



Amphi 3

La « boîte à outils » de l'ensemble canonique

Le modèle d'Einstein

La thermodynamique retrouvée

Gilles Montambaux

6 avril 2020

Où en est-on ?

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

Microcanonique

Énergie fixée E

Canonique

Température fixée T

Probabilité d'être dans un microétat donné

$$p_m = \frac{1}{W(E)} \qquad p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z(\beta)}$$

Nombre de configurations

$$W(E)$$

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

Fonction de partition canonique

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

Équation d'état

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

Où en est-on ?

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

Microcanonique

Énergie fixée E

Canonique

Température fixée T

Probabilité d'être dans un microétat donné

$$p_m = \frac{1}{W(E)} \qquad p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z(\beta)}$$

$$S = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

Entropie

$$S(E) = k \ln W(E) \qquad S(T) = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

Énergie libre

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

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

Avantages du formalisme canonique

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

Le calcul de $W(E)$ implique des calculs combinatoires en général compliqués

Découplage de la fonction de partition $Z(\beta)$ pour un ensemble de N sous-systèmes indépendants

Il est donc 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)

$E = N_E \Delta$ 0


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

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

$$W(E) = W(N_E) = \frac{N!}{N_E!(N - N_E)!}$$

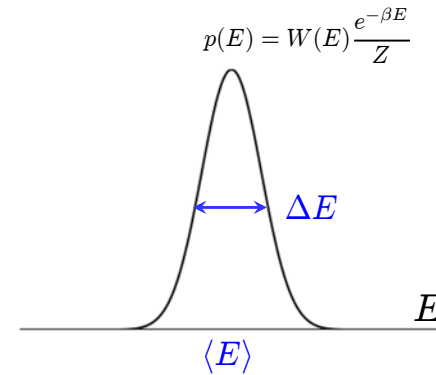
On vérifie que :

$$Z(\beta) = (1 + e^{-\beta \Delta})^N = \sum_{N_E} \frac{N!}{N_E!(N - N_E)!} e^{-\beta N_E \Delta}$$

Les transparents précédés de  proposent des calculs intermédiaires simples, des petits suppléments ou des rappels qui ne sont pas développés en cours. 5

Fluctuations dans l'ensemble canonique

La température est fixée, mais l'énergie fluctue



est une gaussienne si $N \gg 1$

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

Expressions de $\langle E \rangle$ et ΔE à l'aide de la fonction de partition

6

Fluctuations dans l'ensemble canonique

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

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

Énergie moyenne

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

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

Multiplier par l'énergie = dériver par rapport à β

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

Variance

$$\sigma^2 = (\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z}\right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

Capacité thermique

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

sont proportionnelles

7

Relation fluctuations - réponse

Énergie moyenne

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

Fluctuations de l'énergie

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

Capacité thermique

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

cf. amphi 2, p. 44, 45

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} (\Delta E)^2$$

Réponse à une perturbation

Fluctuations spontanées

Résultat très général

 Autre exemple

$$\chi = \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} = \frac{1}{kT} (\Delta M)^2$$

poly, p. 43,44

8

Relation fluctuations - réponse

Énergie moyenne

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

Fluctuations de l'énergie

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

Capacité thermique

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

Ces quantités sont extensives, c'est-à-dire proportionnelles au nombre de particules N

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

À la limite thermodynamique (grand nombre de particules), les fluctuations relatives autour de l'énergie moyenne sont négligeables.

cf. amphi 2, p. 44,45

9

Equivalence microcanonique - canonique

Dans la limite de grands systèmes, l'énergie ne fluctue (presque) pas



L'approche **canonique** où on fixe la température et où on calcule l'énergie $\langle E \rangle(T)$ est **équivalente** à l'approche **microcanonique** où on fixe l'énergie E et on obtient la relation $T(E)$.

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

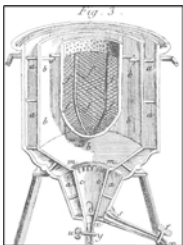
❑ Le calcul de $W(E)$ est un calcul de combinatoire compliqué à cause de la contrainte E fixée.

❑ Cette contrainte disparaît dans l'approche canonique.

10

Les impasses de la physique classique

Capacités thermiques* des solides et des gaz



Lavoisier

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$



*appelée aussi capacité calorifique ou chaleur spécifique

11

Rappel : le théorème d'équipartition de l'énergie

(amphi. 2)

Chaque degré de liberté quadratique dans l'énergie

donne une contribution $\frac{1}{2}k_B T$ à l'énergie moyenne

❑ Un **oscillateur harmonique** en équilibre à la température T a une énergie moyenne

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

❑ Une **particule libre** en équilibre à la température T a une énergie moyenne

$$\left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

cf. amphi 2, p. 53, 54

12

Capacité thermique des solides et des gaz (= chaleur spécifique)

Solides : la loi de Dulong et Petit

« Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur », 1819

$$C_{\text{molaire}} \simeq 3R \simeq 25 \text{ J/K}$$

(S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Te, Pt, Au, Pb, Bi,...)



Pierre Louis Dulong
Professeur à l'X 1820-1829
Directeur des études 1830-1838



Alexis Thérèse Petit
Professeur à l'X 1815-1819

Gaz monoatomiques

$$C_{\text{molaire}} \simeq \frac{3}{2}R$$

Gaz diatomiques

$$C_{\text{molaire}} \simeq \frac{5}{2}R$$

à température ambiante

Explication dans le cadre de la physique statistique classique (Maxwell-Boltzmann)

→ translation et vibration des atomes et théorème d'équipartition de l'énergie

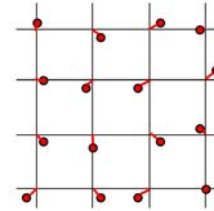
13

Capacité thermique des solides

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

Solides : la loi de Dulong et Petit

$$C_{\text{molaire}} \simeq 3R$$



Explication statistique classique (Maxwell-Boltzmann)

Les N atomes oscillent autour de leur position d'équilibre selon trois directions

→ 3N oscillateurs harmoniques

Théorème d'équipartition de l'énergie :

L'énergie moyenne de chaque oscillateur est $\langle E \rangle = kT$

→ Énergie moyenne totale $U = 3NkT$

$$\text{Pour une mole } C_{\text{molaire}} = 3N_A k = 3R$$

On observait quelques déviations, en abaissant la température

Et dans le diamant à température ambiante $C_{\text{molaire}} \ll 3R$

Pourquoi ?

14

Capacité thermique des gaz

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

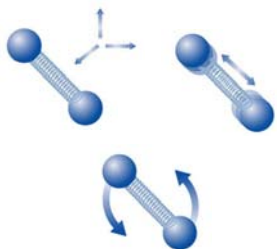
Gaz monoatomiques

$$C_{\text{molaire}} \simeq \frac{3}{2}R$$



Théorème d'équipartition

Une molécule diatomique a 7 degrés de liberté



Gaz diatomiques

$$C_{\text{molaire}} \simeq \frac{5}{2}R$$



problème !

- 3 degrés de liberté de translation
- 2 degrés de liberté de rotation
- 2 degrés de liberté de vibration

→ énergie moyenne attendue $\langle E \rangle_{\text{molaire}} \simeq \frac{7}{2}RT$

équipartition de l'énergie

Lord Kelvin, 27 avril 1900, fait le point sur l'état de la physique :

« deux nuages obscurcissent nos connaissances sur la lumière et la chaleur »

I. *Nineteenth Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light* *. By The Right. Hon. Lord KELVIN, G.C.V.O., D.C.L., LL.D., F.R.S., M.R.I. †.

expérience de Michelson

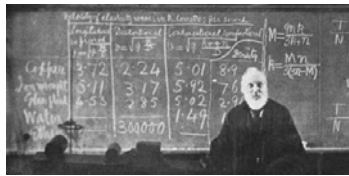
§ 1. THE beauty and clearness of the dynamical theory, which asserts heat and light to be modes of motion, is at present obscured by two clouds. I. The first came into existence with the undulatory theory of light, and was dealt with by Fresnel and Dr. Thomas Young; it involved the question, How could the earth move through an elastic solid, such as essentially is the luminiferous ether? II. The second is the Maxwell-Boltzmann doctrine regarding the partition of energy.

capacité thermique des gaz diatomiques: incohérence avec equipartition de l'énergie

There is, in fact, no possibility of reconciling the Boltzmann-Maxwell doctrine with the truth regarding the specific heats of gases.

Capacité thermique de gaz polyatomiques

	Gas.	Values of R/C_v		Th. équiartition
		According to the B.-M. doctrine.	By Observation.	
$n=2$	Air	$\frac{7}{2} = \cdot 2857$	$\cdot 406$	$C_v = \frac{7}{2}R$
	H ₂	" "	$\cdot 40$	
	O ₂	" "	$\cdot 41$	
	Cl ₂	" "	$\cdot 32$	
	CO	" "	$\cdot 39$	
$n=3$	NO	" "	$\cdot 39$	$C_v = 6R$
	CO ₂	$\frac{1}{2} = \cdot 1667$	$\cdot 30$	
	N ₂ O	" "	$\cdot 331$	
$n=4$	NH ₃	$\frac{1}{2} = \cdot 1111$	$\cdot 311$	$C_v = 9R$



William Thomson, Lord Kelvin

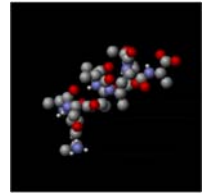
$$C_{\text{exp.}} < C_{\text{théor.}}$$

17

Nombre de degrés de liberté d'une molécule polyatomique

Gaz de molécules de n atomes

$6n$ degrés de liberté $3n$ impulsions
 $3n$ positions



Nombre de degrés de liberté « quadratiques » dans l'énergie

$$= 6n$$

- 3 (position du centre de masse)

- 3 (orientation de la molécule) (2 si molécule linéaire)

$$= 6n - 6$$

$$= 6n - 5 \text{ si molécule linéaire}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} kT \quad \text{par degré de liberté quadratique}$$

$$\rightarrow C_v = (3n - 3)R$$

$$\rightarrow C_v = (3n - 5/2)R \quad \text{si molécule linéaire}$$

18

Capacité thermique de gaz polyatomiques

	Gas.	Values of R/C_v		Th. équiartition
		According to the B.-M. doctrine.	By Observation.	
$n=2$	Air	$\frac{7}{2} = \cdot 2857$	$\cdot 406$	$C_v = \frac{7}{2}R$
	H ₂	" "	$\cdot 40$	
	O ₂	" "	$\cdot 41$	
	Cl ₂	" "	$\cdot 32$	
	CO	" "	$\cdot 39$	
$n=3$	NO	" "	$\cdot 39$	$C_v = 6R$
	CO ₂	$\frac{1}{2} = \cdot 1667$	$\cdot 30$	
	N ₂ O	" "	$\cdot 331$	
$n=4$	NH ₃	$\frac{1}{2} = \cdot 1111$	$\cdot 311$	$C_v = 9R$

$$C_v = (3n - 3)R$$

$$C_{\text{exp.}} < C_{\text{théor.}}$$

$$C_v = (3n - 5/2)R \quad \text{si molécule linéaire}$$

19

La solution : Le modèle d'Einstein

Quantification de l'oscillateur harmonique

Thermodynamique de l'oscillateur harmonique

Die Plancksche theorie der Strahlung and die theorie der spezifischen Wärme,

Théorie du rayonnement de Planck et la théorie des capacités thermiques (1907)

20

L'oscillateur harmonique unidimensionnel : traitement classique (rappel amphi. 2)

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$$

Rappel : fonction de partition $z(\beta) = \frac{1}{h} \int dx dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}}$

2 intégrales gaussiennes, cf. amphi 2, p. 54 $z(\beta) = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$

$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta}$ $\langle \epsilon \rangle = kT$

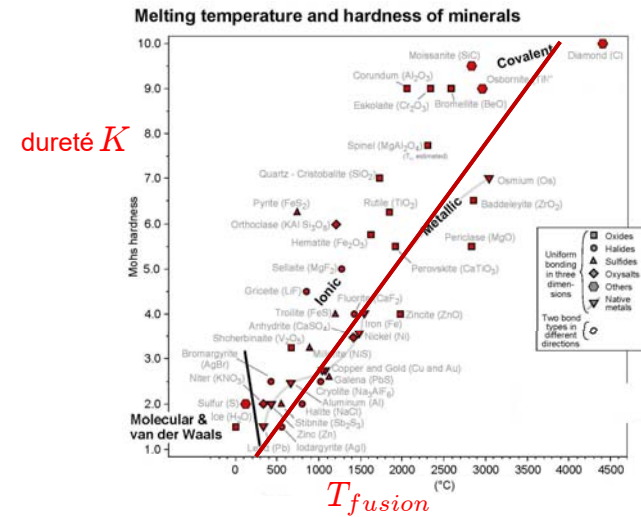
- L'énergie moyenne ne dépend pas des caractéristiques de l'oscillateur, ni de \hbar
- Fusion : critère de Lindemann : un cristal fond si l'amplitude des vibrations atomiques est une fraction de la distance interatomique a

Déplacement quadratique moyen des atomes $\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \langle \frac{1}{2}Kx^2 \rangle = \frac{1}{2}kT \rightarrow \langle x^2 \rangle = \frac{kT}{K}$

Fusion si $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \simeq 0.25a$

→ La température de fusion d'un solide est proportionnelle à sa dureté $T_{fusion} \propto K$

L'oscillateur harmonique unidimensionnel : traitement classique (rappel amphi. 2)

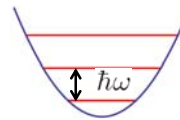


dureté K

$T_{fusion} \propto K$

L'oscillateur harmonique unidimensionnel : traitement quantique

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$$



L'énergie de l'oscillateur harmonique est quantifiée $\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$

Fonction de partition $z = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}$

→ $z(\beta) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \xrightarrow[\text{Limite classique}]{kT \gg \hbar\omega} z(\beta) = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$ cf. p. 21

$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \rightarrow \langle \epsilon \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) = \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$

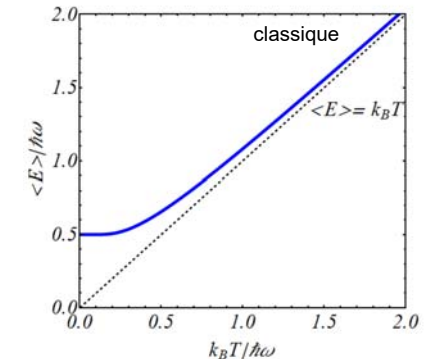
L'oscillateur harmonique unidimensionnel : traitement quantique

Énergie moyenne

$\langle \epsilon \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right)$

Énergie caractéristique $\hbar\omega$

Température caractéristique $T_E = \frac{\hbar\omega}{k}$
« Température d'Einstein »



$T \gg T_E : \langle \epsilon \rangle \rightarrow kT$ (équipartition)

$T \ll T_E : \langle \epsilon \rangle \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}$ (fondamental)

Fonction universelle

$\frac{\langle \epsilon \rangle}{\hbar\omega} = F\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right) = F\left(\frac{T}{T_E}\right)$

L'oscillateur harmonique unidimensionnel : traitement quantique

Énergie moyenne

$$\langle \epsilon \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right)$$

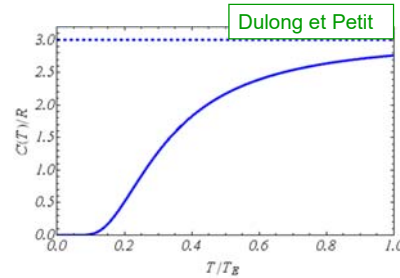
$$R = N_A k_B$$

Pour une mole

$$U = 3N_A \langle \epsilon \rangle = 3N_A \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right)$$

Capacité thermique

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

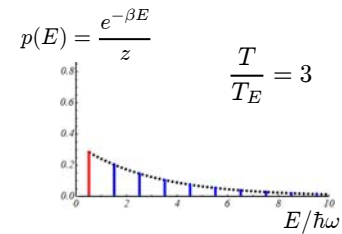


Fonction universelle

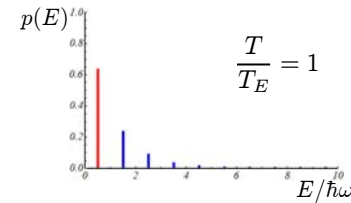
$$R = N_A k_B = 8.314... \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$kT_E = \hbar\omega$$

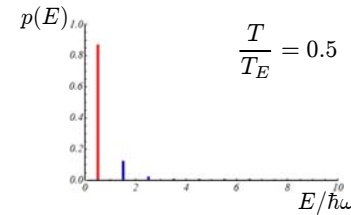
25



$T \gg T_E$
oscillateur classique
équipartition
 $\langle E \rangle = kT$



$T \ll T_E$
l'oscillateur est dans son état fondamental,
il ne contribue pas à la capacité thermique
 $\langle E \rangle \rightarrow 0$



« gel des degrés de liberté de vibration »

Le modèle d'Einstein explique la déviation à la loi de Dulong et Petit à basse température

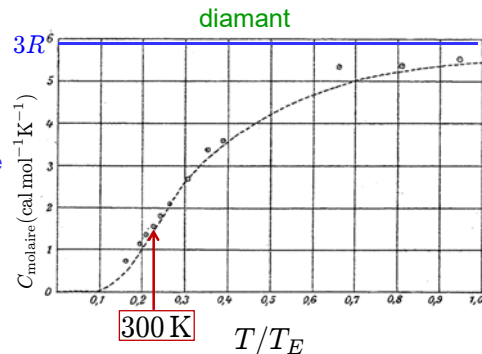
La capacité thermique tend vers 0 lorsque $T \rightarrow 0\text{K}$, en accord avec le 3^{ème} principe (Nernst).

Diamant, léger et très dur

L'énergie caractéristique est grande

$$kT_E = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{K}{m}}$$

$$T_E \simeq 1310\text{K}$$



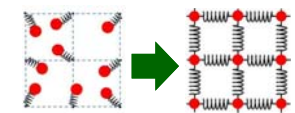
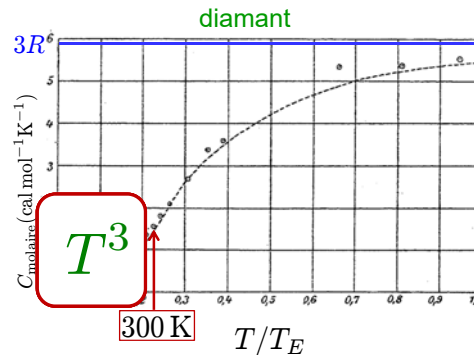
Déviations importantes par rapport à la loi de Dulong et Petit, même à T ambiante

L'énergie caractéristique $kT_E = \hbar\omega$ sépare les comportements classique et quantique

Une notion très importante, le gel des degrés de liberté

27

Limitations du modèle et comparaison avec l'expérience



modèle de Debye, cf. PC

« Il ne faudrait naturellement pas croire que cette nouvelle conception est exactement conforme à la réalité.

L'hypothèse selon laquelle les entités élémentaires considérées ont des fréquences d'oscillation constantes est sans doute irrecevable... \rightarrow Debye, PC

Tous les corps solides conducteurs de l'électricité contiennent des masses élémentaires mobiles libres contribuant à leur chaleur spécifique... \rightarrow Électrons dans les métaux, amphi 6



L'état actuel du problème des chaleurs spécifiques, A. Einstein

Le problème soulevé par Kelvin pour les gaz polyatomiques est ainsi résolu

vibration



$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 \quad k_B\theta_{vib} = \hbar\omega$$

La température caractéristique de vibration θ_{vib} est typiquement de qqes 1000K
 → pas de contribution à la capacité thermique à température ambiante

rotation



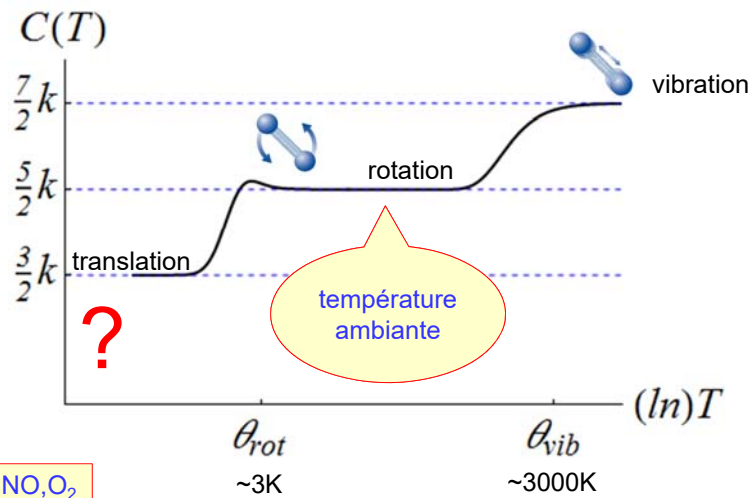
θ_{rot}

De même pour la rotation , il existe une température caractéristique, θ_{rot} mais elle est bien plus petite, de l'ordre de quelques 10 K.
 → Contribution R à la capacité thermique à température ambiante

→ À température ambiante, on mesure $C_v = \frac{5}{2}R$

Capacité thermique d'un gaz diatomique

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T}$$



CO, NO, O₂



Le modèle d'Einstein : comment aurait-on procédé en microcanonique ?

$M = 3N$ oscillateurs identiques

L'énergie totale est fixée

$$\sum_{i=1}^M n_i \hbar\omega = E$$

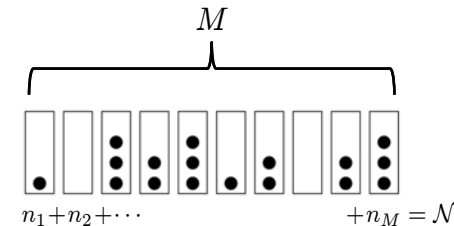
On cherche à déterminer $W(E) = W(N)$

ou

$$\sum_{i=1}^M n_i = N = \frac{E}{\hbar\omega}$$

Nombre de façons de répartir l'énergie E parmi M oscillateurs

= Nombre de façons de répartir les n_i dans M boîtes , telles que $\sum_{i=1}^M n_i = N$



= Nombre de façons de placer N boules dans M boîtes

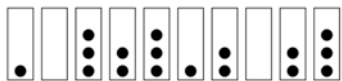
$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$



Le modèle d'Einstein : comment aurait-on procédé en microcanonique ?

$M = 3N$ oscillateurs identiques L'énergie totale est fixée $\sum_{i=1}^M n_i = \mathcal{N} = \frac{E}{\hbar\omega}$

$W(E) = W(\mathcal{N}) ?$



Nombre de façons de placer \mathcal{N} boules dans M boîtes



= Nombre de façons de placer \mathcal{N} boules et $M-1$ cloisons



= Nombre de façons de choisir \mathcal{N} objets parmi $\mathcal{N}+M-1$ objets

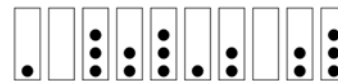
$$W(\mathcal{N}) = \binom{\mathcal{N}+M-1}{\mathcal{N}} = \frac{(\mathcal{N}+M-1)!}{\mathcal{N}!(M-1)!} \quad \epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$



Le modèle d'Einstein : comment aurait-on procédé en microcanonique ?

$M = 3N$ oscillateurs identiques L'énergie totale est fixée $\sum_{i=1}^M n_i = \mathcal{N} = \frac{E}{\hbar\omega}$

$W(E) = W(\mathcal{N}) ?$



Nombre de façons de placer \mathcal{N} boules dans M boîtes

$$W(\mathcal{N}) = \binom{\mathcal{N}+M-1}{\mathcal{N}} = \frac{(\mathcal{N}+M-1)!}{\mathcal{N}!(M-1)!}$$

Stirling $n \gg 1$
 $\ln n! \simeq n \ln n - n + \dots$

$$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial E} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial \ln W}{\partial \mathcal{N}} = \frac{1}{\hbar\omega} [\ln(\mathcal{N}+M) - \ln \mathcal{N}] \quad M, \mathcal{N} \gg 1$$

$$\Rightarrow \mathcal{N} = \frac{M}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad \Rightarrow E = \frac{M\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

On retrouve le résultat « canonique », cf. p. 24

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$



Le modèle d'Einstein : lien entre $Z(\beta)$ et $W(E)$

$$Z(\beta) = \frac{1}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^M}$$

factorisation

$$W(\mathcal{N}) = \frac{(\mathcal{N}+M-1)!}{\mathcal{N}!(M-1)!} = \binom{\mathcal{N}+M-1}{\mathcal{N}}$$

pb de combinatoire

Le formalisme canonique est plus simple que le formalisme microcanonique

Et on vérifie bien que $Z(\beta) = \sum_{\mathcal{N}} W(\mathcal{N}) e^{-\beta\mathcal{N}\hbar\omega}$

en utilisant le développement $\frac{1}{(1-x)^n} = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{n+k-1}{k} x^k$

La thermodynamique retrouvée

Les principes de la thermodynamique

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

Principe 1 : conservation

$$\Delta U = W + Q$$

Énergie = Travail + Chaleur

Principe 2 : évolution

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

Entropie Température

Principe 3 : $S(T \rightarrow 0K) \rightarrow 0$

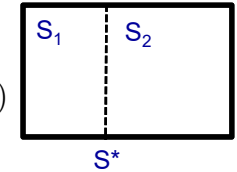
Nernst

37

Les principes de la thermodynamique

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

cf. amphi 2 : le contact thermique



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

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

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

est maximal

$$\Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

38

Les principes de la thermodynamique

Principe 1 : conservation

$$\Delta U = W + Q$$

Énergie Travail Chaleur

Qu'est ce que le travail ? Qu'est ce que la chaleur ?

La définition statistique de U suggère la réponse

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

$$dU = \underbrace{\sum_m p_m dE_m}_{\text{Travail}} + \underbrace{\sum_m E_m dp_m}_{\text{Chaleur}}$$

39

Premier principe

Qu'est ce que le travail ?

Variation d'un paramètre extérieur λ

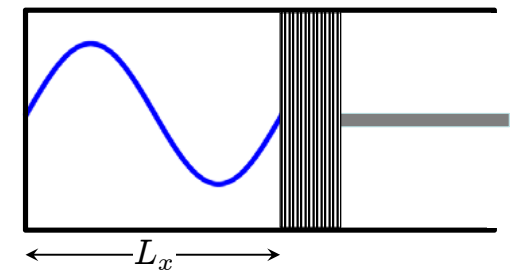
$$\hat{H}(\lambda) \quad |m(\lambda)\rangle \quad E_m(\lambda)$$

Le travail est le changement d'énergie dû à un changement de λ dans la limite où ce paramètre varie assez lentement pour que les microétats évoluent, mais pas leur probabilité.

$$\delta W = \sum_m p_m dE_m$$

Exemple : particule dans une boîte

$$\lambda \longrightarrow L_x$$



$$E_m(\lambda) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

$$dE_m = -2 \frac{E_{n_x}}{L_x} dL_x$$

40

Premier principe

Qu'est ce que le travail ?

Variation d'un paramètre extérieur λ

$$\hat{H}(\lambda) \quad |m(\lambda)\rangle \quad E_m(\lambda)$$

Définition : Force conjuguée à λ : $\hat{F} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}$

$$F_m = \langle m | \hat{F} | m \rangle = -\frac{\partial E_m}{\partial \lambda}$$

$$\delta W = \sum_m p_m dE_m = \sum_m p_m \frac{\partial E_m}{\partial \lambda} d\lambda$$

$$\delta W = -\sum_m p_m F_m d\lambda$$

$$\delta W = -\langle F \rangle d\lambda$$

Exemple du piston : retrouver

$$\delta W = -PdV$$

à partir de

$$\delta W = \sum_m p_m dE_m$$

$$E_m(L_x) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

$$\frac{\partial E_m(L_x)}{\partial L_x} = -2 \frac{E_{n_x}}{L_x}$$

$$\delta W = -2 \langle E_x \rangle \frac{dL_x}{L_x}$$

$$\delta W = -\frac{2}{3} \langle E \rangle \frac{dV}{V}$$

$$\text{CQFD car } \langle E \rangle = \frac{3}{2} PV$$

Premier principe

Travail $\delta W = \sum_m p_m dE_m$

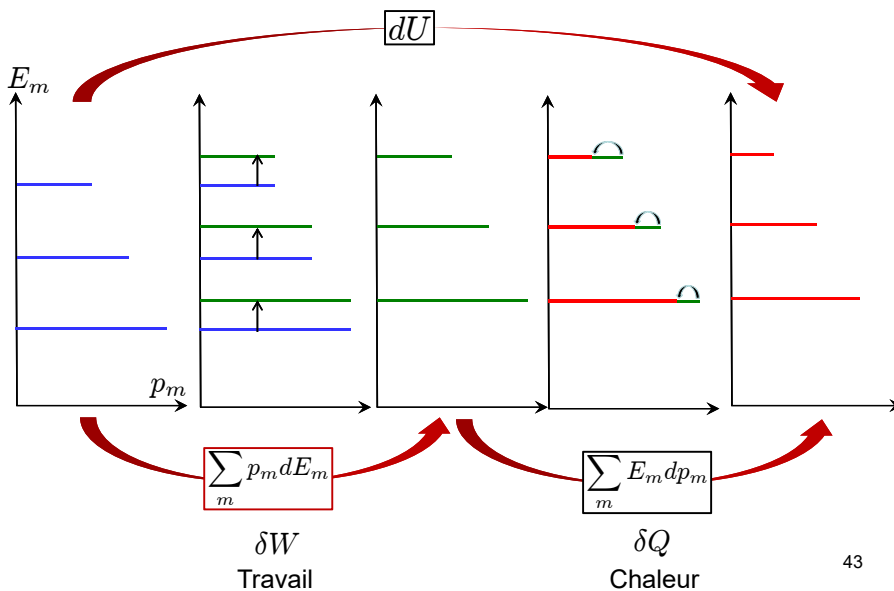
Modification des niveaux d'énergie sans changer leur distribution

Chaleur $\delta Q = \sum_m E_m dp_m$

Modification de la distribution de probabilité des microétats, sans changer leur énergie

42

Premier principe



43

Les principes de la thermodynamique

Principe 2 : $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Transformation infinitésimale réversible

$$\delta Q = \sum_m E_m dp_m$$

Le système est en équilibre à tout instant :

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

Comment l'entropie statistique change-t-elle au cours d'une telle transformation ?

44

Deuxième principe

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

Comment l'entropie statistique change-t-elle au cours d'une telle transformation ?

Transformation $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$

$$\sum_m p_m = 1 \Rightarrow \sum_m dp_m = 0$$

$$S = -k \sum_m p_m \ln p_m \rightarrow dS = -k \sum_m (\cancel{p_m} + \ln p_m) dp_m$$

$$\ln p_m = -\beta E_m - \ln Z$$

$$\rightarrow dS = k \sum_m \beta E_m dp_m = \frac{1}{T} \sum_m E_m dp_m \rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T}$$

45

Les deux principes retrouvés par la physique statistique

Transformation infinitésimale réversible

$$dU = \underbrace{\sum_m p_m dE_m}_{\delta W} + \underbrace{\sum_m E_m dp_m}_{\delta Q}$$

Premier principe

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dS = \frac{1}{T} \underbrace{\sum_m E_m dp_m}_{\delta Q}$$

Deuxième principe

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dU = TdS + \delta W$$

46

Troisième principe

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

Principe 3 : $S(T \rightarrow 0K) \rightarrow 0$ Nernst

$$S = -k \sum_m p_m \ln p_m$$

Important car fixe la valeur de l'entropie de façon absolue (et non pas à une constante près)

À T=0K, le système est dans l'état fondamental

À température nulle, $\beta \rightarrow +\infty$ $p_m \rightarrow 0$

sauf pour l'état fondamental $E_0 = 0$ $p_0 = 1$

$$S(T \rightarrow 0K) \rightarrow 0$$

Remarque :

La capacité thermique tend aussi vers 0 si T → 0K

cf. modèle d'Einstein, p. 25

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \rightarrow 0$$

$$dU = TdS - PdV \rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Une quantité utile : l'énergie libre $F = -kT \ln Z$

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

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

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

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

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Z$$

$$F = -kT \ln Z$$

$$F = U - TS$$

énergie libre

énergie interne

Quelle est la signification physique de l'énergie libre ?

48

Une quantité utile : l'énergie libre

Pour un système isolé, l'entropie est une fonction

$$S(U, V, N)$$

ou, ce qui revient au même, l'énergie interne est une fonction de

$$U(S, V, N)$$

L'évolution de l'énergie interne en fonction des paramètres de contrôle est donnée par

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)}_{-P} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)}_{\mu} dN$$

Cette relation nous renseigne comment varie l'énergie, si on change l'entropie !, le volume ou le nombre de particules

Mais on se sait pas contrôler l'entropie. On préfère contrôler la température.
→ Intérêt de l'ensemble canonique.

On introduit une autre quantité contrôlée par la température, l'énergie libre.

système isolé

U, V, N

49

Relation thermodynamique fondamentale

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

paramètres de contrôle S, V, N

50

Une quantité utile : l'énergie libre

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

On introduit l'énergie libre $F = U - TS \iff F(T) = -kT \ln Z(\beta)$

$$dF = -\cancel{S}dT - PdV + \mu\cancel{N}$$

Intérêt physique : pour une transformation à température et nombre de particules fixés, la variation d'énergie libre est égale au travail reçu

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} \quad \text{Pression «force» conjugué du volume}$$

U représente l'énergie « interne » au système

F est l'énergie « disponible », « libre » que peut échanger le système dans une transformation isotherme

51

Une quantité utile : l'énergie libre

Remarque importante sur l'énergie libre

Dans l'approche canonique, la température est fixée, ce qui fixe l'énergie moyenne $U = \langle E \rangle$

→ À température fixée, la distribution $\{p_m\}$ d'équilibre, la distribution de Boltzmann, est celle qui maximise l'entropie AVEC la contrainte que l'énergie moyenne $U = \sum p_m E_m$ est fixée.

$$d\left(\frac{S}{k} - \beta U\right) = 0 \quad \text{cf. méthode des multiplicateurs de Lagrange amphi 1, p. 52,54 ; poly. p.58}$$

$\frac{S}{k} - \beta U$ est maximale $\rightarrow p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z}$

$F = U - TS$ est minimale

À l'équilibre canonique, l'énergie libre est minimale

$$d\left(-\sum_m p_m \ln p_m - \beta \sum_m p_m E_m - \lambda \sum_m p_m\right) = 0$$

52

Autres potentiels thermodynamiques

Énergie interne
 $U(S, V, N)$
 microcanonique

Énergie libre *Helmholtz*
 $F(T, V, N)$
 canonique

Gibbs Enthalpie libre
 $G(T, P, N)$
 isotherme-isobare

Grand potentiel
 $\mathcal{A}(T, V, \mu)$
 grand-canonique

Les variables de contrôle peuvent être extensives ou intensives

S, V, N

T, P, μ

53

Autres potentiels thermodynamiques

Énergie interne microcanonique
 $U(S, V, N)$

Énergie libre canonique
 $F(T, V, N)$

$$F = U - TS$$

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

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

Enthalpie libre isotherme-isobare
 $G(T, P, N)$

Grand potentiel grand-canonique
 $\mathcal{A}(T, V, \mu)$

$$G = U + PV - TS$$

$$\mathcal{A} = U - TS - \mu N$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$d\mathcal{A} = -SdT - PdV - Nd\mu$$

Très utile en chimie, où la pression est fixée (énergie libre de Gibbs)

Très utile car permet de se libérer de la contrainte du nombre de particules fixé, cf. prochains cours

Autres potentiels thermodynamiques

L'enthalpie libre et le grand potentiel ne dépendent que d'une seule variable extensive

Enthalpie libre isotherme-isobare

$$G(T, P, N)$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

si $N \rightarrow \alpha N$

alors $G \rightarrow \alpha G$

$$\longrightarrow \frac{G}{N} = \frac{\partial G}{\partial N} = \mu$$

$$G = \mu N$$

Grand potentiel grand-canonique

$$\mathcal{A}(T, V, \mu)$$

$$\mathcal{A} = U - TS - \mu N$$

$$d\mathcal{A} = -SdT - PdV - Nd\mu$$

si $V \rightarrow \alpha V$

alors $\mathcal{A} \rightarrow \alpha \mathcal{A}$

$$\longrightarrow \frac{\mathcal{A}}{V} = \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial V} = -P$$

$$\mathcal{A} = -PV$$



Deux remarques

Grand potentiel $d\mathcal{A} = -SdT - PdV - Nd\mu$

$$\mathcal{A} = -PV$$

$$d\mathcal{A} = -PdV - VdP$$

poly, p. 61

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

Relation de Gibbs-Duhem

→ Les variables intensives ne sont pas indépendantes.

→ Si on cherche à caractériser un fluide par 3 variables indépendantes, l'une au moins doit être extensive.

Les potentiels thermodynamiques sont des différentielles totales

→ relations entre dérivées croisées (relations de Maxwell)

Un exemple, à partir de F

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

poly, p. 62

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$

56

Les potentiels thermodynamiques

Compte tenu des contraintes qui leur sont associées,
les potentiels thermodynamiques sont extrémaux à l'équilibre

□ U fixée

À l'équilibre,

$$S(U, V, N)$$

l'entropie est maximale,

□ T fixée

$$F(T, V, N) = U - TS$$

l'énergie libre est minimale,

□ T et P fixés

$$G(T, P, N) = U + PV - TS$$

l'enthalpie libre est minimale,

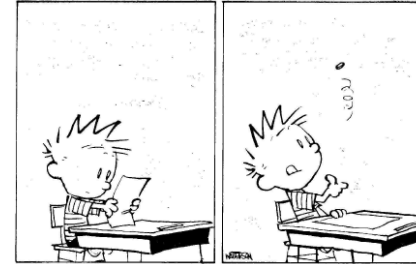
□ T et μ fixés

$$\mathcal{A}(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

le grand potentiel est minimal.

57

N'oubliez pas les QCM



58