

Compte rendu LP15 :
Etude statistique d'un système en contact avec un thermostat.
Probabilités canoniques.

Niveau L3

Prérequis :

- ensemble microcanonique
- paramagnétisme
- thermodynamique
- oscillateur harmonique quantique

La leçon présentée dans ce compte rendu est quelque peu clarifiée et j'ai ajouté les thèmes que je n'ai pas eu le temps de présenter durant mon passage. Elle sera donc sans doute un peu longue pour 50 min...

Intro :

Le formalisme microcanonique est très pratique pour décrire un système isolé pour lequel l'énergie reste constante. On va désormais s'intéresser à des systèmes plus réalistes où seule la température est imposée et dans lequel les échanges d'énergie sont possibles.

- I) Du microcanonique au canonique
- 1) Subdivision du système, notion de thermostat

On considère un système Σ contenant N_Σ particules, d'énergie totale E_Σ et de volume total V_Σ , fermé et isolé à l'équilibre thermique. Il est constitué de deux parties, l'une appelée thermostat τ contenant N_τ particules d'énergie totale E_τ et de volume V_τ , et l'autre étant notre système d'étude contenant N particules d'énergie totale E et de volume V .

On a alors les égalités suivantes vérifiées :

$$\begin{aligned} N_\Sigma &= N_\tau + N, \quad N_\tau \gg N \\ E_\Sigma &= E_\tau + E, \quad N_\tau \gg N \\ V_\Sigma &= V_\tau + V, \quad N_\tau \gg N \\ T &= T_\Sigma = T_\tau \end{aligned}$$

D'après les résultats de la thermodynamique et par extensivité et additivité de l'entropie :

$$S(E_\Sigma, N_\Sigma, V_\Sigma) = S(E_\tau, N_\tau, V_\tau) + S(E, N, V) = k \ln(\Omega) = -k \ln(p), \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

- 2) Distribution de probabilité canonique

On considère un microétat i particulier pour lequel on a :

$$\begin{aligned} E_{\text{tau}} &= N_{\text{tau}} \varepsilon - \varepsilon_i \\ E &= N \varepsilon + \varepsilon_i, \quad \varepsilon = \frac{E_\Sigma}{N_\Sigma}, \quad \varepsilon_i \sim N \varepsilon \ll N_\tau \varepsilon \end{aligned}$$

L'entropie pour ces microétats vérifie :

$$\begin{aligned} S(N_{\text{tau}} \varepsilon - \varepsilon_i, N_{\text{tau}}, V_{\text{tau}}) &= S(N_{\text{tau}} \varepsilon, N_{\text{tau}}, V_{\text{tau}}) - \varepsilon_i \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N_\varepsilon} + \varepsilon_i^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{N_\varepsilon} + o\left(\frac{N}{N_\tau}\right)^2, \\ \ln \Omega(N_{\text{tau}} \varepsilon - \varepsilon_i, N_{\text{tau}}, V_{\text{tau}}) &= \ln \Omega(N_{\text{tau}} \varepsilon, N_{\text{tau}}, V_{\text{tau}}) - \frac{\varepsilon_i}{kT} + o\left(\frac{N}{N_\tau}\right) \end{aligned}$$

La probabilité pour un tel microétat est alors :

$$p_i(N, V, T) = \frac{\Omega(N_{\text{tau}} \varepsilon - \varepsilon_i, N_{\text{tau}}, V_{\text{tau}})}{\Omega(N_\Sigma \varepsilon, N_\Sigma, V_\Sigma)} = \frac{\Omega(N_{\text{tau}} \varepsilon, N_{\text{tau}}, V_{\text{tau}})}{\Omega(N_\Sigma \varepsilon, N_\Sigma, V_\Sigma)} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

On note $g_i = e^{\frac{s_i}{k}}$ la dégénérescence de ce microétat i .

On a alors pour l'énergie ε_i :

$$p_{\varepsilon_i}(N, V, T) = \frac{g_i \Omega(N_{\tau}, \varepsilon - \varepsilon_i, N_{\tau}, V_{\tau})}{\Omega(N_{\Sigma}, \varepsilon, N_{\Sigma}, V_{\Sigma})} = \frac{\Omega(N_{\tau}, \varepsilon, N_{\tau}, V_{\tau})}{\Omega(N_{\Sigma}, \varepsilon, N_{\Sigma}, V_{\Sigma})} e^{-\frac{(\varepsilon_i - TS_i)}{kT}}$$

La probabilité étant normalisée, on a :

$$p_i(N, V, T) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z(N, V, T)}, \quad Z(N, V, T) = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

Rmq :

-On voit à partir de la formule précédente :

$$e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \sim 1, \varepsilon_i \ll kT, \quad e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \sim 0, \varepsilon_i \gg kT$$

d'où $Z(N, V, T)$ est environ le nombre de microétats thermiquement accessible par le système.

-On pose par commodité $\beta = \frac{1}{kT}$

3) Approximation continue

Lorsque le système considéré est classique, les énergies forment un continuum, on a alors

$$\varepsilon_i \rightarrow H([\vec{q}_j, \vec{p}_j], j \in [1, N])$$

On définit donc la densité de probabilité comme :

$$\rho(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{e^{-\beta H}}{Z(N, V, T)}, \quad Z(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N}} \iint e^{-\beta H} dq_j^{3N} dp_j^{3N}$$

Rmq :

De même pour certains systèmes quantiques, on utilise plutôt des densités de probabilité par commodité des calculs. Ils faudra toutefois veiller à vérifier pour ces systèmes que la différence entre deux niveaux d'énergie voisins soit faible devant kT !

II) Fonction de partition canonique et variables internes

1) Énergie libre-calcul des variables internes

On remarque que lors du passage du microcanonique au canonique, on a effectué le changement suivant :

$$\Omega(E, N, V) = e^{\frac{S}{k}} \rightarrow Z(T, N, V) = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i - TS_i}{k}}$$

On a changé l'une des variable de notre problème, ce qui induit un changement de la fonction caractérisant notre système.

Ceci est très similaire au changement de potentiel en thermodynamique, de la négentropie pour un système isolé à l'énergie libre pour un système au contact d'un thermostat.

On définit donc, comme on avait défini l'entropie statistique en microcanonique, une énergie libre statistique vérifiant :

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

Calculons désormais l'énergie moyenne de notre système :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N, V}$$

Par des calculs similaires, on obtient :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N, T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} \quad \langle \mu \rangle = \frac{-1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T}$$

$$\langle S \rangle = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\ln Z}{\beta} \right)_{N, V} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} \quad \langle C_V \rangle = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{N, V} = \frac{\Delta E^2}{kT^2}$$

Rmq :

-En thermodynamique, on avait : $dF = -SdT - PdV + \mu dN$

On retrouve donc bien que les valeurs moyennes des grandeurs statistiques correspondent bien aux valeurs thermodynamiques des variables internes en identifiant énergie libre statistique et

thermodynamique.

-Le lien entre ΔE^2 et C_V est généralement connu sous le nom de théorème de fluctuation-dissipation et peut être appliqué à d'autres systèmes.

2) Exemple du gaz parfait monoatomique

On considère une enceinte cubique de largeur L , remplie de N particules identiques de gaz parfait monoatomique classique.

L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

La fonction de distribution canonique s'écrit :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} \int e^{-\frac{\beta p_i^2}{2m}} dp_i^{3N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\lambda_{th}}\right)^{3N}, \quad \lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

On en déduit les résultats classiques suivants :

$$P = \frac{NkT}{V}, \quad S = Nk \left(\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{N \lambda_{th}^3}{V} \right) \right), \quad C_V = \frac{3}{2} Nk$$

3) Théorème d'équipartition de l'énergie

On considère un système classique de hamiltonien : $H(q, x_i) = Aq^2 + f(x_i)$

Calculons la valeur moyenne de l'énergie associée au terme en q :

$$\langle Aq^2 \rangle = \frac{1}{Z} \iint Aq^2 e^{-\beta(Aq^2 + f(x_i))} dq dx_i = \frac{-\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta Aq^2} dq \right) = \frac{-1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{\pi}{\beta A} \right) = \frac{1}{2} kT$$

La valeur moyenne de toute contribution apparaissant uniquement de manière quadratique dans le hamiltonien est donc égale à $\frac{1}{2} kT$.

On retrouve alors facilement la valeur de l'énergie moyenne et de C_V pour le gaz parfait monoatomique. On comprend également la loi de Dulong et Petit donnant la capacité thermique à haute température des solides, modélisés par N oscillateurs harmoniques indépendants :

$$C_V = 3Nk$$

Enfin, on peut confirmer ce théorème de manière expérimentale grâce à l'expérience de Kappler : on accroche un miroir au bout d'un pendule de torsion dans une enceinte thermostatée, on envoie sur le miroir un faisceau laser permettant par réflexion d'obtenir l'angle duquel le miroir tourne.

On mesure alors $\langle \theta^2 \rangle$, $\langle C \theta^2 \rangle = kT$, on en déduit en connaissant C une valeur de

$$k \simeq 1,41 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ en très bon accord avec la constante.}$$

(Expérience de Kappler illustrée dans le livre *La physique statistique en exercices*, d'Hubert Krivine et Jacques Treiner)

III) Applications

1) Solide d'Einstein

Il s'agit là d'un raffinement de la loi de Dulong et Petit, en considérant cette fois $3N$ oscillateurs harmoniques quantiques identiques et indépendants. Un microétat correspond à une liste de $3N$ nombre quantique. La fonction de partition est :

$$Z(N, T) = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} \right)^{3N} = \left(2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)^{-3N}$$

$$E = 3N \frac{\hbar \omega}{2} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right), \quad C_V = 3Nk \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^2}$$

Le modèle n'est pas parfait, on a bien évolution de la capacité avec la température mais l'évolution quand $\beta \hbar \omega \rightarrow \infty, i.e. T \rightarrow 0$ n'est pas la bonne !

2) Système à deux niveaux-paramagnétisme $\frac{1}{2}$

On considère un ensemble de N systèmes à 2 niveaux identiques et indépendants.

Les niveaux d'énergie seront notés $\frac{\pm g\mu B}{2} = \pm \varepsilon$.

La fonction de partition s'écrit : $Z(N, T) = (2 \operatorname{ch}(\beta \frac{g\mu B}{2}))^N$

On calcul alors :

$$\langle M \rangle = \frac{kT}{V} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z = \frac{Ng\mu}{2V} \operatorname{th}(\beta \frac{g\mu B}{2}), \quad \chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N(g\mu)^2}{4VkT}$$

On retrouve la loi de Curie, donnant l'évolution de la susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques en fonction de la température.

On peut éventuellement ajouter les calculs de :

$$\langle E \rangle = \frac{-\partial}{\partial \beta} \ln Z = N \varepsilon \operatorname{th}(\beta \varepsilon), \quad C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = Nk(\beta \varepsilon) \frac{1}{\operatorname{ch}(\beta \varepsilon)^2}$$

Ces calculs sont applicables à tout système à 2 niveaux mais la leçon est déjà longue donc je ne suis pas sûr que l'on aie le temps de le présenter.

Rmq :

Le modèle à 2 niveaux est important car il reflète de nombreuses situations pour lesquelles $kT \ll \hbar \omega$ où seuls deux niveaux sont thermiquement accessibles.

Conclusion :

Ce nouvel outil nous permet une extension du formalisme microcanonique, permettant de résoudre des problèmes dans lesquels notre système n'est plus isolé. On a pu retrouver bon nombre de résultats de thermodynamique à partir de considérations microscopiques, créant ainsi un lien plus clair entre propriétés microscopiques et macroscopiques.

On abordera dans une prochaine leçon le cas des systèmes ouverts en introduisant le formalisme grand-canonique.

Questions :

- Qu'est-ce que g , β , μ_B pour le paramagnétisme ?

Dans la théorie paramagnétique, g est le facteur de Landé, $\mu_B = \frac{q\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr et $\beta = \frac{1}{kT}$

- Pourquoi $\langle E \rangle \neq \frac{3}{2} NkT$ pour le solide d'Einstein ?

Pour le solide d'Einstein, on n'a plus un système classique donc le théorème d'équipartition de l'énergie n'est plus valable. Il faut considérer un système aux niveaux d'énergie discrets. On ne calcul plus alors une intégrale gaussienne mais la somme est directement calculable. Elle donne une dépendance de l'énergie différente de celle de Dulong et Petit. Cette loi se retrouve quand même à haute température.

- D'où sort la fonction de partition canonique du système à 2 niveaux ?

Le calcul est simple en prenant le 0 en énergie comme la moyenne des énergies des deux niveaux. On a alors des énergies $\pm \varepsilon$. La fonction de partition pour une particule s'écrit alors $z = e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon} = 2 \operatorname{ch}(\beta \varepsilon)$.

- Pourquoi peut-on écrire $Z = z^N$?

Pour un système de N particules identiques et indépendantes, on a une énergie de la forme :

$$E = \sum_i \varepsilon_i, \quad \text{on peut alors séparer le calcul de la fonction de partition pour chaque particule}$$

i avec $\exp(\sum_i \varepsilon_i) = \prod_i \exp(\varepsilon_i)$. Enfin, si les particules sont identiques, on a simplement :

$$\prod_i \exp(\varepsilon_i) = (\exp(\varepsilon_i))^N$$

- En quoi consiste le modèle de Debye ?

Pour le modèle de Debye, on prend en compte la dispersion des phonos dans le réseau, on aura alors non plus une pulsation unique mais un ensemble de pulsations différentes pour les oscillateurs harmoniques de notre modèle :

$$Z = \int_0^{\infty} g(\omega) Z_{Einstein}(N, T, \omega) d\omega$$

Ce modèle permet d'obtenir la bonne évolution de $C_V \propto T^3$ à basse température.

- Pourquoi Einstein a-t-il utilisé ce modèle ?

Il cherchait à rendre compte de l'évolution constatée expérimentalement de la capacité calorifique en fonction de la température.

- Pourquoi la limite HT revient-elle à Dulong et Petit ?

On peut calculer dans ce modèle l'ensemble des valeurs en utilisant la fonction de distribution de Bose-Einstein à potentiel chimique nul, on prend par exemple l'énergie :

$$E = \int_0^{\infty} f_{BE}(\varepsilon, T) \rho(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon$$

Lorsque $kT \gg \hbar\omega$, on a : $E \simeq \int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} \rho(\varepsilon) d\varepsilon$. On retrouve alors les résultats classiques dont le théorème d'équipartition de l'énergie !

- $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$, pourquoi ? Quel est le lien avec la MQ ?

On définit cette longueur d'onde à partir de la relation de de Broglie : $p = \frac{h}{\lambda}$.

Le terme $\int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp = \sqrt{2\pi m kT}$ à la dimension d'une impulsion. Son origine est l'agitation thermique puisqu'elle tend vers 0 à BT. On peut alors définir la longueur d'onde thermique. Le lien avec la MQ vient de la relation de de Broglie, à une particule d'impulsion p est associée une onde de longueur $\frac{h}{p}$.

- Pourquoi diviser par $N!$ la fonction de partition ?

Les particules de notre système sont indiscernables, on doit alors lors du décompte de nos différents microétats enlever l'ensemble des permutations des particules. Elles sont au nombre de $N!$ d'où le résultat !

- Pourquoi diviser par h chaque terme $dq_i dp_i$?

Pour obtenir un nombre de microétats classique fini, on doit paver l'espace des phases en volumes élémentaires. Or, d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, on a :

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \text{ Le volume élémentaire sera donc de l'ordre de grandeur de } h. \text{ Ce volume}$$

élémentaire n'intervient pas lors du calcul des grandeurs statistique. On fixe donc sa valeur à h .

- Pourquoi l'entropie totale est la somme de celle du thermostat et du système ?

Dans la description de notre système, on considère que les termes d'interaction sont des termes à courte portée, qui n'interviennent donc qu'aux frontières entre le système et le thermostat. Or, l'ensemble comptant un grand nombre de particules, les termes d'énergie de surface sont négligeables par rapport à ceux de volume. Seuls les termes de volume sont donc à considérer. Or, ils sont indépendants entre eux donc on peut simplement faire la somme de leur énergie respective. Il en va de même pour l'entropie.

- Le modèle du gaz parfait est-il vrai pour un seul atome ?

Si l'on considère une particule de gaz isolé, oui puisqu'il s'agit alors d'un gaz très isolé. Si l'on considère une particule de gaz donnée dans un ensemble, elle ne représentera pas forcément la moyenne de notre ensemble de particule...

- Peut-on utiliser ce formalisme pour décrire une particule unique ?
On ne fait nul part ici l'hypothèse que le système étudié possède un grand nombre de particules donc oui.

Commentaires :

On peut faire le système de spin $\frac{1}{2}$ dès le début.

La partie sur le thermostat est nécessaire au début.

L'approximation continue peut être placée en prérequis.

Le lien avec la thermodynamique peut être fait dans l'autre sens.

On peut enchaîner le GPM par le GP diatomique en parlant des ddl gelés.

La compétition entre énergie et entropie est intéressante à développer.

On peut faire des exercices sur la théorie cinétique des gaz : les atmosphères des différentes planètes en fonction de leur vitesse de libération. Cet exercice est présent dans la section Facteur de Boltzmann du livre *Leçons de Thermodynamique*, de Bruno Latour. Aborder les limites HT et Bt de la théorie.

Donner l'ordre de grandeur de kT à température ambiante $kT \sim 25 \text{ meV}$.

Bibliographie :

-*Physique Statistique*, Bernard Diu

-*Leçon de Thermodynamique*, Bruno Latour

-*La physique statistique en exercice*, Hubert Krivine