

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.

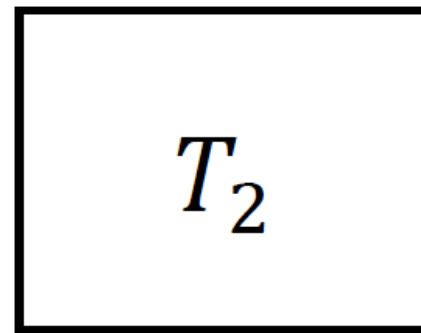
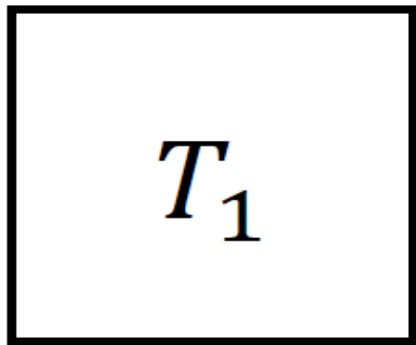
2. Principe Zéro.

C'est le principe d'égalité des températures.

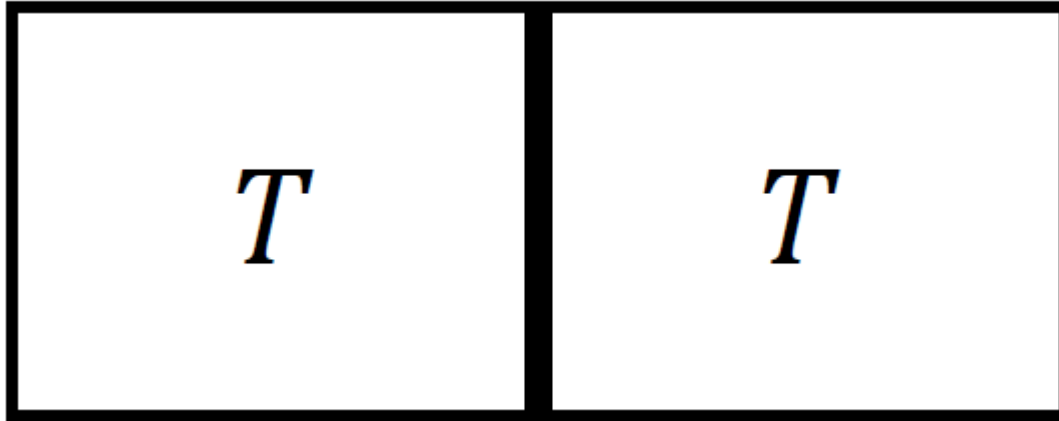
Énoncé macroscopique :

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.

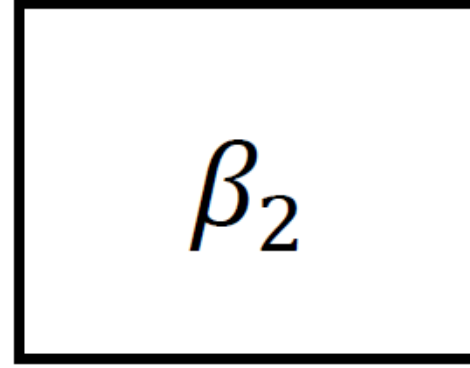
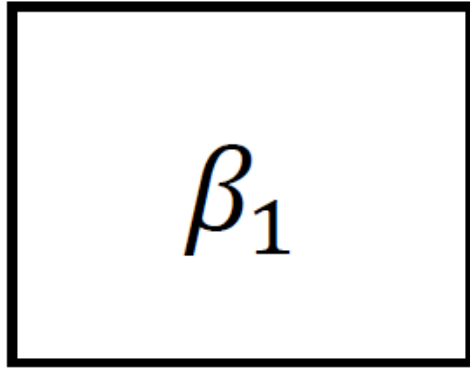


Paroi diatherme

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

Point de vue microscopique :

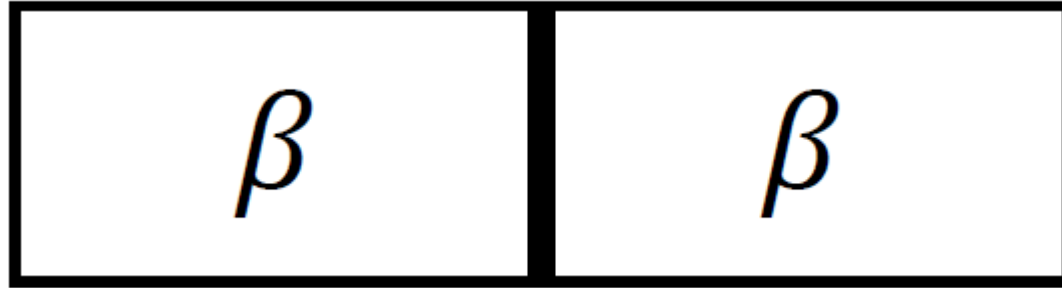
Avant contact : Deux systèmes séparés 1 et 2.



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

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

Après contact : Deux systèmes séparés 1 et 2.



β est entre β_1 et β_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 β 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 : $E_m \rightarrow E_m + dE_m$,

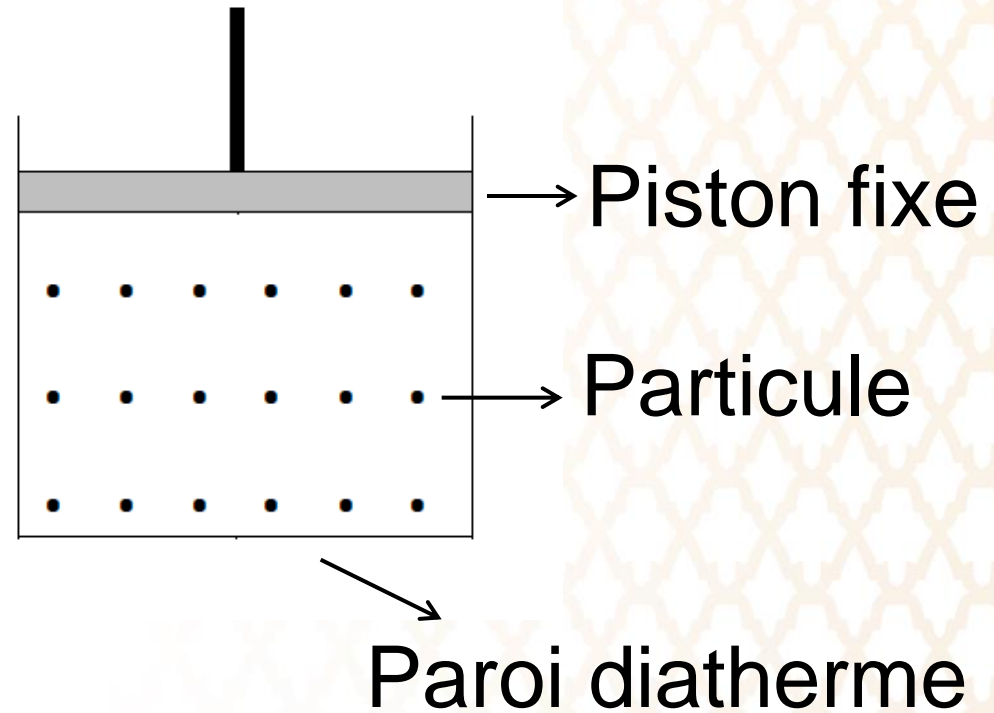
$$p_m \rightarrow p_m + dp_m$$

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

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 :

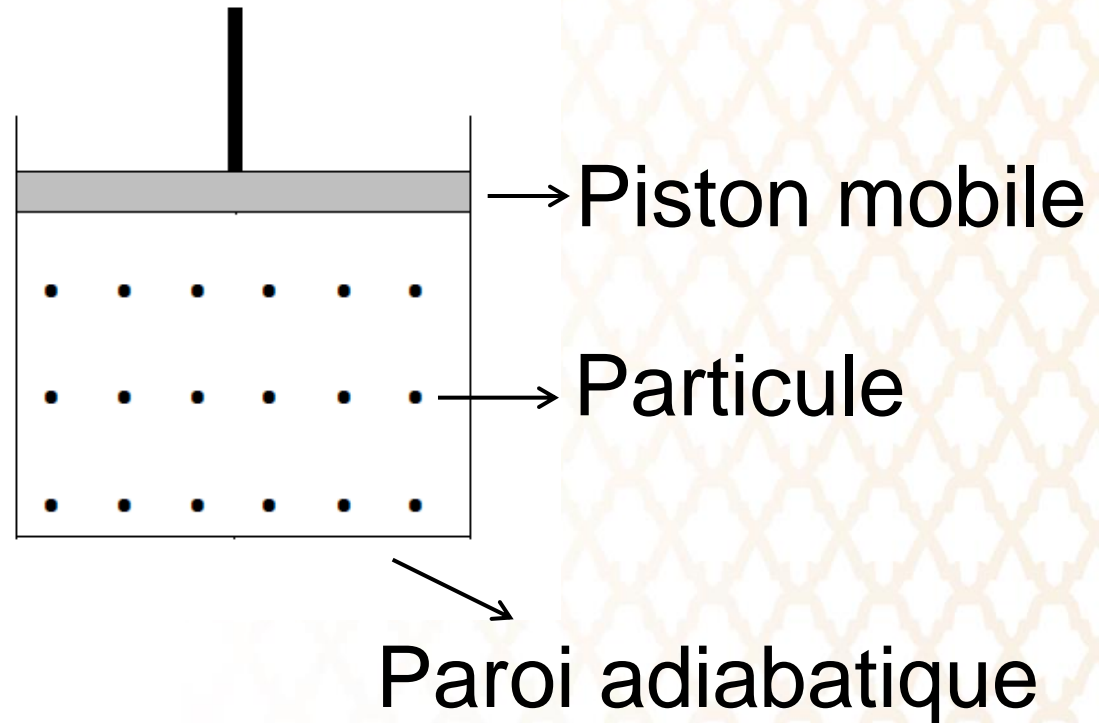
$$\delta Q = \text{Tr}(d\hat{D} \cdot \hat{H}) = \sum_m dp_m E_m$$

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, Ω , 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.

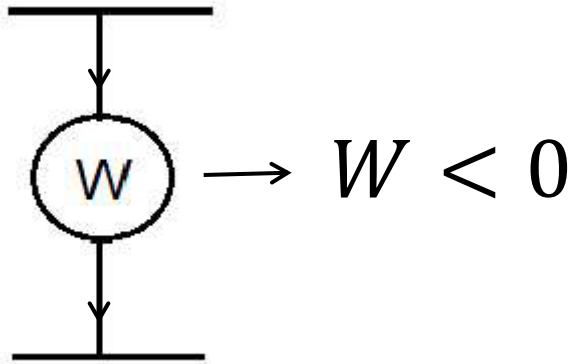
C'est le principe de production de l'énergie.

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.

$$Q_1, T_1 > T_2$$



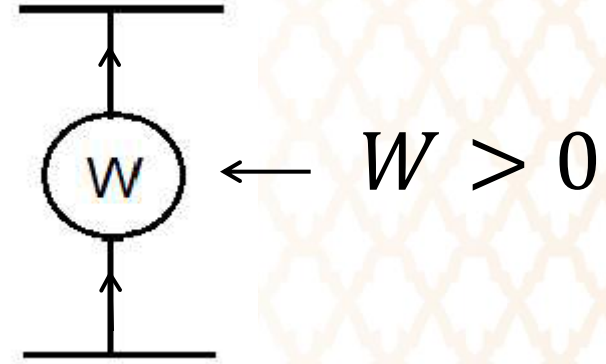
$$Q_2, T_2$$

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 λ . 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 λ . 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 : μ .

Relation avec le multiplicateur de Lagrange

α :

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, Ω .
- 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, μ , 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 μ 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 Ω . 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, Ω , dont dépend le grand potentiel A , par la pression P ? Le nouveau potentiel thermodynamique dépendant des variables (T, μ, 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. ■