

Physique statistique (PHY433)



Amphi 4

L'ensemble grand canonique, le grand potentiel

Le gaz parfait classique

Gilles Montambaux

20 avril 2020

Où en est-on?

Choisir la description adaptée à notre problème physique

□ U, V, N fixés	microcanonique	
$S(U, V, N)$		$dU = TdS - PdV + \mu dN$
□ T, V, N fixés	canonique	énergie libre (Helmholtz)
$F(T, V, N) = U - TS$		$dF = -SdT - PdV + \mu dN$
□ T, P, N fixés	isotherme-isobare	enthalpie libre (Gibbs)
$G(T, P, N) = U + PV - TS$		$dG = -SdT + VdP + \mu dN$
□ T, V, μ fixés	grand-canonique	grand potentiel
$A(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$		$dA = -SdT - PdV - Nd\mu$

2

Où en est-on?

V fixé

□ Système isolé	E, N fixés	microcanonique
$p_m(E, N) = \frac{1}{W(E, N)}$		$S(E, N) = k_B \ln W(E, N)$

□ Système fermé	T, N fixés	canonique
$p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E}}{Z_c(T, N)}$		$F(T, N) = -k_B T \ln Z_c(T, N)$

Énergie libre et fonction de partition canonique

Aujourd'hui ...

□ Système ouvert	T, μ fixés	grand-canonique
$p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E + \alpha N}}{Z_g(T, \mu)}$		$A(T, \mu) = -k_B T \ln Z_g(T, \mu)$

Grand potentiel et fonction de partition grand-canonique

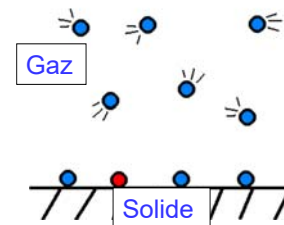
L'ensemble grand canonique

décrit des systèmes en contact avec un « réservoir de particules »

Intérêts :

* Décrire des situations physiques où le nombre de particules peut effectivement varier.

* Intérêt technique de libérer la contrainte sur le nombre de particules.



Adsorption : le gaz et le solide échangent des particules (cf. PC)

4

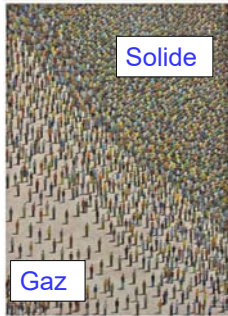
L'ensemble grand canonique

décrit des systèmes en contact avec un « réservoir de particules »

Intérêts :

* Décrire des situations physiques où le nombre de particules peut effectivement varier.

* Intérêt technique de libérer la contrainte sur le nombre de particules.



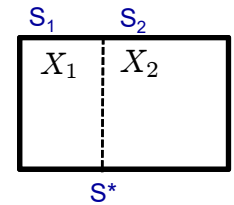
« 18h15 », Jérôme Arbonville

indispensable en
Physique statistique quantique
(4 prochains amphis)

5

Le contact thermique, suite

Deux sous-systèmes qui peuvent échanger X
(énergie, nombre de particules, volume)
quantités extensives



L'ensemble S^* est isolé (tous les microétats de S^* sont équiprobables)

$$X^* = X_1 + X_2 \quad \text{est fixé}$$

Dans quel macroétat se trouve 1 à l'équilibre ?

C'est le macroétat le plus probable

Quelle est la valeur \bar{X}_1 à l'équilibre ?

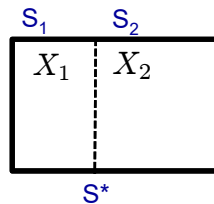
C'est la valeur la plus probable

cf. amphi 2, p. 10

6

Le contact thermique, suite

Deux sous-systèmes qui peuvent échanger X
(énergie, nombre de particules, volume)
quantités extensives



L'état d'équilibre, le plus probable, est celui qui maximise l'entropie totale :

$$S_t(X_1) = S_1(X_1) + S_2(X^* - X_1)$$

cf. amphi 2, p. 13

La valeur la plus probable \bar{X}_1 est donc donnée par

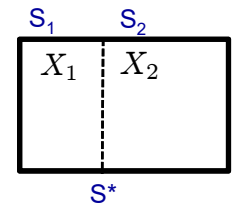
$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial X_1} \right|_{\bar{X}_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial X_2} \right|_{\bar{X}_2 = X^* - \bar{X}_1}$$

Ce qui définit un paramètre intensif associé à la grandeur X

7

Le contact thermique, suite

Deux sous-systèmes qui peuvent échanger X
(énergie, nombre de particules, volume)
quantités extensives



$$X = E \rightarrow \text{Température} \quad \frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N}$$

$$X = V \rightarrow \text{Pression} \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}$$

$$X = N \rightarrow \text{Potentiel chimique} \quad \frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}$$

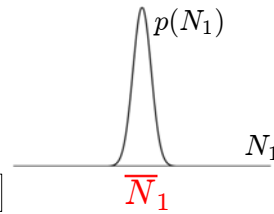
À l'équilibre, $T_1 = T_2$ $P_1 = P_2$ $\mu_1 = \mu_2$

8

Échange de particules

$$p(N_1) = \frac{W_1(N_1)W_2(N^* - N_1)}{W^*(N^*)}$$

$$k \ln p(N_1) = S_1(N_1) + S_2(N^* - N_1) - k \ln W^*(N^*)$$



À l'équilibre $S_t(N_1) = S_1(N_1) + S_2(N^* - N_1)$ est maximale *cf. amphi 2, p. 13*

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right|_{\bar{N}_1} = \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{\bar{N}_2 = N^* - \bar{N}_1}$$

On définit le potentiel chimique

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$$

À l'équilibre $\mu_1 = \mu_2$

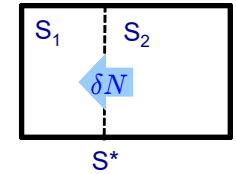
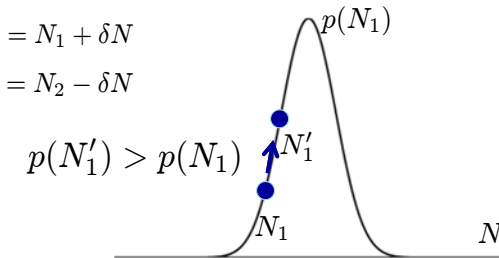
$S_t = S_1 + S_2$ est maximale

9

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

$$N_1 \rightarrow N'_1 = N_1 + \delta N$$

$$N_2 \rightarrow N'_2 = N_2 - \delta N$$



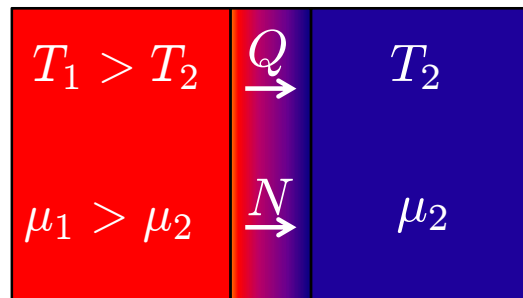
cf. amphi 2, p. 14

$$k \ln p(N'_1) = k \ln p(N_1) + \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_1} \right) \delta N + \dots > 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_t = -\frac{1}{T} (\mu_1 - \mu_2) \delta N > 0 \quad \delta N_{2 \rightarrow 1} > 0 \iff \mu_2 > \mu_1$$

- Le système évolue vers le macroétat le plus probable
- Augmentation de l'entropie
- Transfert de particules du système de grand μ vers le système de petit μ

Température et potentiel chimique



Le système de haute T cède de l'énergie au système de basse T

Le système de grand μ cède des particules au système de petit μ

À l'équilibre :

$$T_2 = T_1$$

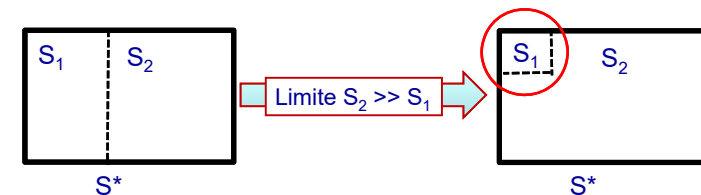
$$\mu_2 = \mu_1$$

Contact avec un « réservoir de particules »

1+2 isolé

Un **réservoir de particules** est un dispositif permettant de maintenir un système à un potentiel chimique fixé.

C'est un grand système tel que les échanges de particules affectent le petit système, mais pas le grand système



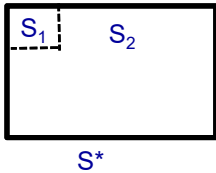
À l'équilibre $\mu_1 = \mu_2$

C'est le grand système, le réservoir, qui impose son potentiel chimique.

12

Contact avec un « réservoir de particules »

$$\alpha = \beta\mu = \frac{\mu}{kT}$$



$$E_1 \ll E_2 \quad N_1 \ll N_2$$

Les échanges d'énergie et de particules affectent S₁ sans affecter S₂

$$p_m(E_1, N_1)?$$

cf. amphi 2, p. 26

1) Probabilité que S₁ se trouve dans un microétat |m> donné (E₁, N₁)

$$p_m(E_1, N_1) = \frac{W_2(E^* - E_1, N^* - N_1)}{\sum_{E'_1, N'_1} W_1(E'_1, N'_1) W_2(E^* - E'_1, N^* - N'_1)}$$

$$E_1 \ll E^* \\ N_1 \ll N^*$$

développement

$$k \ln W_2(E^* - E_1, N^* - N_1) = k \ln W_2(E^*, N^*) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} E_1 - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} N_1 + \dots$$

ou, en réexponentiant

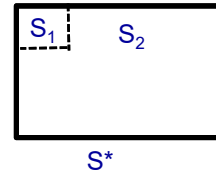
$$W_2(E^* - E_1, N^* - N_1) = W_2(E^*, N^*) e^{-\beta_2 E_1 + \alpha_2 N_1}$$

β_2 α_2 température et potentiel chimique du grand système

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = k\beta \\ \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} = -k\alpha$$

Contact avec un « réservoir de particules »

Ensemble grand canonique



$$\beta \equiv \frac{1}{kT}, \quad \alpha \equiv \beta\mu = \frac{\mu}{kT}$$

1) Probabilité que S₁ se trouve dans un microétat |m> donné (E₁, N₁)

$$p_m(E_1, N_1) = \frac{e^{-\beta_2 E_1 + \alpha_2 N_1}}{\sum_{E'_1, N'_1} W_1(E'_1, N'_1) e^{-\beta_2 E'_1 + \alpha_2 N'_1}}$$

température et potentiel chimique imposés par le grand système

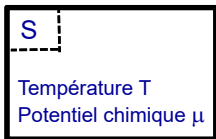
$$\text{Distribution de Boltzmann } p_m(E_1, N_1) = \frac{e^{-\beta_2 E_1 + \alpha_2 N_1}}{\mathcal{Z}_g}$$

Normalisation : \mathcal{Z}_g « fonction de partition grand canonique »

Remarque : les seules caractéristiques du grand système sont sa température et son potentiel chimique 14

Contact avec un « réservoir de particules »

Ensemble grand canonique



$$\text{Distribution de Boltzmann } p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E_m + \alpha N_m}}{\mathcal{Z}_g}$$

Fonction de partition grand-canonique

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_m e^{-\beta E_m + \alpha N_m}$$

En regroupant les termes par valeur de N, on relie les fonctions de partition canonique et grand canonique

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_N Z_c(\beta, N) e^{\alpha N}$$

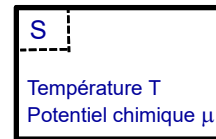
De même, on avait

$$Z_c(\beta, N) = \sum_E W(E, N) e^{-\beta E}$$

cf. amphi 2, p. 29
amphi 3 15

Contact avec un « réservoir de particules »

$$\alpha = \beta\mu = \frac{\mu}{kT}$$



$$\text{Distribution de Boltzmann } p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E_m + \alpha N_m}}{\mathcal{Z}_g}$$

Fonction de partition grand-canonique

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_m e^{-\beta E_m + \alpha N_m}$$

contient toutes les informations sur le système S

Énergie moyenne

$$\langle E \rangle = \sum_m p_m E_m = \sum_m E_m \frac{e^{-\beta E_m + \alpha N_m}}{\mathcal{Z}_g} = -\frac{1}{\mathcal{Z}_g} \frac{\partial \mathcal{Z}_g}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \beta} \right)_\alpha$$

Nombre moyen de particules

$$\langle N \rangle = \sum_m p_m N_m = \sum_m N_m \frac{e^{-\beta E_m + \alpha N_m}}{\mathcal{Z}_g} = \frac{1}{\mathcal{Z}_g} \frac{\partial \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \right)_\beta 16$$

$$\alpha = \beta\mu = \frac{\mu}{kT}$$

Distribution de Boltzmann $p_m(E, N) = \frac{e^{-\beta E_m + \alpha N_m}}{\mathcal{Z}_g}$

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_m e^{-\beta E_m + \alpha N_m}$$

Énergie et nombre de particules ne sont fixés qu'en moyenne

Énergie moyenne

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \beta} \right)_\alpha$$

Nombre moyen de particules

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \right)_\beta = kT \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \mu} \right)_T$$

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_m e^{-\beta E_m + \alpha N_m}$$

Deux sous-systèmes (1) et (2)

Un microétat est la donnée des microétats des deux sous-systèmes

$$m = (m_1, m_2) \quad E_m = E_{m_1} + E_{m_2} \quad N_m = N_{m_1} + N_{m_2}$$

$$\mathcal{Z}_g = \sum_{(m_1, m_2)} e^{-\beta(E_{m_1} + E_{m_2}) + \alpha(N_{m_1} + N_{m_2})}$$

Factorisation

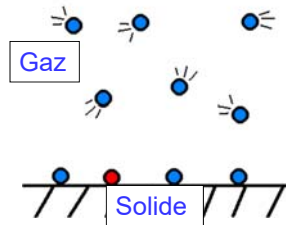
$$\mathcal{Z}_g = \sum_{m_1} e^{-\beta E_{m_1} + \alpha N_{m_1}} \sum_{m_2} e^{-\beta E_{m_2} + \alpha N_{m_2}}$$

cf. amphi 2, p. 43

$$\rightarrow \mathcal{Z}_g = \mathcal{Z}_g^{(1)} \mathcal{Z}_g^{(2)}$$

Exemple: l'adsorption

Voir PC



Le gaz et le solide échangent des particules

On décrit séparément le gaz et le solide

$$\mathcal{Z}_g = \mathcal{Z}_g^{(gaz)} \mathcal{Z}_g^{(solide)}$$

Égalité des températures et des potentiels chimiques

$$\alpha = \beta\mu$$

Fluctuations de l'énergie

cf. amphi 3, p. 7,8

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{\mathcal{Z}_g} \frac{\partial \mathcal{Z}_g}{\partial \beta} \quad \langle E^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_g} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}_g}{\partial \beta^2}$$

$$(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\mathcal{Z}_g''}{\mathcal{Z}_g} - \left(\frac{\mathcal{Z}_g'}{\mathcal{Z}_g} \right)^2 \Rightarrow (\Delta E)^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \beta^2} \right)_\alpha$$

dérivées par rapport à β

Fluctuations du nombre de particules

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_g} \frac{\partial \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \quad \langle N^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_g} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha^2}$$

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\mathcal{Z}_g''}{\mathcal{Z}_g} - \left(\frac{\mathcal{Z}_g'}{\mathcal{Z}_g} \right)^2 \Rightarrow (\Delta N)^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha^2} \right)_\beta$$

dérivées par rapport à α

Fluctuations de l'énergie

cf. amphi 3, p. 7,8

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2} \quad C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2}$$

$$(\Delta E)^2 = kT^2 C \quad \text{est extensif}$$

Fluctuations du nombre de particules

$$(\Delta N)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2} \quad \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2}$$

$$(\Delta N)^2 = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T$$

↑ Fluctuations ↑ Réponse

cf. amphi 3, p. 8

est extensif

$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T$ est relié à la compressibilité
cf. problème 2015

Fluctuations de l'énergie

cf. amphi 3, p. 8,9

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2} \quad C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \beta^2}$$

$$(\Delta E)^2 = kT^2 C \quad \text{est extensif}$$

Fluctuations du nombre de particules

$$(\Delta N)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2} \quad \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{kT} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = \frac{1}{kT} \frac{\partial^2 \ln Z_g}{\partial \alpha^2}$$

$$(\Delta N)^2 = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T$$

↑ Fluctuations ↑ Réponse

cf. amphi 3, p. 8

est extensif

Les fluctuations sont donc négligeables à la limite thermodynamique

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

Le grand potentiel

Rappel :

Fonction de partition canonique

Énergie libre

$$Z_c(T, N) \quad \longrightarrow \quad F(T, N) = -kT \ln Z_c$$

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

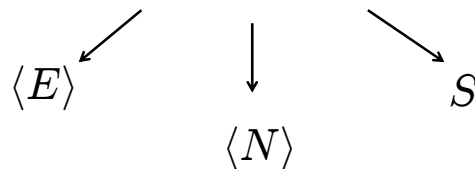
Nouvelle fonction de partition

Nouveau potentiel thermodynamique

$$Z_g(T, \mu) \quad \longrightarrow \quad \mathcal{A}(T, \mu) = -kT \ln Z_g$$

Le « grand potentiel »

Comment est-il relié à ?



Le grand potentiel

$$\alpha = \beta\mu = \frac{\mu}{kT}$$

De même que la fonction de partition canonique est reliée à un potentiel thermodynamique, l'énergie libre, la fonction de partition grand canonique est reliée à un autre potentiel thermodynamique, le grand potentiel.

Démonstration :

$$S(\beta, \alpha) = -k \sum_m p_m \ln p_m \quad p_m = \frac{1}{Z_g} e^{-\beta E_m + \alpha N_m} \quad \text{cf. amphi 2, p. 40}$$

$$S = -k \sum_m p_m (-\ln Z_g - \beta E_m + \alpha N_m) = k(\ln Z_g + \beta \langle E \rangle - \alpha \langle N \rangle)$$

On définit ainsi le grand potentiel

$$\mathcal{A} = -kT \ln Z_g$$

qui vérifie la relation :

$$\mathcal{A} = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$$

Énergie libre

Où en est-on ?

Quand un système échange de l'énergie, des particules, du volume, son entropie varie comme :

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

ce qui a défini **température, pression, potentiel chimique**

ou encore

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad U(S, V, N)$$

$$F = U - TS$$

$$F = -kT \ln Z_c(T, V, N)$$

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

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

$$\mathcal{A} = -kT \ln \mathcal{Z}_g(T, V, \mu)$$

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

Le grand potentiel...

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

$$\mathcal{A} = -kT \ln \mathcal{Z}_g(T, V, \mu)$$

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

... n'est fonction que de la seule variable extensive V

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

cf. amphi 3, p. 55

Calculer le grand potentiel, c'est calculer directement la pression

26

Les outils de la physique statistique

La « boîte à outils » que nous avons développée, les formalismes canoniques, permettent la description d'un grand nombre de propriétés physiques

$$Z_c(\beta) = \sum_{\text{états}} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad \mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Toutefois, les problèmes ne sont simples que si la fonction de partition peut se découpler, i.e. si l'hamiltonien est la somme de termes indépendants.

exemple :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \mathcal{U}(\vec{r}_i)$$

Ce n'est pas toujours le cas !

27

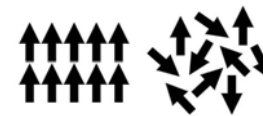
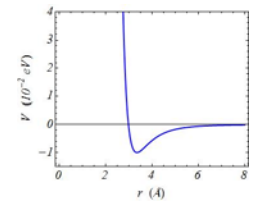
Exemple: les transitions de phase

Il faut prendre en compte les interactions entre constituants



solide - liquide - gaz

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j}^N \mathcal{U}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$



ferromagnétique - paramagnétique

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mu_B B \sigma_i - \mathcal{J} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j$$

$$\mathcal{J} > 0$$

terme qui favorise l'alignement des spins

Sauf dans quelques cas exceptionnels où on sait découpler la fonction de partition, (recherche de solutions exactes), on doit avoir recours à des approximations.

cf. amphi 9

28

Le gaz parfait classique

Un cas très simple : le gaz parfait monoatomique

$$\mathcal{U} = 0$$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

Hypothèses: particules --

-- **ponctuelles** (pas de degré de liberté interne, **gaz monoatomique**)

-- **sans interaction** $r_0 \ll a$

a : distance typique entre particules
 r_0 : portée de l'interaction, taille des particules

-- **identiques indiscernables**

-- **classiques**

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \ll a \quad T \gg T^*$$

Longueur thermique de de Broglie

Longueur thermique de de Broglie

À partir de la relation de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

on construit une longueur caractéristique :

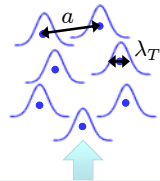
$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

et de l'énergie cinétique typique

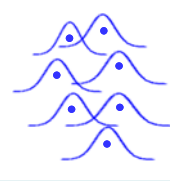
$$\frac{p^2}{2m} \sim kT$$

Elle mesure l'extension typique du paquet d'onde associé à une particule

classique



quantique



$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \ll a \quad T \gg T^* \quad kT^* \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

Température en-dessous de laquelle le gaz ne peut plus être décrit classiquement

Un cas très simple : le gaz parfait monoatomique

$$\mathcal{U} = 0$$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

Comment utiliser les outils de la physique statistique ?

3 approches possibles, équivalentes

Microcanonique

$$W(E, N)$$

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

poly. p. 78

Canonique

$$Z_c(\beta, N)$$

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

Grand canonique

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \mu)$$

$$U = \langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \beta} \right)_\alpha$$

Le gaz parfait – approche canonique

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

Les microétats forment un continuum

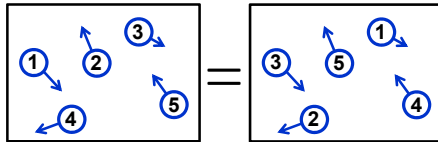
$$m = \{q_i, p_i\} \quad E_m \rightarrow E(\{q_i, p_i\}) = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

L'énergie est l'addition de 3N termes quadratiques en p, pas de dépendance en position

Transformer une somme discrète en somme continue

$$\sum_m \rightarrow \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i \dots$$

N particules indiscernables → il ne faut pas compter les états plusieurs fois



N! configurations identiques

Le gaz parfait – approche canonique

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

Les microétats forment un continuum

$$m = \{q_i, p_i\} \quad E_m \rightarrow E(\{q_i, p_i\}) = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

L'énergie est l'addition de 3N termes quadratiques en p, pas de dépendance en position

Transformer une somme discrète en somme continue

$$\sum_m \rightarrow \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i \dots$$

N particules indiscernables → il ne faut pas compter les états plusieurs fois

$$Z_c = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int \underbrace{\left(\prod_i dp_i \right) e^{-\beta \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m}}}_{\text{Factorisation}}$$

Factorisation de la fonction de partition $\prod_i^{3N} \left(\int dp_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right)$

34

Le gaz parfait – approche canonique

$$Z_c = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int \underbrace{\left(\prod_i dp_i \right) e^{-\beta \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m}}}_{\text{3N termes identiques}}$$

$$Z_c(\beta) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \underbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{3N}}_{\substack{\text{intégrale gaussienne} \\ \text{cf. amphi 2, p. 54}}} \sqrt{2\pi mkT}$$

$$Z_c(\beta) = \frac{z_1^N}{N!}$$

$$z_1(\beta) = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

La fonction de partition est le produit de N fonctions de partition à une particule

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

est la longueur d'onde thermique de de Broglie

35

La fonction de partition est le produit de N fonctions de partition à une particule

$$Z_c(\beta) = \frac{z_1^N}{N!} \quad z_1(\beta) = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_T^3} \propto \frac{1}{\beta^{3/2}}$$

À partir de la fonction de partition, on retrouve les relations du gaz parfait

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} \Rightarrow U(T) = \frac{3}{2} NkT \quad C_{\text{molaire}} = \frac{3}{2} R$$

$$F = -kT \ln Z_c \Rightarrow F(T) = -NkT \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + 1 \right)$$

$\ln n! \sim n \ln n - n$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} \Rightarrow PV = NkT$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{T,N} \Rightarrow \frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

36



Toute la physique est contenue dans l'énergie libre

$$Z_c(\beta) = \frac{z_1^N}{N!} \quad F = -kT \ln Z_c = -kT(N \ln z_1 - N \ln N + N)$$

$$F(T) = -NkT \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + 1 \right) \quad z_1 = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

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

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

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$$

$$PV = NkT$$

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

$$\mu(T) = -kT \ln \frac{V}{N\lambda_T^3}$$


Si plusieurs degrés de liberté...


retour aux molécules polyatomiques

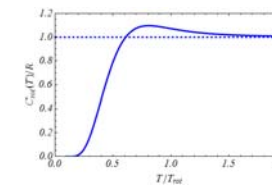
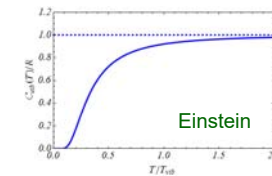
Molécules et degrés de liberté indépendants : la fonction de partition se factorise

$$Z_c(\beta) = \frac{1}{N!} z_{\text{trans}}^N z_{\text{vib}}^N z_{\text{rot}}^N \quad C_{\text{molaire}} = \frac{3}{2}R + C_{\text{vib}}(T) + C_{\text{rot}}(T)$$

L'énergie moyenne (la capacité thermique) est donc la somme de termes indépendants

vibration  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$

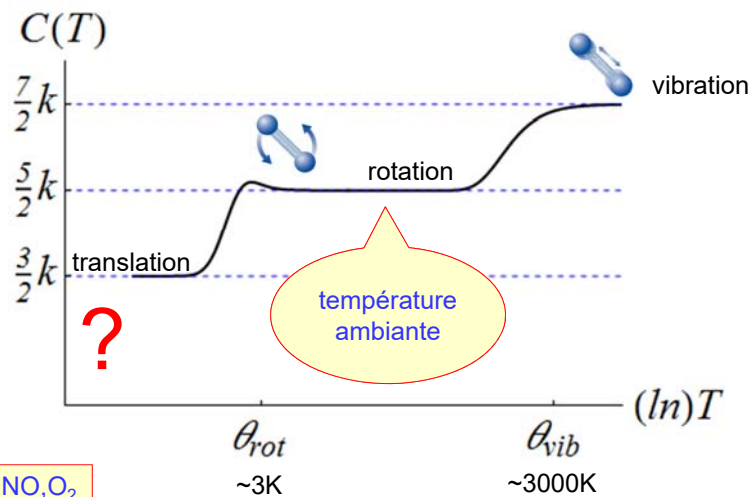
rotation  $E_n = l(l + 1) \frac{\hbar^2}{2J}$



Limite classique :
équipartition de l'énergie

Capacité thermique d'un gaz diatomique

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



CO, NO, O₂

$\theta_{\text{rot}} \sim 3\text{K}$

$\theta_{\text{vib}} \sim 3000\text{K}$

Trois remarques importantes sur l'entropie

du gaz parfait classique

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

$$Z_c(\beta) = \frac{z_1^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N$$

1) C'est le N ! qui rend l'entropie extensive

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N \lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

provient du N !

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

n'est pas extensive !!

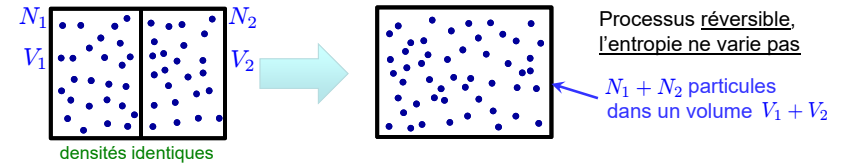
extensivité
 $N \rightarrow 2N$
 $V \rightarrow 2V$
 $S \rightarrow 2S$

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N \lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

est extensive !!

Retour sur l'indiscernabilité, le « paradoxe de Gibbs »

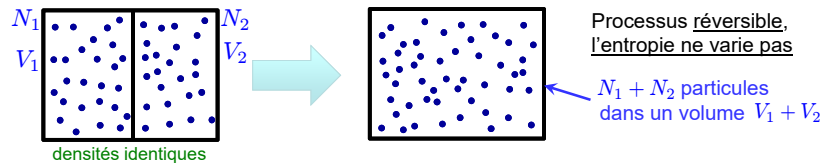
gaz de même densité, les particules sont indiscernables → enlever la cloison ne doit rien changer



Vérifions que l'entropie ne varie pas ...

Retour sur l'indiscernabilité, le « paradoxe de Gibbs »

gaz de même densité, les particules sont indiscernables → enlever la cloison ne doit rien changer



~~Sans le N!~~ $\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$

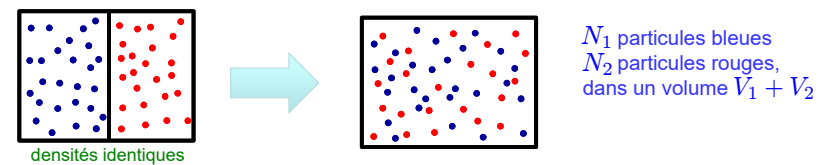
~~$\sim N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2$ (avant) $\rightarrow (N_1 + N_2) \ln (V_1 + V_2)$ (après) $\Delta S \neq 0!!$~~

Avec le N! $\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N \lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$

$N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{V_2}{N_2}$ (avant) $\rightarrow (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}$ (après) $\Delta S = 0$

Retour sur l'indiscernabilité, le « paradoxe de Gibbs »

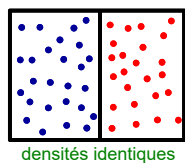
Pour des particules discernables, ôter la cloison est un processus irréversible
 → Il y a bien une augmentation de l'entropie



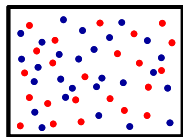
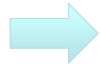
Vérifions que l'entropie varie...

Retour sur l'indiscernabilité, le « paradoxe de Gibbs »

Pour des particules discernables, ôter la cloison est un processus irréversible
 → Il y a bien une augmentation de l'entropie



densités identiques



N_1 particules bleues
 N_2 particules rouges,
 dans un volume $V_1 + V_2$

$$\sim N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{V_2}{N_2}$$

avant



$$S_f \sim N_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1} \right) + N_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_2} \right)$$

après

$$\Delta S = (N_1 + N_2) \ln(V_1 + V_2) - N_1 \ln V_1 - N_2 \ln V_2 \quad \text{« Entropie de mélange »}$$

traduit la perte d'information : pour chaque particule, on ne sait plus si elle est à gauche ou à droite

$$\Delta S = -N(p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2) \quad p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{V_i}{V}$$

$$N_1 = N_2 = N/2 \quad \Delta S = Nk \ln 2$$

45

2) Formule de Sackur-Tetrode

1912

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right)$$

On démontre ainsi une formule connue de la thermodynamique :
 Pour une mole, dépendance en température et volume :

$$S(T, V) = \frac{3R}{2} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S(T_0, V_0)$$

B.1.1. Gaz parfait monoatomique

Pour n moles d'un gaz parfait monoatomique, on admet que l'entropie est dans ce cas fonction uniquement des variables T et V . Son expression est

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

où $S(T_0, V_0)$ est une constante.

MPSI
 PCSI
 PTSI

2) Formule de Sackur-Tetrode

1912

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right)$$

On démontre ainsi une formule connue de la thermodynamique :
 Pour une mole, dépendance en température et volume :

$$S(T, V) = \frac{3R}{2} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S(T_0, V_0)$$

Classiquement, l'entropie n'est connue qu'à une constante additive près.

C'est en attribuant un volume h^3 à la cellule élémentaire de l'espace des phases, que l'entropie peut être déterminée de façon absolue.

47

3) Problème à basse température

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

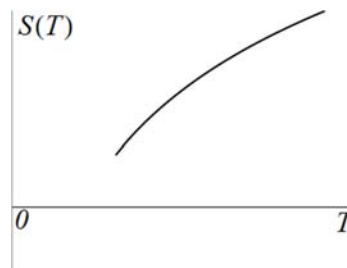
$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

a : distance typique entre particules

$$a^3 = \frac{V}{N}$$

On peut donc récrire :

$$\frac{S(T)}{k} \sim 3N \ln \frac{a}{\lambda_T}$$



48

3) Problème à basse température

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

$$\frac{S(T)}{k} = N \left(\ln \frac{V}{N\lambda_T^3} + \frac{5}{2} \right)$$

a : distance typique entre particules
 $a^3 = \frac{V}{N}$

On peut donc récrire :

$$\frac{S(T)}{k} \sim 3N \ln \frac{a}{\lambda_T}$$

Problème : l'entropie ne peut pas être négative !

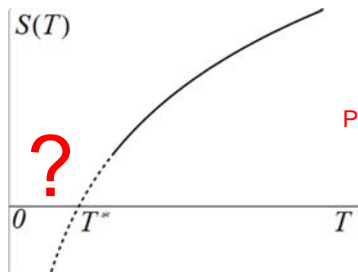
Ce calcul n'a de sens que si

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \ll a$$

Le calcul classique de l'entropie devient faux pour $T < T^*$

→ Température caractéristique $kT^* \simeq \frac{\hbar^2}{ma^2}$

Importance des effets quantiques pour $T < T^* \rightarrow$ voir les cours 5-8



Le gaz parfait – approche grand-canonique

$$\alpha = \beta\mu = \frac{\mu}{kT}$$

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_m e^{-\beta E_m + \alpha N_m} = \sum_N \mathcal{Z}_c(\beta, N) e^{\alpha N}$$

Pour le gaz parfait classique, la fonction de partition grand canonique s'obtient facilement à partir de la fonction canonique

$$\mathcal{Z}_c(\beta, N) = \frac{z_1^N}{N!}$$

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = \sum_N \frac{z_1^N}{N!} e^{\alpha N}$$



$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = e^{e^\alpha z_1}$$

Dans la limite classique, la fonction de partition canonique est facile à calculer, car il se trouve que les configurations pour chaque particule sont indépendantes des configurations pour les autres particules. Ce ne sera plus le cas dans la limite quantique où il sera nécessaire de calculer directement \mathcal{Z}_g .

limite classique :

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \ll a$$

$$z_1(\beta) \gg N$$

cf. p. 37

50

Le gaz parfait – approche grand-canonique

$$\alpha = \beta\mu = \frac{\mu}{kT}$$

De la fonction de partition grand-canonique du gaz parfait classique,

$$\mathcal{Z}_g(\beta, \alpha) = e^{e^\alpha z_1}$$

avec $z_1(\beta) = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} = \frac{V}{\lambda_T^3}$

on déduit les quantités

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \alpha} \right)_\beta$$

$$\langle N \rangle = e^\alpha z_1 = e^{\beta\mu} z_1$$

Relation entre μ et $\langle N \rangle$

$$\mathcal{A} = -kT \ln \mathcal{Z}_g$$

$$\mathcal{A} = -kT e^\alpha z_1 = -\langle N \rangle kT$$

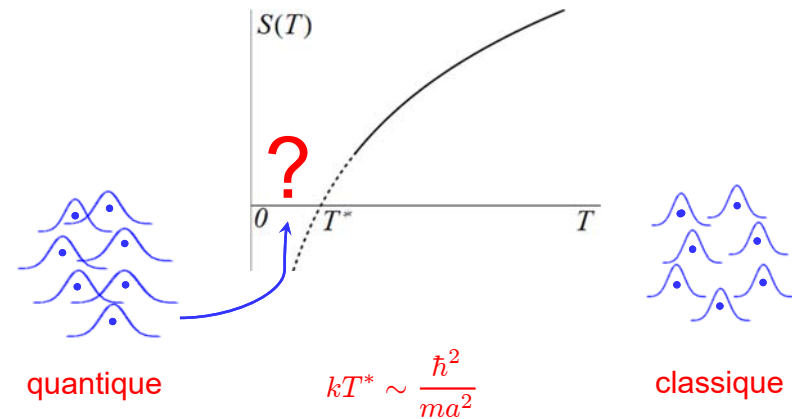
$$PV = \langle N \rangle kT$$

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_g}{\partial \beta} \right)_\alpha$$

$$\langle E \rangle = -e^\alpha \frac{\partial z_1}{\partial \beta} = -\frac{\langle N \rangle}{z_1} \frac{\partial z_1}{\partial \beta} = -\langle N \rangle \frac{\partial \ln z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT$$



Le gaz parfait à plus basse température...



$$kT^* \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

Quatre prochains amphis

Les gaz quantiques

Voir ou revoir...

amphi 8, PHY430, Manuel Joffre
« particules indiscernables »



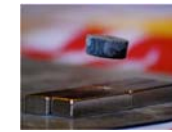
<https://moodle.polytechnique.fr/course/view.php?id=7781>

<https://enseignement.medias.polytechnique.fr/videos/arago-new-21-10-2019-151607-trimmed/>

Nombreux exemples et applications

Conséquences macroscopiques du comportement quantique microscopique

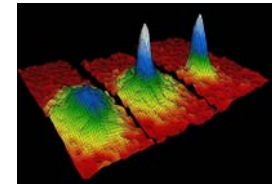
Électrons dans les solides, métaux, semiconducteurs, supraconducteurs



Naines blanches

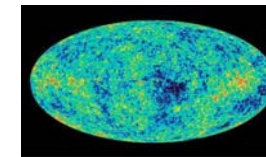
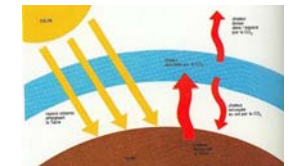


Gaz d'atomes ultra-froids

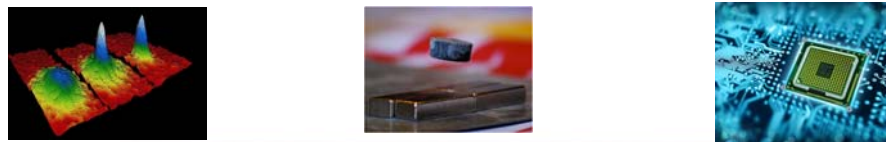


condensation de Bose-Einstein

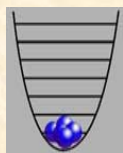
Thermodynamique du rayonnement



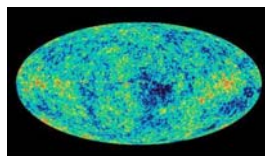
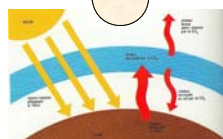
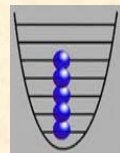
Rayonnement cosmologique



Bosons



Fermions



Poly de Physique Statistique 2020, coquille

Page 73, il faut lire :

$$c(T) = \frac{\partial \langle \epsilon \rangle}{\partial T} = k_B \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \quad (4.35)$$

Toute autre remarque ou correction est la bienvenue.