

III) Ensemble canonique

1°) Thermostat

2°) Fonction de partition

3°) Energie Libre

4°) Liens entre ensembles μ canonique et canonique

5°) Identités thermodynamiques

6°) Exemples simples

7°) Théorème de l'équipartition de l'énergie

8°) Systèmes à spectre borné

9°) Gaz polyatomiques: vibrations et rotations

10°) Fonction de partition partielle

III) Ensemble canonique

1°) Thermostat

On s'intéresse à la situation très courante d'un système (p) relativement petit, en contact thermique¹ avec un système très grand (Th) (il est à la limite thermodynamique).

La probabilité d'occupation des états de (p) est le but de ce chapitre.

Le terme 'ensemble' vient à nouveau de celle d'ensemble statistique du chapitre II.

-Le système (p+Th) est isolé, et on peut donc écrire que ses états sont équiprobables.

-Si p est dans le état 'i', (Th) a l'énergie $E_{\text{tot}} - E_i$.

-Dans ce cas T a $\Omega_T(E_{\text{tot}} - E_i)$ états accessibles

-La proba de 'i' est donc $\Omega_T(E_{\text{tot}} - E_i) / \Omega_{T+p}(E_{\text{toTh}})$

Comme $T \gg p$ en taille, E_i est une petite perturbation et $\Omega_T(E_{\text{tot}} - E_i) = \Omega_T(E_{\text{toTh}}) \exp(-\beta_T E_i)$ par définition de β_T

On a donc:

$$(1) \quad P_i = \exp(-\beta_T E_i) / Z \quad \text{avec} \quad Z = \sum_i \exp(-\beta_T E_i)$$

$$(2) \quad \Omega_{T+p}(E_{\text{toTh}}) = \Omega_T(E_{\text{toTh}}) Z$$

REMARQUES:

*La propriété (1) ne fait intervenir aucune propriété physique de (Th) mise à part sa température.

La propriété (2) indique que $\log Z$ est la contribution de (p) à l'entropie de (p)+(Th).

*La somme Z dans (1) est une somme sur des états, pas sur des niveaux.

*La situation de l'ensemble canonique est apparemment très différente de celle de l'ensemble canonique. Ici la probabilité d'un état dépend de ce état. Cette différence est fictive car il s'agit d'une dépendance avec l'énergie du état. Une telle dépendance existe aussi dans l'ensemble canonique.

2°) Fonction de partition

a) aspects formels

Pour connaître les propriétés physiques de (p) à β , il suffit de connaître les 'i', et de calculer $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$.

¹Voir Chap II pour une définition précise

Z s'appelle la fonction de partition de (p), elle ne fait pas intervenir (Th).

On peut formellement la connaître sans même connaître les 'i'. Il suffit de calculer $Z = \text{Tr} \exp(-\beta H)$ qui est identique à $\sum_i \exp(-\beta E_i)$ dans la base propre de H.

b) aspects pratique

Le gros avantage de Z par rapport à l'entropie microcanonique, est le fait que la contrainte d'énergie fixe est souvent très délicate à manipuler. Ici il suffit de sommer sur tout l'espace des degrés de liberté, sans restriction.

Comme nous l'avons mentionné au chapII, même pour un système isolé, une partie des degrés de liberté peut être considérée comme en contact avec le thermostat constitué par les autres degrés de liberté.

c) Exemples

Par exemple, pour le gaz parfait, un degré de liberté de un atome parmi N est dans l'ensemble canonique. On a donc $\rho(v_x) \propto \exp(-\beta m v_x^2 / 2)$

Pour nos spins 1/2 dans un champ B, on a :

$$Z_{\text{spin}} = 2 \cosh \beta \mu B$$

$$P(+)=\exp(\beta \mu B) / Z_1, \quad P(-)=\exp(-\beta \mu B) / Z_1, \quad m=P(+)-P(-)=\tanh \beta \mu B$$

etc...

3°) Energie Libre

a) définition

On rappelle que $\Omega_{T+p}(E_{\text{toTh}}) = \Omega_T(E_{\text{toTh}}) Z$, ce qui signifie que $\Sigma_{\text{tot}} = \Sigma_{\text{Thseul}} + \text{Log} Z$.

Une grande entropie de l'ensemble signifie un grand Z.

Pour des raisons de tradition, on préfère utiliser

$$F = -k_B T_{\text{Th}} \text{Log} Z$$

qui contient essentiellement la même information que $\text{Log} Z$.

Il est extrêmement important de se rappeler que F (ou $\text{log} Z$) est fonction de la température du thermostat, et des autres grandeurs fixées pour le système (p). F n'est pas réellement fonction de l'énergie de (p), car cette dernière est libre de fluctuer.

b) illustration de l'utilisation de F

*Le calcul de la pression se fait comme au I):

$$P = T \partial S_{\text{tot}} / \partial V |_{E_{\text{tot}}, N}$$

Ce qui conduit à $P = T \frac{\partial (-F/T)}{\partial V} |_{E_{\text{tot}}, N}$

Dans cette formule T est en fait la température T_{th} , qui ne dépend pas des modifications faites à (p) , et que l'on peut sortir de la dérivation ; dérivation que l'on peut considérer comme étant à T fixe ($=T_{\text{th}}$).

$$\text{Soit } P = -\partial F / \partial V |_{T, N}$$

*Le calcul de l'énergie moyenne de (p) se fait de la façon suivante:

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) / Z = -\partial \log Z / \partial \beta$$

On retrouve de façon indirecte une identité thermodynamique connue:

$$\langle E \rangle = \partial (F / k_B T) / \partial \beta |_{N, V} = -k_B T^2 \partial (F / k_B T) / \partial T |_{N, V} = -T^2 \partial (F / T) / \partial T |_{N, V}$$

En thermodynamique, cette relation est issue de $F = E - TS$ avec $dF = -SdT - PdV + \dots$, soit $S = -\partial F / \partial T |_{V, \dots}$ et donc:

$$F = E + T \partial F / \partial T |_{\dots} \quad \text{Soit } E = F - T \partial F / \partial T = -T^2 \partial (F / T) / \partial T$$

*Un apport important de l'ensemble canonique est l'évaluation des fluctuations, inaccessible à la thermodynamique:

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 \exp(-\beta E_i) / Z = \frac{\partial^2 Z}{Z \partial \beta^2}$$

$$\text{Soit } \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\partial^2 Z}{Z \partial \beta^2} - \left(\frac{\partial Z}{Z \partial \beta} \right)^2$$

4°) Liens entre ensembles μ canonique et canonique

a) Entropie dans l'ensemble canonique

L'entropie Σ_{can} des $\{p_i\}$ se calcule aisément:

$$\Sigma_{\text{can}} = - \sum_i p_i \log(\exp(-\beta E_i) / Z) = \log Z + \beta \langle E \rangle$$

On déduit de ce résultat que:

$$F = \langle E \rangle - T \Sigma_{\text{can}}$$

Il faut cependant se méfier du fait que l'entropie S_{can} ne doit pas être nécessairement être considérée comme étant la contribution de (p) à l'entropie totale.

*On peut considérer que la contribution de (p) est telle que $S_{\text{tot}} = S_{\text{th}}(E_{\text{tot}}) + S_p$, alors S_p doit être pris égal à $S_p = k_B \log Z$

On peut considérer aussi que la contribution de (p) est telle que $S_{\text{tot}} = S_{\text{th}}^ + S_p$

S_{th}^* étant alors évaluée lorsque (p) est en contact avec (Th)

Soit ici $S_{th}^* = S_{th}(E_{tot} - \langle E \rangle) = S_{th}(E_{tot}) - \langle E \rangle / T$ par définition même de T.

On a alors : $S_{tot} = S_{th}(E_{tot}) + k_B \log Z = S_{th}^* + \langle E \rangle / T + k_B \log Z = S_{th}^* + S_{can}$

b) Lien entre S_{can} et $S_{\mu can, p}(\langle E \rangle)$

Le second choix est physiquement attrayant car il conduit à retrouver l'additivité de l'entropie.

La question qui se pose alors est de savoir si $S_{can}(T, V, N)$ est identique à ce que serait $S_{\mu can}$ de (p) si il était isolé avec l'énergie $\langle E \rangle$. Cette question n'a aucun sens si (p) est petit, par contre si (p) est à la limite thermodynamique, cette question est très intéressante.

Dans cette limite, comme indiqué au chap II), le système (p) n'occupe que des états d'énergie E telle que $\partial S_{\mu can} / \partial E = 1/T_{th}$

L'entropie totale est alors $S_{th}^* + S_{\mu can}(\langle E \rangle)$, mais elle est aussi $S_{th}^* + S_{can}(T)$, on est donc conduit UNIQUEMENT POUR UN SYSTEME GRAND à écrire:

$$F = E - T_{\mu can} S_{\mu can}$$

La seule difficulté conceptuelle est de savoir quelles sont les variables dont dépendent les différentes grandeurs.

Dans le membre de gauche $F(T, N, V)$, dépend de la température T d'un thermostat.

Dans le membre de droite on peut considérer que $1/T(E, N, V) = \partial S(E, N, V) / \partial E$ est l'entropie μ canonique en fonction de E, N, V.

On peut aussi considérer que $E(T, N, V) = \langle E \rangle$, et $S(T, N, V)$ est l'entropie canonique.

Toutes ces grandeurs sont identiques du fait que E est pratiquement déterminée de façon unique par la mise en contact avec un thermostat.

5°) Identités thermodynamiques

Un système (S), peut être mis en contact avec divers réservoirs de grandeurs extensives (E,N,V).

Pour un système même petit, on définit pour chaque situation un potentiel thermodynamique qui est relié à l'entropie de l'ensemble des systèmes en contact.

Si (S) est lui même à la limite thermodynamique ; dans les situations envisagées, son état est indiscernable de celui qu'il serait, si il était isolé, mais avec les paramètres intensifs conjugués de E,N ou V sont égaux à ceux du réservoir correspondant.

Dans cette limite, les potentiels thermodynamiques dans les différentes situations sont liés par des identités, qui apparaissent dans la colonne de droite.

La colonne du milieu peut être considérée comme une définition des grandeurs apparaissant comme dérivées des potentiels thermodynamiques.

μ Canonique:

$$S(E,N,V), \quad dS = \frac{dE + PdV - \mu dN}{T}$$

Ceci permet de voir que μ =énergie que doit avoir une particule pour être injectée de façon adiabatique, à volume fixe.

Canonique:

$$F(T,N,V), \quad dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad F = E - TS$$

$-F/T$, représente à une constante près l'entropie totale $S+Th$

μ Canonique, isobare:

$$S(H,N,P), \quad dS = \frac{dH - VdP - \mu dN}{T}, \quad H = E + PV$$

Cette situation est celle d'un système isolé thermiquement mais qui peut échanger du volume, et donc du travail, avec un réservoir de volume.

La grandeur $H=E+PV$, mesure à une constante près l'énergie de l'ensemble Pressostat+système

En effet $dE_{\text{press}} = -PdV_{\text{press}} = +PdV$, soit $E_{\text{tot}} = E_s + PV + E_{\text{press}}(V=0)$

Les variations de H sont les variations d'énergie du système, lorsqu'on exclut le travail fourni au pressostat.

Canonique, isobare:

$$G(T,N,P), \quad dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad G = E - TS + PV$$

Cette situation est celle d'un système qui peut échanger du volume, et donc du travail, avec un réservoir de volume, et aussi de la chaleur avec un thermostat.

G représente, à une constante près le F de l'ensemble Pressostat+système.

$-G/T$ représente à une constante près l'entropie totale $S+Th+Pressostat$

Grand Canonique²

$$\Omega(T, V, \mu), \quad d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu, \quad \Omega = E - TS - \mu N$$

Cette situation est celle d'un système qui peut échanger des particules avec un réservoir de particules, et aussi de la chaleur avec un thermostat.

Ω représente, à une constante près le F de l'ensemble réservoir+système.

$-\Omega/T$ représente à une constante près l'entropie totale $S+Th+réservoir$

5.1°) Identités Additionnelles et fondamentales

a) Un composant

$G(T, N, P)$ et $\Omega(T, V, \mu)$ ont une particularité cruciale : elles sont des fonctions extensives de paramètres intensifs, sauf un.

$$\begin{array}{lll} \text{Donc:} & G(T, N, P) = Ng(T, P) \text{ et} & \Omega = V\omega(T, \mu) \\ \text{Par ailleurs} & \mu = \partial G / \partial N|_{T, P=g} \text{ et} & P = -\partial \Omega / \partial V|_{T, \mu=\omega} \end{array}$$

$$\text{Donc:} \quad G = N\mu \text{ et} \quad \Omega = -PV$$

Cette relation conduit à l'identité de Gibbs-Duhem:
 $Nd\mu = -SdT + VdP$ ou bien $-VdP = -SdT - Nd\mu$
 Qui sont équivalentes, et très utiles.

b) Plusieurs constituants

$G(T, \{N_i\}, P)$ est fonction extensive de paramètres intensifs et des $\{N_i\}$.

$$G(T, \{\lambda N_i\}, P) = \lambda G(T, \{N_i\}, P)$$

$$\text{Soit } \sum_i N_i \partial G / \partial N_i = G = \sum_i N_i \mu_i$$

$$\text{donc } \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\text{Gibbs-Duhem: } \sum_i N_i d\mu_i = -SdT + VdP$$

6°) Exemples simples

a) Gaz 3D

On calcule d'abord $z_{1,x}$ de un degré de liberté de un atome dans la direction x :

²Nous y reviendrons ultérieurement, au chapitre 'Grand Canonique'

$$z_{1,x} = \int \frac{dp dx}{h} \exp(-\beta p^2/2m) = L_x/h \sqrt{2\pi m k_B T}$$

Que l'on écrira avantageusement $z_{1,x} = L_x/\lambda$, avec $\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi m k_B T}$
 λ est la longueur d'onde de de Broglie, qui est (à des facteurs 2π près) celle d'une particule d'énergie $k_B T$.

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2 2\pi m k_B T}{2m h^2} = 2\pi k_B T/2$$

On calcule ensuite z_1 de un atome: $z_1 = z_{1,x} z_{1,y} z_{1,z} = V/\lambda^3$

On calcule ensuite Z_N de N atomes discernables:

$$Z_N = (z_1)^N = (V/\lambda^3)^N$$

On corrige ensuite Z_N de N! pour avoir des atomes indiscernables:

$$Z_N = (z_1)^N / N! = \left(\frac{V e}{N \lambda^3}\right)^N$$

$$F = -N k_B T \log\left(\frac{V e}{N \lambda^3}\right)$$

$$P = -\partial F / \partial V \big|_{T,N} = N k_B T / V$$

$$S = -\partial F / \partial T \big|_{V,N} = \frac{5 N k_B}{2} + N k_B \log\left(\frac{V}{N \lambda^3}\right)$$

$$E = F + TS = \frac{3 N k_B T}{2}$$

ou bien $E = -\partial \log Z / \partial \beta = \frac{3 N k_B T}{2}$

$$\mu = \partial F / \partial N \big|_{V,T} = -k_B T \log\left(\frac{V}{N \lambda^3}\right)$$

On retrouve bien des résultats de la thermodynamique:

$$\mu = -k_B T \log\left(\frac{V}{N}\right) + \mu^0(T)$$

$$S/N = k_B \log\left(\frac{V}{N}\right) + s^0(T)$$

Une différence importante est que $\mu^0(T)$, et $s^0(T)$ sont connus précisément.

b) gaz quantique, applicabilité 1/2 classique

gaz quantique, applicabilité N!

Dans le raisonnement ci dessus, on a implicitement supposé

que $\sum_{\vec{k}_x} \sim \int \frac{d\vec{k}_x}{2\pi/L_x}$, c'est à dire que

$$\frac{1}{2m} (h/L)^2 \ll k_B T, \text{ c'est à dire } L \gg \lambda$$

Ceci est la condition d'application de la limite semi classique, qui est largement applicable à toute température raisonnable.

Ordre de grandeur: $\lambda \sim 10\text{\AA}$ pour $T=1\text{K}$ et $m=m_{\text{He}}=4\text{g/mole}=6.6 \times 10^{-27}\text{kg}$
 Dans n'importe quelle boîte décente, $L \gg \lambda$!

Dans le raisonnement ci dessus, on a implicitement supposé que le nombre moyen de particule dans un $\mathbf{k}$ est $\ll 1$.

Cette condition est beaucoup plus restrictive:

V/λ^3 est environ le nombre d'état par particule. (signification de z_1)

Il faut donc que $V/\lambda^3 \gg N$ soit $L \gg \lambda (N)^{1/3}$

Si cette condition (intensive, et donc plus physique), est staisfaite, on a à peu près $Z_{\text{indisc}} = Z_{\text{disc}}/N!$. Sinon ça va pas du tout!

c) systèmes indépendants

Si on peut écrire $H = h_1(\{1q\}) + h_2(\{2q\})$, ou h_1 ne dépend **que** d'une partie $\{1q\}$ des d° de liberté (resp 2):

Ceci s'exprime par le fait que les $\{1q\}$ et les $\{2q\}$ n'ont pas d'énergie h_{12} , d'interaction qui dépendrait à la fois des $\{1q\}$ et $\{2q\}$.

On a alors trivialement $Z = z_1 \cdot z_2$ ou $z_{1,2}$ sont les FP des $\{1,2q\}$.

Ceci s'écrit encore comme $F = F_1 + F_2$.

Cette propriété très générale a été utilisée en 6°)-a)

Elle se généralise à plusieurs classes de d° de libertés, ou plusieurs systèmes sans interaction:

$$H = \sum_i h_i(\{iq\}), \text{ alors } Z = \prod_i z_i$$

Dans le cas particulier où les $\{\{iq\}\}$ sont identiques mais discernables, on a alors $Z = (z_1)^N$

Cette propriété très générale a été utilisée en 6°)-a)

e) paramagnétisme $s=1/2$ puis S

*N spins $1/2$, d'énergie $h_i = -\mu B_z S_{iz}$, $S_{iz} = \pm 1$
 $F = Nf$, $f = -k_B T \log(z_1)$, $z_1 = 2 \cosh(\beta \mu B)$

Il faudrait encore savoir automatiquement relier F à M .
 Ici c'est facile car $\langle E/N \rangle = -\partial \log(z_1) / \partial \beta = -MB = \mu B \tanh \beta \mu B$, soit
 $M/N \mu = \tanh(\beta \mu B)$

*N spins S , d'énergie $h_i = -\mu B_z S_{iz}$, $S_{iz} = -S, \dots, S$

$$F = Nf, \quad f = -k_B T \log(z_1), \quad z_1 = \sum_{S_z=-S}^S \exp(-\beta \mu B S_z)$$

$$\begin{aligned}
\text{Soit } z_1 &= \exp(\beta\mu BS) \frac{1 - \exp(-\beta\mu B(2S+1))}{1 - \exp(-\beta\mu B)} \\
&= \frac{\exp(\beta\mu B(2S+1)/2) - \exp(-\beta\mu B(2S+1)/2)}{\exp(\beta\mu B/2) - \exp(-\beta\mu B/2)} \\
&= \frac{\text{sh}(\beta\mu B(2S+1)/2)}{\text{sh}(\beta\mu B/2)}
\end{aligned}$$

Le maximum accessible étant $M_{\text{sat}} = N\mu S$, on calcule M/M_{sat} en fonction de $\beta\mu B$

$$= \frac{\text{sh}(\beta\mu B(2S+1)/2)}{\text{sh}(\beta\mu B/2)}$$

Alors, à nouveau:

$BM/N = \partial \text{Log}(z_1) / \partial \beta$, soit

$$M/M_{\text{sat}} = (2S+1)/2S \coth(x(2S+1)/2) - 1/2S \coth(x/2)$$

avec $x = \beta\mu B$

On vérifiera sans difficulté que $M/M_{\text{sat}} \rightarrow 1$ pour $x \gg 1$

Les différentes fonctions de Brillouin(S) donnant M/M_{sat} en fonction de $\beta\mu_{\text{sat}}B = x$ ont globalement des formes semblables, mais font intervenir explicitement S comme paramètre.

La pente initiale est:

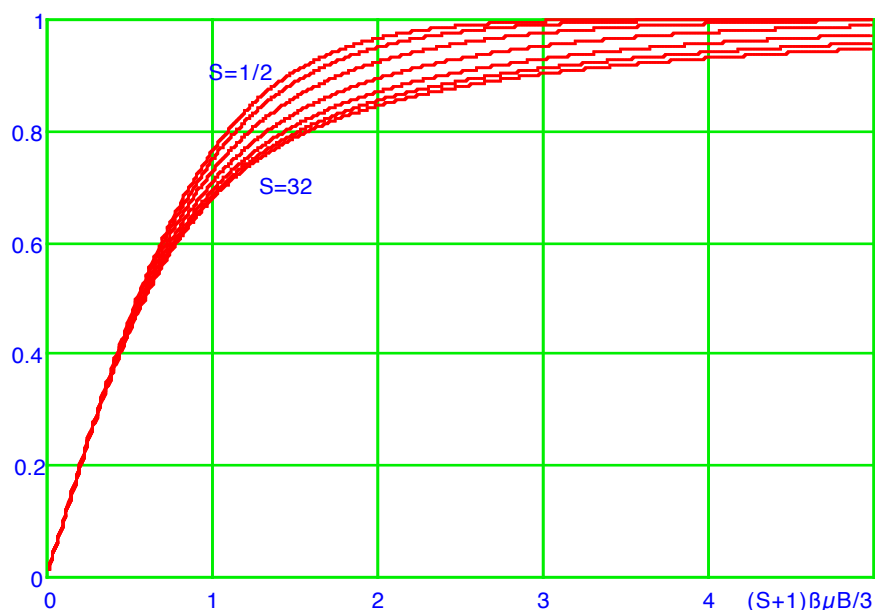
$$\begin{aligned}
(2S+1)/2S \coth(x(2S+1)/2) - 1/2S \coth(x/2) &= 0/x, \\
\text{il faut } \coth x &= (1 + x^2/2) / (x + x^3/6) = (1 + x^2(1/2 - 1/6)) / x = (1 + x^2/3) / x = 1/x + x/3
\end{aligned}$$

$$\text{Soit } \{(2S+1)/2S \cdot x(2S+1)/2 - x/2\} / 2S \cdot 1/3 = x/3 \{(2S+1)^2 - 1\} / 4S = x/3 \{4S^2 + 4S\} / 4S^2 = x/3 (S+1)$$

$$M/N = \beta\mu^2 B / 3 \quad S(S+1) = CB/T, \quad C = \mu^2 S(S+1) / 3k_B$$

La bonne variable est donc $y = (S+1)x/3$

$$M/M_{\text{sat}} = (2S+1)/2S \coth(3y(2S+1)/2(S+1)) - 1/2S \coth(3y/2(S+1))$$



7°) Théorème de l'équipartition de l'énergie

a) Enoncé des hypothèses et du théorème

Il faut faire très attention à ce théorème, qui est souvent appliqué à tort. Lorsqu'il est bien utilisé, il est cependant d'une efficacité redoutable.

*Il faut un degré de liberté q (ou p !), qui varie dans $]-\infty, +\infty[$ qui apparaît dans le Hamiltonien **uniquement** sous la forme :

$$h_q = \frac{k}{2} q^2.$$

A la limite semi-classique, q intervient dans Z sous la forme $Z = z_q Z_{\text{autre}}$, avec la $z_q = \int_{-\infty}^{+\infty} dq \exp(-\beta \frac{k}{2} q^2)$.

On en déduit immédiatement que q est gaussien avec $\langle \frac{k}{2} q^2 \rangle = k_B T / 2$, c'est à dire $\langle h_q \rangle = k_B T / 2$.

On retiendra donc que tout degré de liberté satisfaisant à (*) contribue de $k_B T / 2$ à l'énergie interne.

b) Illustrations

Les exemples les plus connus sont la capacité calorifique du gaz parfait monoatomique $C_V = 3 \frac{Nk_B}{2}$.

En présence de degrés de liberté de rotation (2 degrés pour une **diatomique**), et si ils satisfont (*), il faut ajouter $2 \frac{Nk_B}{2}$ soit $C_V = 5 \frac{Nk_B}{2}$

De même pour les vibrations, mais là il faut faire attention au dénombrement:

Un hamiltonien de vibration comprend une vitesse et une élongation : soit $2 k_B / 2$ supplémentaires

$$C_V = 7 \frac{Nk_B}{2}$$

c) osc harmonique, limite classique

Nous allons préciser ici les cas le théorème ne s'applique pas, sur l'exemple de l'oscillateur harmonique quantique.

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2.$$

En méca.Qu, on ne peut pas considérer que ces deux termes sont indépendants, car ils ne commutent pas l'un avec l'autre: $[q, p] = i\hbar$. Cependant on connaît les micro-états $|n\rangle$

d'énergie $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$. Dans la suite, on mettra l'origine des énergies en $\hbar\omega(1/2)$, ce qui facilitera l'écriture.

On a alors $Z = \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}$, $P(n) = \exp(-\beta\hbar\omega)/Z$ avec les moyennes calculées plus haut.

Limites intéressantes:

• $\beta\hbar\omega \gg 1$, On a alors $Z=1$ (un seul état occupé, celui avec $n=0$), et $\langle E \rangle / \hbar\omega \sim \exp(-\beta\hbar\omega)$. Ce cas est très fréquent : lorsque un degré de liberté correspond à une énergie caractéristique très supérieure à $k_B T$, on a cette loi exponentielle.

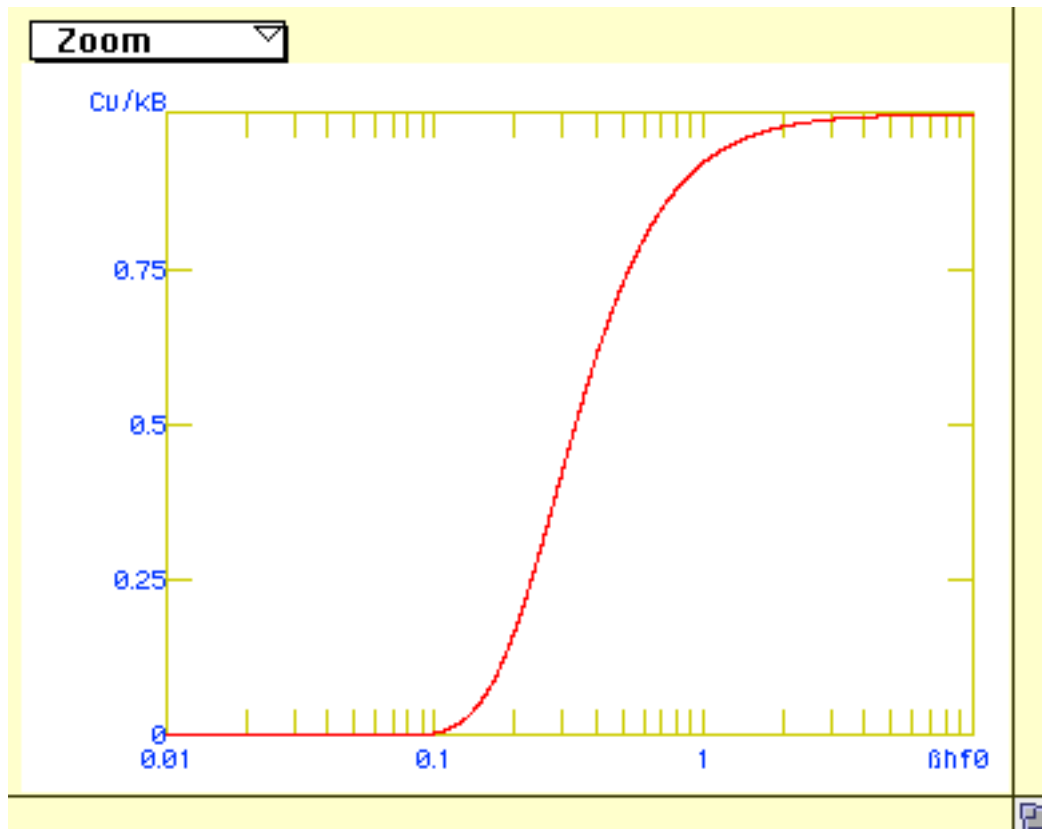
• $\beta\hbar\omega \ll 1$, On a alors $Z = k_B T / \hbar\omega \gg 1$ (grand nombre d'états accessibles, celui avec $n=0$), et $\langle E \rangle = k_B T$. Ce cas est celui du théorème de l'équipartition, avec ici deux degrés de liberté p et q.

• Cas général $E / \hbar\omega = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$

Cette distribution est caractéristique d'un système où les niveaux d'énergie sont non dégénérés et équidistants du quantum $\hbar\omega$. Cette situation est extrêmement fréquente, et fut à l'origine de la découverte (par Planck) de la constante de Planck.

$$\text{On a alors } k_B T^2 C_V / (\hbar\omega)^2 = \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} = \frac{1}{4 \text{sh}^2(\beta\hbar\omega/2)}$$

$$C_V / k_B = \frac{(\beta\hbar\omega)^2}{4 \text{sh}^2(\beta\hbar\omega/2)}$$



8°) Systèmes à spectre borné

a) Enoncé des hypothèses et du théorème

L'objet de ce paragraphe est de donner un résultat contraire à celui du théorème de l'équipartition, afin d'insister sur les hypothèses de ce théorème.

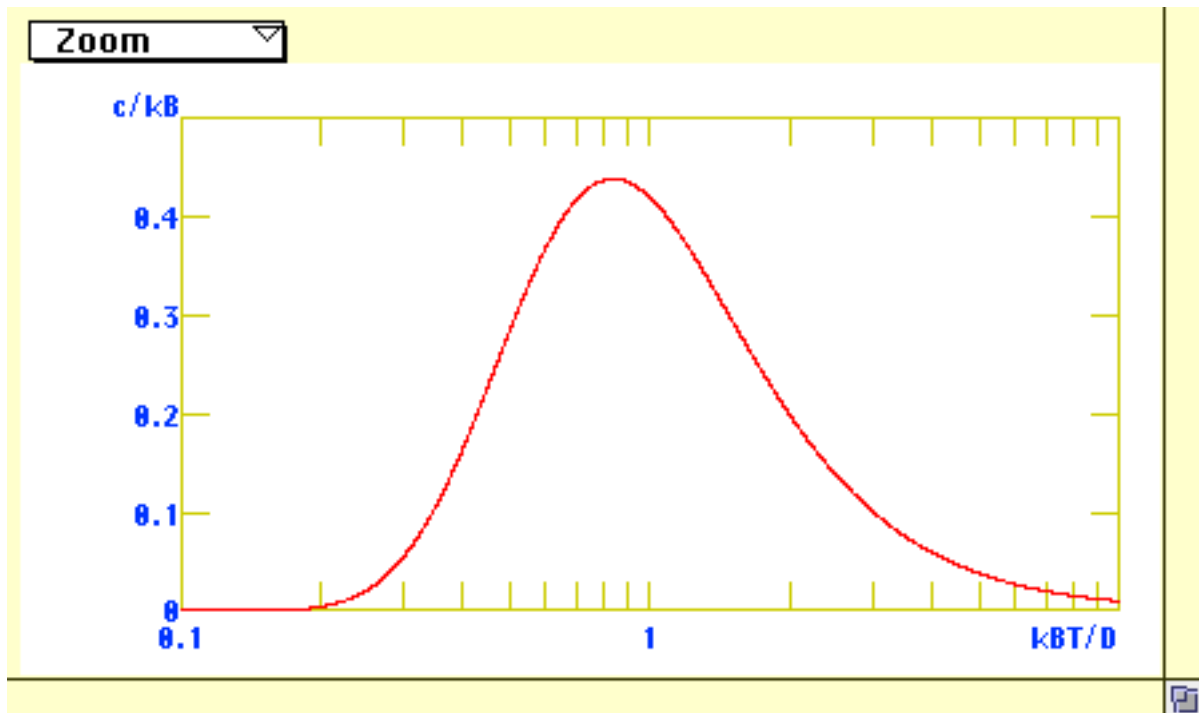
Pour un système à spectre borné ($E_{\max} - E_{\min} < \infty$), lorsque $k_B T \gg D$, tous les états deviennent équiprobables dans l'ensemble canonique. $\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$ a sensiblement la valeur qu'il aurait à $T = \infty$, $\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \text{Tr}(H^2) / \text{Tr}(\text{Id}) - (\text{Tr}(H) / \text{Tr}(\text{Id}))^2$. On a alors $k_B T^2 C_V = D$. Ce type de comportement de $C_V \sim 1/T^2$ est très courant, et caractéristique d'un degré de liberté à spectre borné.

b) exemple

Le cas du spin 1/2 dans un champ se généralise aux systèmes à deux niveaux, également très répandus:

Si un (ou plusieurs) degrés de liberté conduisent à deux énergies $E = \pm \Delta$, alors $z = 2 \cosh \beta \Delta$, $\langle E \rangle = -\Delta \tanh \beta \Delta$, $k_B T^2 C_V / \Delta^2 = (1 - \tanh^2 \beta \Delta)$
 $C_V / k_B = (\beta \Delta)^2 (1 - \tanh^2 \beta \Delta)$.

Pour $\beta \Delta \ll 1$, on retrouve $C_V / k_B = (\Delta / k_B T)^2$, avec $\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \Delta^2$.



9°)Gaz polyatomiques: vibrations et rotations

a)Vibrations

Bien que l'on puisse calculer sans difficulté la C_v d'un oscillateur harmonique (7°b)), il est utile de savoir comparer $k_B T$ et $\hbar \omega_{\text{vib}}$.

Pour la plus part des mollécules, l'énergie de vibration correspond à une T_{vib} de l'ordre de 100 à 10000K. Dans le domaine de $T=300\text{K}$, on est donc souvent dans le cas intermédiaire $k_B T \sim \hbar \omega_{\text{vib}}$, qui conduit à des valeurs de $2C_v/k_B$ non entières.

b)Rotations

Il faut d'abord un Hamiltonien. On se limite ici à une mollécule diatomique. Dans le référentiel du CdM, on a uniquement l'Ec de la particule relative $L = \mu \mathbf{v}^2/2$ ou μ est la masse réduite, et $\mathbf{v}$ sa vitesse. Ici, on considère que la distance internucléaire r est fixe, et donc $\mathbf{v}^2 = r^2/2(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta \dot{\phi}^2)$. Soit $p_\theta = \mu r^2 \dot{\theta}$; $p_\phi = \mu r^2 \sin^2\theta \dot{\phi}$

*Soit en M.Q: $H = \frac{1}{2\mu r^2}(p_\theta^2 + p_\phi^2/\sin^2\theta)$, $[\theta, p_\theta] = i\hbar$, $[\phi, p_\phi] = i\hbar$

On a une expression bien plus simple si on identifie d'abord le moment cinétique $\mathbf{L}/\mu r^2 = \dot{\theta} \mathbf{u}_\phi - \dot{\phi} \sin\theta \mathbf{u}_\theta$

*Soit en M.Q: $H = \frac{1}{2\mu r^2} \mathbf{L}^2$, dont on connaît les états propres

$|l, m\rangle$, d'énergies $E_{l,m} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} l(l+1)$

Apparaît ainsi l'échelle $k_B T_r = \frac{\hbar^2}{\mu r^2}$. Pour $\mu = m_p/2$, $r = a_0$ on a $T_r = 170K$. Pour toute molécule autre que H_2 , $T_r \sim 1-10K$

Ces deux approches paraissent très différentes, mais on est ici simplement confronté au problème de la traduction de H en termes quantiques.

De fait $[\theta, p_\theta] = i\hbar$, $[\phi, p_\phi] = i\hbar$ conduisent de façon UNIQUE à $p_\theta = \hbar/i \partial/\partial\theta$ et $p_\phi = \hbar/i \partial/\partial\phi$

On aurait alors $H = \frac{-\hbar^2}{2\mu r^2} (\partial^2/\partial\theta^2 + \frac{\partial^2}{\sin^2\theta\partial\phi^2})$

Cette expression ressemble beaucoup à $H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \Delta$; avec Δ sur la sphère $= 1/r^2 \{ \frac{\partial}{\sin\theta\partial\theta} (\frac{\sin\theta\partial}{\partial\theta}) + \frac{\partial^2}{\sin^2\theta\partial\phi^2} \}$ dont les fonctions propres sont les Y_l^m avec $\Delta Y_l^m = -l(l+1)/r^2 Y_l^m$

La différence est issue du fait que classiquement

$\frac{p_\theta}{\sin\theta} (\sin\theta p_\theta) = p_\theta^2$ mais pas en mécaquantique.

En fait la forme Δ a l'avantage d'être invariante par changement d'axe polaire, ce qui est un minimum!

On peut alors tranquillement appliquer le théorème d'équipartition, mais en dénombrant **2 variables** p_θ et p_ϕ , ou deux composantes de $\mathbf{L}$. De fait dans le référentiel propre $(\mathbf{u}_r, \mathbf{u}_\theta, \mathbf{u}_\phi)$ $\mathbf{L}$ n'a que deux composantes $\neq 0$. Soit $C_{vrot} = 2 k_B/2$

Le fait que $\mathbf{L}$ n'a que deux composantes peut se comprendre à partir du cas général d'une molécule avec un tenseur d'inertie $\mathbf{I}$ non singulier $E_c = \frac{1}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{I}^{-1} \mathbf{L}$, ou $\mathbf{L}$ a bien trois composantes et pour lequel $C_{vrot} = 3 k_B/2$. Si une des composantes de $\mathbf{I}^{-1}$ est très grande, ce degré de liberté de rotation va dans son état fondamental et ne contribue plus à C_v . Le cas diatomique est le cas limite où $I_{rr} = 0$, $I_{rr}^{-1} = +\infty$

Cas explicitement quantique:

$$Z = \sum_{l,m} \exp(-\beta/\beta_r l(l+1)/2) = \sum_l (2l+1) \exp(-\beta/\beta_r l(l+1)/2)$$

A la limite $T \gg T_r$: prenant $J = l(l+1)$, $(2l+1) \cdot 1 = dJ$, soit

$$Z = \int_0^\infty dJ \exp(-\beta/2\beta_r J) = 2\beta_r/\beta = 2(T/T_r), \text{ et } \langle E \rangle = k_B T = 2 k_B T/2$$

Avec la limite 1/2 classique on aurait:

$$Z = \int \frac{d\theta dp_\theta d\phi dp_\phi}{h^2} \exp(-\beta/2\beta_r(p_\theta^2 + p_\phi^2/\sin^2\theta))$$

Il serait plus logique d'avoir comme élément de volume dans l'espace des phases l'angle solide $\sin\theta d\theta d\phi$. Ceci s'obtient en prenant $P_\theta = p_\theta$, $P_\phi = p_\phi / \sin\theta$, on a alors $d\theta dp_\theta d\phi dp_\phi = d\theta dP_\theta d\phi dP_\phi / |\partial P_i / \partial p_j|$, ou $|\partial / \partial|$ est le jacobien (changement d'élément de volume), qui vaut ici: $|\partial P_i / \partial p_j| = 1/\sin\theta$.

$$Z = \int \frac{\sin\theta d\theta dP_\theta d\phi dP_\phi}{h^2} \exp(-\beta/2\beta_r(P_\theta^2 + P_\phi^2)) = 4\pi(2\pi\beta_r k_B T/h^2) = 2(T/T_r)$$

10°) Fonction de partition partielle

a) Définition, utilisation

Il arrive fréquemment qu'une certaine grandeur interne **extensive** (notée x) soit libre de varier spontanément, mais que la fonction de partition à x fixé, ait un sens et puisse être évaluée. On peut alors facilement en déduire la densité de probabilité de x .

Soit $Z(x, T, N, V, \dots)$ la fonction où x est fixé.

On a alors $Z_{\text{tot}}(T, N, V, \dots) = \int dx Z(x, \dots)$

Il doit être clair que cette formule est approximative en ce sens que il n'est pas clair si l'élément d'intégration doit effectivement être dx , ou bien $x dx$ ou n'importe quoi d'autre. Même l'unité de Z_{tot} est en faite incorrecte.

Quant à la D.P. de x , elle est évidemment $Z(x)/Z_{\text{tot}}$, ce résultat étant indépendant de la difficulté soulevée ci dessus.

A la limite thermodynamique, de toute façon, nous allons nécessairement avoir un maximum très pointu de $Z(x)$, et x seza spontanément toujours très proche de ce maximum.

On aura alors $Z_{\text{tot}} \sim Z(x_{\text{max}})$, avec x_{max} l'extremum de $Z(x)$. On peut y compris facilement évaluer $\langle \Delta x^2 \rangle = (-\partial^2 \text{Log}(Z) / \partial x^2)^{-2}$

Tout cela sera encore plus transparent en utilisant $F(x, \dots) = -k_B T \text{Log}(Z(x, \dots))$. x sera toujours égal au minimum de $F(x)$. On aura $F_{\text{tot}} = F(x_{\text{max}})$ et $\langle \Delta x^2 \rangle = k_B T / (\partial^2 F / \partial x^2)$

b) Exemple: dissociation de H₂

On a la réaction $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$. Si on note N_p le nombre total d'atomes de H, N_{H_2} de molécules, et N_{H} d'atomes dissociés, on a $N_p = 2N_{\text{H}_2} + N_{\text{H}}$ fixé, et N_{H}/N_p libre de varier.

Fixons donc N_H , on a alors³: $Z(x)=(z_2)^{N_{H2}}(z_1)^{N_H}$, ou encore: $F(N_H)=N_{H2}f_2+N_Hf_1$ ou $z_{1,2}$ (resp $f_{1,2}$) sont les fonctions de partition (resp energie libre) par particule. La valeur la plus probable⁴ de N_{H2} est celle ou $dF=(f_2-f_1)dN_H=0$ soit $2f_1=f_2$

Avec $z_{1,2}=(V/N_{1,2} \xi_{1,2})$, ceci devient $(V/N_H \xi_H)^2=V/N_{H2} \xi_{H2}$, ou encore $[N_{H2}]/[N_H]^2=K=\xi_{H2}/\xi_H^2$.

Les experts auront découvert ici la loi d'action de masse, ou on connait la constante K qui fait intervenir les degrés de liberté de chaque espèce.

On a montré plus haut que $z_i = \frac{V e}{N_i \lambda_i^3} z_{vib,i} z_{rot,i}$.

On voit dans cet exemple, que la constante de Planck intervient explicitement dans la constante d'équilibre (à travers λ_i), même si on se place à température élevée. Ceci vient du dénombrement 1/2 classique des états. L'évaluation correcte des constantes d'équilibre requiert donc l'approximation semi classique. C'est un cas important ou l'apport de la mécastat est indiscutable comparativement à la thermodynamique qui ne saurait prédire la valeur de K.

c)Prédictions qualitatives

Le calcul complet sera fait en TD, mais on peut d'ores et déjà prédire les deux limites possibles:

Lorques $[N_p]$ est très faible, l'entropie est plus grande si on augmente le nombre de degré de liberté de position. On s'attend à trouver $[N_H] \gg [N_{H2}]$

Dans le cas contraire, à condition que la température soit faible comparativement à l'energie de liaison, on aura $[N_H] \sim [N_{H2}] \exp(-\beta E_{liaison}) \ll [N_{H2}]$

A la limite $\beta E_{liaison} \ll 1$, les concentrations seront du même ordre.

Afaire:Liouville, Particules indiscernables, Corps noir,...

³On percevra un nombre grand d'hypothèses cachées : absence d'interactions entre molécules...

⁴On aura percu que le calcul en passant par $F(x)$ revient a chercher le maximum de $\text{Log}(P(x))$, ceci conduit à un parallèle très fort avec la mise en contact de deux systèmes.