

# Cours de Physique Statistique Avancée

Professeur Mabrouk Benhamou  
Faculté des Sciences à Meknès

Public cible  
Étudiants de Licence SMP  
Semestre 6

Année académique 2020

## Chapitre 3

# De la Physique Statistique à la Thermodynamique

# Contenu du chapitre 3

1. But du chapitre.
2. Principe Zéro.
3. Premier Principe.
4. Deuxième Principe.
5. Troisième Principe.
6. Limite thermodynamique.
7. Potentiels thermodynamiques.

# 1. But du Chapitre

- **Retrouver les lois de la Thermodynamique par application des Principes de la Physique Statistique.**
- **Point de départ :** Présentation des Principes de la Thermodynamique, du point de vue microscopique.
- **Introduction des potentiels thermodynamiques :** Liens microscopiques.

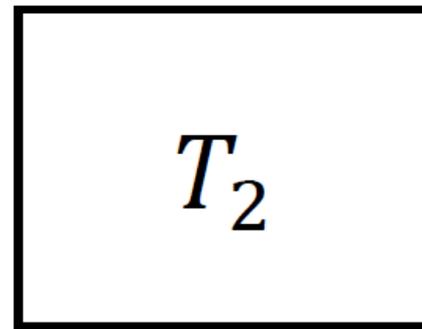
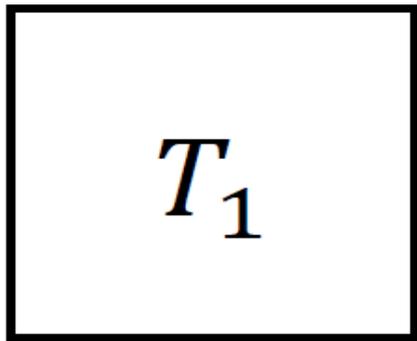
## 2. Principe Zéro.

C'est le principe d'égalité des températures.

**Énoncé macroscopique :**

*Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique.*

**Avant contact :** Deux systèmes séparés 1 et 2.



Après contact : Un seul système.

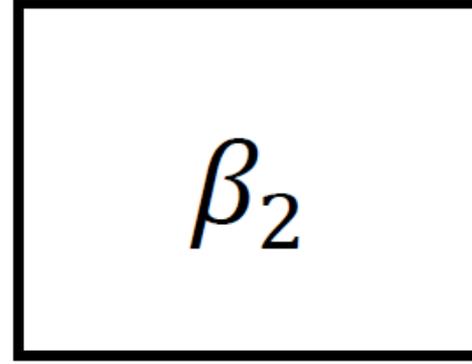
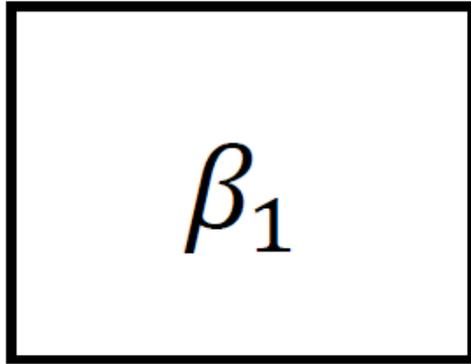


Paroi diatherme

L'ensemble est enveloppé par une **paroi adiabatique**. La température finale est comprise entre les températures initiales.

# Point de vue microscopique :

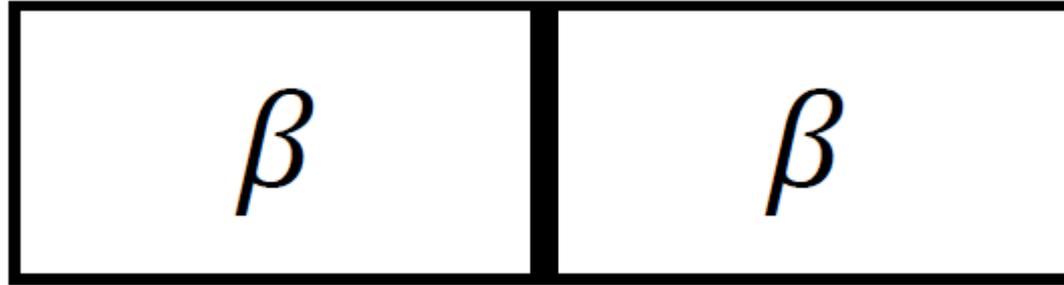
**Avant contact** : Deux systèmes séparés 1 et 2.



$$\hat{D} = \frac{1}{Z(\beta_1)} e^{-\beta_1 \hat{H}_1} \otimes \frac{1}{Z(\beta_2)} e^{-\beta_2 \hat{H}_2}$$

• 
$$\hat{D} = \frac{1}{Z(\beta_1)Z(\beta_2)} e^{-\beta_1 \hat{H}_1 - \beta_2 \hat{H}_2} \quad (1)$$

**Après contact** : Deux systèmes séparés 1 et 2.



$\beta$  est entre  $\beta_1$  et  $\beta_2$ .

**Échange thermique** : Introduction d'un couplage aléatoire,  $\delta\hat{V}(t) \ll \hat{H}_1, \hat{H}_2$  :

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \delta\hat{V}(t) \simeq \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Donc, la relation (1),  $\hat{D} = \frac{1}{Z(\beta_1)Z(\beta_2)} e^{-\beta_1\hat{H}_1 - \beta_2\hat{H}_2}$ ,  
pour les systèmes séparés, est remplacée par :

$$\bullet \quad \hat{D} \simeq \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)} \quad (2)$$

lorsque ceux-ci sont en contact thermique.

- Une comparaison entre (1) et (2) montre que le contact thermique a permis l'égalisation des multiplicateurs de Lagrange.

**Conclusion :** Le multiplicateur de Lagrange  $\beta$  est une échelle de température.

### 3. Premier Principe.

**C'est le principe de la conservation de l'énergie.**

#### **Énoncé macroscopique :**

*Il existe une fonction d'état,  $U$ , appelée énergie interne, telle que sa variation d'un état 1 à un état 2 est égale à la somme du travail,  $W_{1\rightarrow 2}$ , et de la quantité de chaleur,  $Q_{1\rightarrow 2}$ , échangés :*

$$U_2 - U_1 = W_{1\rightarrow 2} + Q_{1\rightarrow 2}$$

Transformation infinitésimale :  $dU = \delta W + \delta Q$

## Point de vue microscopique :

- Comme la valeur moyenne de l'énergie,  $\langle \hat{H} \rangle$ , est une quantité conservée dans le temps (voir Polycopié), elle ne peut être que l'énergie interne thermodynamique :

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{H})$$

Thermo.

PS

C'est l'expression microscopique de l'énergie interne.

- Écriture infinitésimale :

$$dU = \text{Tr}(d\hat{D} \cdot \hat{H}) + \text{Tr}(\hat{D} \cdot d\hat{H})$$

- Dans l'ensemble canonique :

$$U = \sum_m p_m E_m$$

- Déplacement d'équilibre :  $E_m \rightarrow E_m + dE_m$ ,

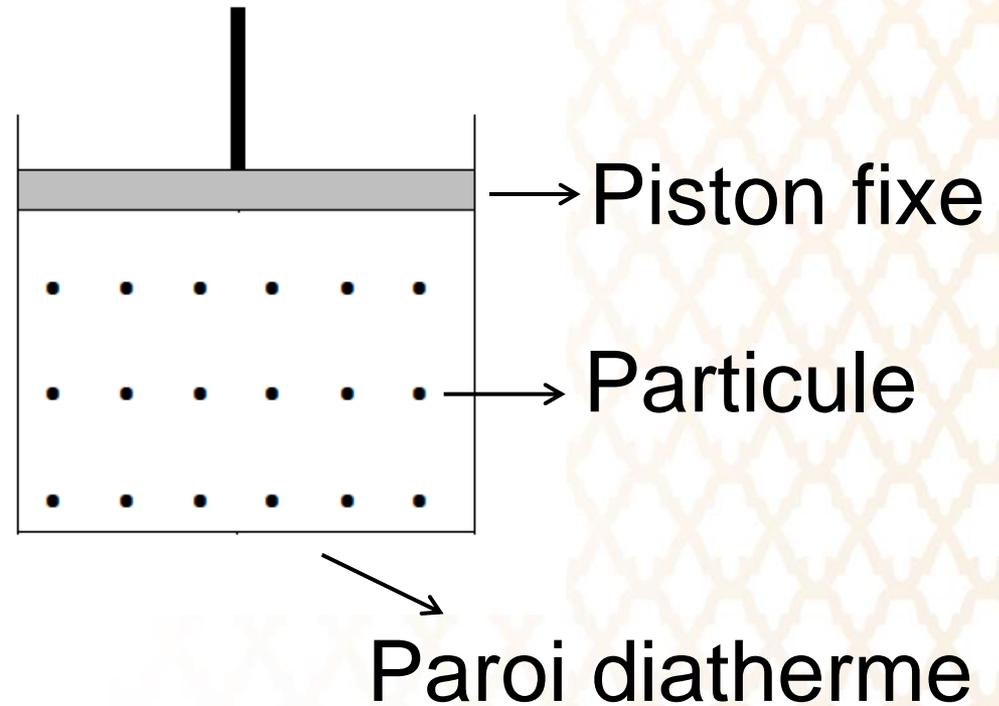
$$p_m \rightarrow p_m + dp_m$$

$$dU = \sum_m dp_m E_m + \sum_m p_m dE_m$$

# Échange de chaleur :

$$W = 0 ,$$

*Transformation  
isochore.*



- Au niveau microscopique, l'échange de chaleur se fait par l'ajout d'un couplage aléatoire,  $\delta\hat{V}(t)$ , à l'Hamiltonien libre,  $\hat{H}_0$ . Le Hamiltonien total est :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \delta\hat{V}(t)$$

$\delta\hat{V}(t) \ll \hat{H}_0$  : *Transformation quasi-statique.*

**Conséquence** : Les niveaux d'énergie gardent les mêmes positions et le système ne peut que transiter d'un niveau à un autre, mais les probabilités  $\{p_m\}$  changent.

**Expression microscopique de l'échange de chaleur :**

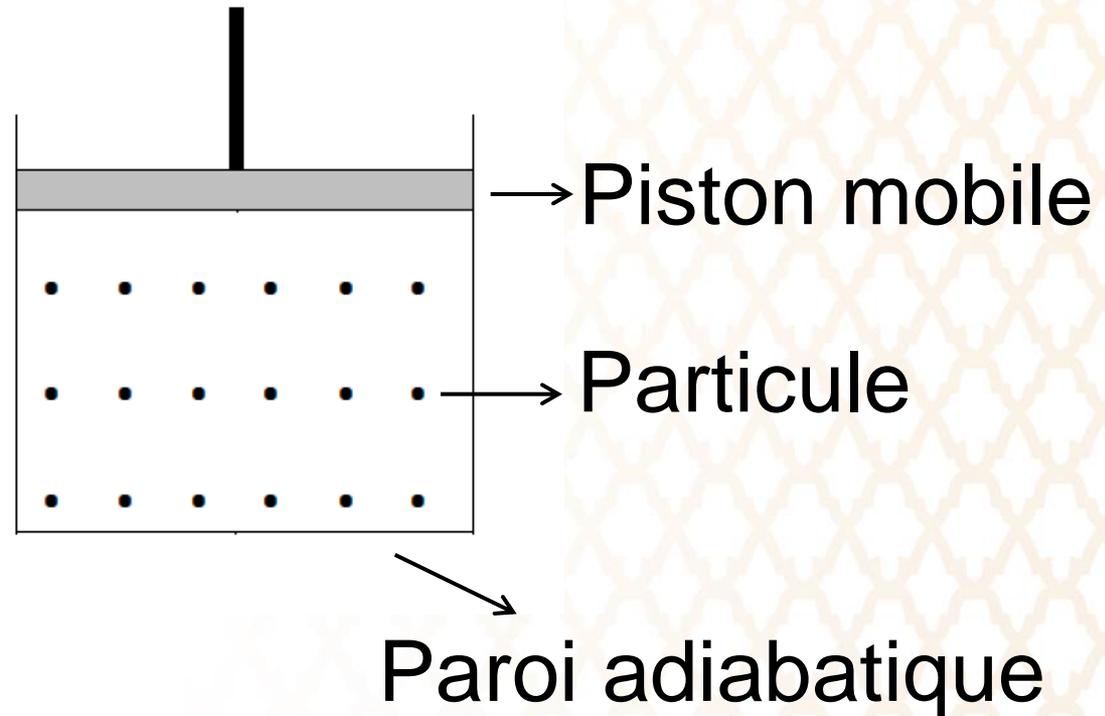
$$\delta Q = \text{Tr}(d\hat{D} \cdot \hat{H}) = \sum_m dp_m E_m$$

Noter que :  $\text{Tr}(\hat{D} \cdot d\hat{H}) = 0$ .

# Échange de travail :

$$Q = 0 ,$$

*Transformation  
adiabatique.*



- Au niveau microscopique, l'échange de travail se manifeste par des déformations des niveaux d'énergie  $\{E_m\}$  dans un sens ou dans un autre, tout en ayant les mêmes probabilités  $\{p_m\}$ .

# Expression microscopique de l'échange de travail :

$$\delta W = \text{Tr}(\hat{D} \cdot d\hat{H}) = \sum_m p_m dE_m$$

Noter que :  $\text{Tr}(d\hat{D} \cdot \hat{H}) = 0$ .

- Généralement,  $\hat{H}$  dépend des paramètres externes,  $\{\zeta_\alpha\}$ , comme le volume,  $\Omega$ , le champ magnétique,  $B$ ...

- Lors d'un déplacement d'équilibre :

$$\zeta_\alpha \rightarrow \zeta_\alpha + d\zeta_\alpha$$

$$\hat{H}(\zeta_\alpha) \rightarrow \hat{H}(\zeta_\alpha) + d\hat{H}(\zeta_\alpha)$$

$$d\hat{H}(\zeta_\alpha) = \sum_{\alpha} \frac{\partial \hat{H}}{\partial \zeta_\alpha} d\zeta_\alpha$$

Les  $\{\partial \hat{H} / \partial \zeta_\alpha\}$  et les  $\{\zeta_\alpha\}$  sont donc des variables conjuguées.

- Le travail élémentaire échangé est :

$$\delta W = \text{Tr}(\hat{D} \cdot d\hat{H}) = \sum_{\alpha} \text{Tr} \left( \hat{D} \cdot \frac{\partial \hat{H}}{\partial \zeta_{\alpha}} \right) d\zeta_{\alpha}$$

Posons :

$$X_{\alpha} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \zeta_{\alpha}} \right\rangle = \text{Tr} \left( \hat{D} \cdot \frac{\partial \hat{H}}{\partial \zeta_{\alpha}} \right)$$

Les  $\{X_{\alpha}\}$  sont appelés "forces". Soit

$$\delta W = \sum_{\alpha} X_{\alpha} d\zeta_{\alpha}$$

## Exemple 1 : Fluides.

$$\delta W = -P d\Omega ,$$

$$X = -P$$

$$P = -\text{Tr} \left( \hat{D} \cdot \frac{\partial \hat{H}}{\partial \Omega} \right) , \quad P = - \sum_m p_m \frac{\partial E_m}{\partial \Omega}$$

## Exemple 2 : Substances magnétiques.

$$\delta W = \vec{M} \cdot d\vec{B} , \quad \vec{X} = \vec{M} \text{ (aimantation)}$$

$$\vec{M} = \text{Tr} \left( \hat{D} \cdot \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{B}} \right) , \quad \vec{M} = \sum_m p_m \frac{\partial E_m}{\partial \vec{B}}$$

**Transformation quelconque :  $W \neq 0, Q \neq 0$ .**

$$dU = \text{Tr}(\hat{D} \cdot d\hat{H}) + \text{Tr}(d\hat{D} \cdot \hat{H})$$

## 4. Deuxième Principe.

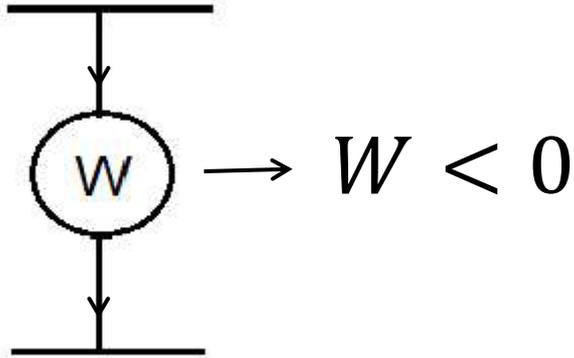
**C'est le principe de production de l'énergie.**

**Énoncés macroscopiques :**

**Énoncé de Carnot :**

*Un système thermodynamique ne peut produire ou recevoir du travail que s'il est en contact avec au moins deux sources de chaleur, une chaude et l'autre froide.*

$$Q_1, T_1 > T_2$$



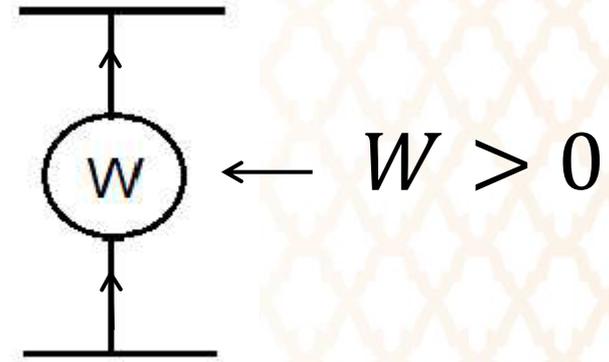
$$Q_2, T_2$$

Machines thermiques

Machines à vapeur

Moteurs Stirling ...

$$Q_1, T_1 > T_2$$



$$Q_2, T_2$$

Pompes à chaleur

Réfrigérateurs...

# Énoncé de Clausius :

*Il existe une fonction d'état, appelée entropie,  $S$ , telle que sa variation, lors d'une transformation réversible, est proportionnelle à celle de la quantité de chaleur :*

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

La température  $T$  est le *facteur intégrant*.

Pour une transformation irréversible :

$$S_2 - S_1 > \sum_j \int_{Source\ j} \frac{\delta Q_j}{T_j}$$

## Point de vue microscopique :

On se place dans l'ensemble canonique, la variation de l'entropie statistique est :

$$dS_m = k_B \beta dU \quad (1)$$

La variation de l'entropie thermodynamique est :

$$dS_t = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} \quad (2)$$

Par identification de (1) avec (2), les deux entropies coïncident,  $S_m = S_t$ , et

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

## 5. Troisième Principe.

**C'est le principe de Nernst.**

**Énoncé macroscopique :**

*Il est impossible d'atteindre le zéro absolu 0 K.*

**Point de vue microscopique :**

On part de l'expression de l'entropie statistique :

$$S = k_B \ln Z_c + k_B \beta U$$

$$Z_c = \sum_{E_m} g(E_m) e^{-\beta E_m} \sim g(E_0) e^{-\beta E_0}, \quad \beta \rightarrow \infty$$

$E_0$  : énergie de l'état fondamental.

$g(E_0)$  : sa multiplicité.

$$U = - \frac{\partial \text{Log} Z_c}{\partial \beta} \sim E_0, \quad \beta \rightarrow \infty$$

Soit

$$S \sim k_B \text{Log} g(E_0), \quad \beta \rightarrow \infty$$

**Conclusion** : A  $T = 0$  K, on a un ordre total et  $S = 0$  (état pur). Donc,  $g(E_0) = 1$ , et le niveau d'énergie fondamental n'est pas dégénéré.

# 6. Limite thermodynamique.

## 6.1. Définition.

- Pour les fluides, cette limite signifie :

$N \rightarrow \infty$  et  $\Omega \rightarrow \infty$ , à densité,  $\rho = N/\Omega$ , fixée.

- *Dans la limite thermodynamique, tous les ensembles statistiques sont équivalents pour la description de la Physique, autant choisir l'ensemble qui donne lieu à des calculs plus simples (voir Polycopié ou TD Série 2).*

## 6.2. Classification des grandeurs physiques.

- Les grandeurs physiques considérées sont fonction des variables  $(U, N, \{\zeta_\alpha\})$  et se répartissent en deux catégories : les grandeurs extensives ou les grandeurs intensives.

### Grandeurs extensives :

- Celles-ci englobent l'énergie, l'entropie et généralement les grandeurs thermodynamiques.
- Une fonction  $f(U, N, \{\zeta_\alpha\})$  est **extensive** si :

$$f(\lambda U, \lambda N, \{\lambda \zeta_\alpha\}) = \lambda f(U, N, \{\zeta_\alpha\})$$

pour tout nombre réel  $\lambda$ . Mathématiquement,  $f$  est une fonction homogène de ses variables, de degré 1.

• La relation précédente est équivalente à la formule d'Euler :

$$U \frac{\partial f}{\partial U} + N \frac{\partial f}{\partial N} + \sum_{\alpha} \zeta_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial \zeta_{\alpha}} = f$$

Cette définition montre que les variables  $U$ ,  $N$  et  $\{\zeta_{\alpha}\}$  sont extensives.

# Grandeurs intensives :

- Celles-ci englobent la pression, la température, et généralement les multiplicateurs de Lagrange.
- Une fonction  $f(U, N, \{\zeta_\alpha\})$  est **intensive** si :

$$f(\lambda U, \lambda N, \{\lambda \zeta_\alpha\}) = f(U, N, \{\zeta_\alpha\})$$

pour tout nombre réel  $\lambda$ . Mathématiquement,  $f$  est une fonction homogène de ses variables, de degré 0.

- La relation précédente est équivalente à la formule d'Euler :

$$U \frac{\partial f}{\partial U} + N \frac{\partial f}{\partial N} + \sum_{\alpha} \zeta_{\alpha} \frac{\partial f}{\partial \zeta_{\alpha}} = 0$$

**N.B. :** Tous les multiplicateurs de Lagrange  $\{\beta_i\}$  sont *intensives* et les grandeurs physiques  $\{\langle \hat{A}_i \rangle\}$  sont *extensives*.

# 7. Potentiels thermodynamiques.

## 7.1. Définition.

*Un potentiel thermodynamique est une fonction de certaines variables d'état, qui permet d'étudier les propriétés thermodynamiques à l'équilibre (chaleur spécifique, compressibilité isotherme, équation d'état...).*

## 7.2. Potentiel chimique.

*C'est l'énergie nécessaire pour faire varier le nombre de particules d'une unité.*

**Notation :**  $\mu$ .

## **Relation avec le multiplicateur de Lagrange**

$\alpha$  :

Lorsqu'on fait varier le nombre de particules,  $N$ , d'une *unité*, l'opérateur  $\alpha\hat{N}$  dans la distribution grand canonique devient :  $\alpha\hat{N} + \alpha\hat{I}$  ou  $\alpha\hat{N} - \alpha\hat{I}$ , donc

$$\mu = \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{ou} \quad \alpha = \beta\mu = \frac{\mu}{k_B T}$$

**N.B.** : Le potentiel chimique est une grandeur *intensive*.

## 7.3. Entropie.

Partons de la relation thermodynamique :

$$dU = \delta Q + \delta W_m + \delta W_c$$

Ici,  $\delta W_m = \sum_{\sigma} X_{\sigma} d\zeta_{\sigma}$  est l'énergie mécanique,  $\delta W_c = \mu dN$  est le travail chimique, et  $\delta Q = T dS$ .

On trouve :

$$dS = k_B \beta dU - k_B \beta \mu dN - k_B \beta \sum_{\sigma} X_{\sigma} d\zeta_{\sigma}$$

$S$  est donc une fonction des variables  $(U, N, \{\zeta_{\sigma}\})$ , en plus elle est *extensive*.

## 7.4. Énergie libre d'Helmholtz.

- $U = U(S, N, \{\zeta_\sigma\})$  : On a

$$dU = TdS + \mu dN + \sum_{\sigma} X_{\sigma} d\zeta_{\sigma}$$

- D'habitude, on choisit comme variables d'état,  $(T, N, \{\zeta_\sigma\})$  et le potentiel thermodynamique est l'énergie libre d'Helmholtz, qui se déduit de l'énergie interne par transformation de Legendre, où l'entropie,  $S$ , est échangée en température,  $T$  :

$$F(T, N, \{\zeta_\sigma\}) = U(S, N, \{\zeta_\sigma\}) - TS(U, N, \{\zeta_\sigma\})$$

$$dF = -TdS + \mu dN + \sum_{\sigma} X_{\sigma} d\zeta_{\sigma}$$

- De l'expression de l'entropie à  $N$  fixé :

$$S = k_B \text{Log} Z_c + k_B \beta U$$

où  $Z_c$  est la fonction de partition canonique, l'on déduit l'**expression microscopique** de  $F$  :

$$F(T, N, \{\zeta_\sigma\}) = -k_B T \text{Log} Z_c(T, N, \{\zeta_\sigma\})$$

# Équation d'état :

**Fluide** :  $X = -P$  et  $\zeta = \Omega$ ,

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial \Omega} \right)_{T,N} = k_B T \left( \frac{\partial \text{Log} Z_c(T, N, \Omega)}{\partial \Omega} \right)_{T,N}$$

C'est l'équation d'état :  $f(P, \Omega, T) = 0$ .

**Substance magnétique** :  $\vec{X} = \vec{M}$  et  $\vec{\zeta} = \vec{B}$ ,

$$\vec{M} = \left( \frac{\partial F}{\partial \vec{B}} \right)_{T,N} = -k_B T \left( \frac{\partial \text{Log} Z_c(T, N, \vec{B})}{\partial \vec{B}} \right)_{T,N}$$

C'est l'équation d'état :  $g(\vec{M}, \vec{B}, T) = 0$ .

## 7.5. Enthalpie libre.

- On considère un fluide, d'énergie libre d'Helmholtz,  $F(T, N, \Omega)$ , et on décide de travailler avec la variable pression,  $P$ , au lieu du volume,  $\Omega$ .
- On fait une transformation de Legendre sur  $F$ , en définissant un nouveau potentiel,  $G(T, N, P)$ , appelé *enthalpie de Gibbs* :

$$G(T, N, P) = F(T, N, \Omega) + P\Omega = U - TS + P\Omega$$

$$dG = -SdT + \mu dN + \Omega dP$$

Dans l'ensemble isobare-isotherme :

$$S = k_B \text{Log} Z_i + k_B \beta U + k_B \gamma \Omega, \quad \gamma = P/k_B T$$

Donc,

$$G(T, N, P) = -k_B T \text{Log} Z_i(T, N, P)$$

C'est l'**expression microscopique** de l'enthalpie de Gibbs.

**Équation d'état :**

$$\Omega = \left( \frac{\partial G(T, N, P)}{\partial P} \right)_{T, N} = -k_B T \left( \frac{\partial \text{Log} Z_i(T, N, P)}{\partial P} \right)_{T, N}$$

## 7.6. Grand potentiel.

- On considère un système, d'énergie libre d'Helmholtz  $F(T, N, \{\zeta_\sigma\})$ , et on décide de travailler avec la variable potentiel chimique,  $\mu$ , au lieu du nombre de particules,  $N$ .
- On fait une transformation de Legendre sur  $F$ , en définissant un nouveau potentiel thermodynamique,  $A(T, \mu, \{\zeta_\sigma\})$ , appelé *grand potentiel* :

$$\begin{aligned} A(T, \mu, \{\zeta_\sigma\}) &= F(T, N, \{\zeta_\sigma\}) - \mu N \\ &= U - TS - \mu N \end{aligned}$$

$$dA = -SdT - Nd\mu + \sum_{\sigma} X_{\sigma} d\zeta_{\sigma}$$

Or

$$S = k_B \text{Log} Z_G + k_B \beta U - k_B \alpha N$$

$$\alpha = \mu/k_B T$$

Donc,

$$A(T, \mu, \{\zeta_{\sigma}\}) = -k_B T \text{Log} Z_G(T, \mu, \{\zeta_{\sigma}\})$$

**C'est l'expression microscopique du grand potentiel.**

# Équation d'état sous forme paramétrique :

Pour un fluide,  $\zeta = \Omega$ ,  $dA = -SdT - Nd\mu - Pd\Omega$ ,  
et l'on a :

$$P = - \left( \frac{\partial A(T, \mu, \Omega)}{\partial \Omega} \right)_{T, \mu} = k_B T \left( \frac{\partial \text{Log} Z_G(T, \mu, \Omega)}{\partial \Omega} \right)_{T, \mu}$$

$$N = - \left( \frac{\partial A(T, \mu, \Omega)}{\partial \mu} \right)_{T, \Omega} = k_B T \left( \frac{\partial \text{Log} Z_G(T, \mu, \Omega)}{\partial \mu} \right)_{T, \Omega}$$

L'élimination de  $\mu$  entre les deux équations  
fournit l'équation d'état :  $f(P, \Omega, T) = 0$ .

## Relation fondamentale :

La seule variable extensive dont dépend le grand potentiel  $A$  est le volume  $\Omega$ . La formule d'Euler est :

$$\Omega \frac{\partial A}{\partial \Omega} = A$$

Comme  $P = -\partial A / \partial \Omega$ , l'on a :

$$A = -P \Omega$$

Cette relation est valable pour tous les fluides, et qui exprime que la pression, au signe ( $-$ ) près, est le grand potentiel par *unité de volume*.

## Relation de Gibbs-Duhem :

La question, maintenant, est peut-on échanger le volume,  $\Omega$ , dont dépend le grand potentiel  $A$ , par la pression  $P$  ? Le nouveau potentiel thermodynamique dépendant des variables  $(T, \mu, P)$ , serait :

$$A - \Omega \frac{\partial A}{\partial \Omega} = 0$$

Donc, le nouveau potentiel thermodynamique est nul, puisque  $A = -P\Omega$  et  $P = -\frac{\partial A}{\partial \Omega}$ .

En combinant l'expression de la différentielle du grand potentiel,  $dA = -SdT - Nd\mu - Pd\Omega$ , avec la relation  $A = -P\Omega$ , l'on a la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$SdT - \Omega dP + Nd\mu = 0$$

Cette relation exprime le fait que pour décrire les états d'équilibre, il faut avoir au moins un paramètre d'état extensif. ■