = -kT \ln Z(\beta)$$

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}$$

Canonique

$$Z(\beta)$$

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z(\beta)}$$

$$S(\beta) = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

42

## Découplage (factorisation) de la fonction de partition

Pour un ensemble de  $N$  sous-systèmes indépendants, un microétat est la donnée des microétats des  $N$  sous-systèmes, et l'énergie est la somme de termes indépendants

$$m = (m_1, m_2, \dots, m_N) \quad E_m = \epsilon_{m_1} + \epsilon_{m_2} + \dots + \epsilon_{m_N}$$

$$Z(\beta) = \sum_{(m_1, m_2, \dots, m_N)} e^{-\beta(\epsilon_{m_1} + \epsilon_{m_2} + \dots + \epsilon_{m_N})}$$

$$Z(\beta) = \sum_{m_1} e^{-\beta \epsilon_{m_1}} \sum_{m_2} e^{-\beta \epsilon_{m_2}} \dots \sum_{m_N} e^{-\beta \epsilon_{m_N}}$$

$$Z(\beta) = z_1(\beta) z_2(\beta) \dots z_N(\beta) \quad \rightarrow \text{énergie et entropie sont extensives}$$

Et pour des sous-systèmes identiques :

$$Z(\beta) = z(\beta)^N \quad \Rightarrow \langle E \rangle = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

Exemple PC :  $N$  spins identiques

## Largeur de la distribution, fluctuations

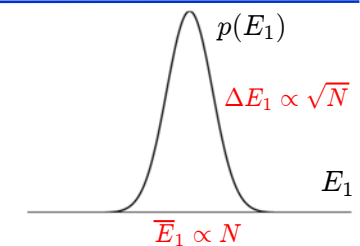
On a vu que si deux sous-systèmes sont en contact, la distribution de l'énergie du système (1)

$$p(E_1) = p(\bar{E}_1) e^{-\frac{(E_1 - \bar{E}_1)^2}{2\sigma^2}}$$

$$\sigma^2 = \frac{kT^2}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}}$$

Si (2) est un thermostat, alors  $C_2 \rightarrow \infty$

$$\sigma^2 = kT^2 C_1 \propto N$$



Capacité thermique\*

$$C = \frac{\partial E}{\partial T}$$

\*ou capacité calorifique ou chaleur spécifique

Les fluctuations relatives d'énergie sont donc d'ordre  $1/\sqrt{N}$  où  $N$  est la taille du « petit » système

44

## Fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique

$$\sigma^2 = \langle \Delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

Énergie moyenne  $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_m p_m E_m^2 = \frac{1}{Z} \sum_m E_m^2 e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

Variance  $\sigma^2 = \frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$

Capacité thermique  $C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$

$$\sigma^2 = kT^2 C$$

$$Z(\beta) = \sum_m e^{-\beta E_m}$$

$$p_m = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m}$$

Les transparents précédés de  proposent des calculs intermédiaires simples ou des rappels qui ne sont pas développés en cours.

45

## Deux formalismes différents

microcanonique

énergie fixée

canonique

température fixée

La physique du problème est contenue dans :

$$W(E)$$

$$Z(\beta) = \sum_E W(E) e^{-\beta E}$$

$$Z(\beta) = \sum_m e^{-\beta E_m}$$

$$\beta = \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E}$$

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

Énergie moyenne

46

## Équivalence entre ensembles, dans la limite thermodynamique

Fonction de partition canonique

$$Z(\beta) = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_E W(E) e^{-\beta E}$$

□ Pour un grand système, la fonction  $W(E) e^{-\beta E}$  est très piquée autour de la valeur la plus probable  $\bar{E}$  qui est telle que

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} W(E) e^{-\beta E} \right|_{\bar{E}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \beta = \left. \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} \quad \text{Relation microcanonique}$$

□ Comme cette fonction est très piquée, on a la relation approchée

$$Z(\beta) \simeq \alpha W(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}}$$

$$\Rightarrow \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} = \bar{E} \quad \text{Relation canonique}$$

Pour un grand système, énergie moyenne = énergie la plus probable

47

## Équivalence entre ensembles, dans la limite thermodynamique

Dans la limite de grand systèmes, les deux formalismes, microcanonique et canonique sont équivalents.

□ Dans l'approche microcanonique, toutes les informations sur le système sont contenues dans la fonction

$$W(E) = \# \text{ états accessibles}$$

□ Dans l'approche canonique, toutes les informations sur le système sont contenues dans la fonction

$$Z(\beta) = \sum_m e^{-\beta E_m}$$

□ Ces quantités sont reliées par

$$Z(\beta) = \sum_E W(E) e^{-\beta E}$$

→ Quel formalisme utiliser ?

48

## Avantages du formalisme canonique

Physiquement, on s'intéresse le plus souvent à des systèmes physiques dont la température est fixée.

L'approche microcanonique nous a servi comme point de départ en utilisant l'équiprobabilité des états pour un système isolé.

Mais elle implique des calculs combinatoires en général compliqués.

Avantage de l'approche canonique : le découplage de la fonction de partition.

Il est plus facile de calculer directement  $Z(\beta)$  que  $W(E)$

$$Z(\beta) = \sum_E W(E) e^{-\beta E} = \sum_m e^{-\beta E_m}$$

(Même si on peut reconstruire l'un à partir de l'autre) 49

Exemples simples qui peuvent se traiter en microcanonique ou en canonique

Systèmes à deux niveaux ✓

Oscillateur harmonique quantique → *amphi 3*

Gaz parfait classique → *poly. p. 78*

50

 Retour sur les systèmes à deux niveaux  $N$  sous-systèmes —  $\Delta$

microcanonique  $E = N_E \Delta$  — 0

On fixe l'énergie totale  $E$ , donc le nombre  $N_E$  de sous-systèmes dans l'état excité

Nombre de façons de choisir les  $N_E$  systèmes excités :  $W(E) = \frac{N!}{N_E!(N - N_E)!}$

$\ln W(E) = N \ln N - N_E \ln N_E - (N - N_E) \ln(N - N_E)$

$$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E} = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \ln W}{\partial N_E} = \ln \frac{N - N_E}{N_E} \implies N_E = \frac{N}{1 + e^{\beta \Delta}}$$

canonique

Factorisation de  $Z = z^N$

Stirling

$$\ln N! \sim N \ln N - N + \dots$$

$$Z(\beta) = (1 + e^{-\beta \Delta})^N \implies \langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \frac{\Delta}{1 + e^{\beta \Delta}}$$

51

## Le théorème d'équipartition de l'énergie

52

## Théorème d'équipartition de l'énergie

∃ Nombreux exemples où l'énergie est une fonction quadratique d'une variable de position, d'impulsion, etc.

Particule libre  $E = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m}$

Oscillateur harmonique  $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

Quelle est la valeur moyenne de cette énergie à température T ?

Formalisme canonique

53

## Théorème d'équipartition de l'énergie

$$Z = \sum_m e^{-\beta E_m}$$

Ex : Oscillateur harmonique classique

$$E(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$Z(\beta) = \frac{1}{h} \int dx dp e^{-\beta E(x, p)}$$

cf. amphi 1, p. 35

Découplage impulsion - position

$$Z(\beta) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{\beta}{2}m\omega^2 x^2}$$

$$Z(\beta) = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} = \frac{Cte}{\beta}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2}$$

ne dépend ni de m ni de  $\omega$  !

**Théorème d'équipartition** : Chaque degré de liberté quadratique dans l'énergie donne une contribution

$$\frac{1}{2}k_B T$$

à l'énergie moyenne

## Théorème d'équipartition de l'énergie : gaz monoatomique

Application à un gaz monoatomique



Translation

3 degrés de liberté par atome

$$E = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m} \implies \langle E \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

Pour N atomes, la fonction de partition se factorise

$$\langle E_{tot} \rangle = N \langle E \rangle \implies \text{Capacité thermique } C = \frac{\partial \langle E_{tot} \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B$$

Pour une mole  $C = \frac{3}{2}R$

$$R = N_A k_B = 8,314... \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Constante des gaz parfaits

55

## Théorème d'équipartition de l'énergie : gaz diatomique

Application à un gaz de molécules diatomiques

Si degrés de liberté non couplés, la fonction de partition se factorise

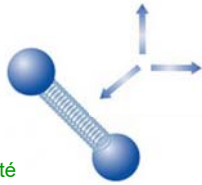
L'énergie moyenne totale est donc la somme des contributions des différents degrés de liberté



56

## Théorème d'équipartition de l'énergie : gaz diatomique

### Application à un gaz de molécules diatomiques



Translation  
3 degrés de liberté

$$E = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m} \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$



Vibration  
2 degrés de liberté

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad \langle E \rangle = k_B T$$



Rotation  
2 degrés de liberté

$$E = \frac{1}{2J} (p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}) \quad \langle E \rangle = k_B T$$

$$\langle E_{tot} \rangle = \frac{7}{2} k_B T$$

57

La solution : la semaine prochaine...

59

## Théorème d'équipartition de l'énergie : gaz diatomique

- Selon le théorème d'équipartition, la capacité thermique molaire d'un gaz diatomique est  $7/2 R$
- Or, à température ambiante, on mesure en général  $5/2 R$
- Les molécules de plus en plus complexes devraient avoir des capacités thermiques élevées, car elles ont de plus en plus de degrés de liberté internes.
- Ce n'est pas le cas !

Tout se passe comme si certains degrés de liberté ne contribuaient pas !

Un des plus gros problèmes de la physique classique de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle !

58



## Résumé

À la limite thermodynamique, les approches microcanonique et canonique sont équivalentes

Pour un système à température T fixée, toute l'information est contenue dans la fonction de partition canonique :

$$Z(\beta) = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_E W(E) e^{-\beta E}$$

La probabilité d'un microétat m est donnée par la distribution de Boltzmann

$$\text{Distribution de Boltzmann} \quad p_m(E) = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z}$$

$$\text{Énergie moyenne} \quad \langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

**Théorème d'équipartition** : Chaque degré de liberté quadratique dans l'énergie donne une contribution  $\frac{1}{2} k_B T$  à l'énergie moyenne

60



## Quelques relations importantes

---

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

$$F = -kT \ln Z$$

$$F = U - TS$$

$$U \equiv \langle E \rangle$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$