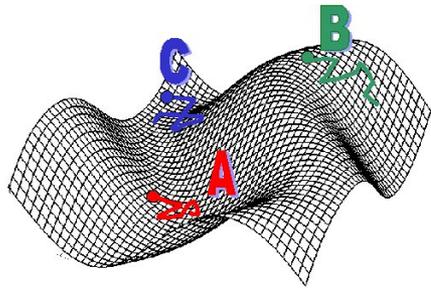
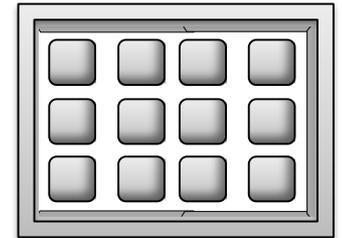
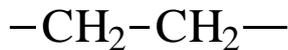


Du Microscopique au Macroscopique



CPH 505

$$A = -kT \ln Q(N, V, T)$$



Armand Soldera

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

PLAN DE COURS

Titre: Du micro au macro

Sigle: CPH 505

Crédits: 2

Session: Automne 2017

Lundi 8h30-10h20

Vendredi 8h30-9h20

Professeur: Armand Soldera

Salle: D1-1114-3

Horaire de disponibilité:
à confirmer

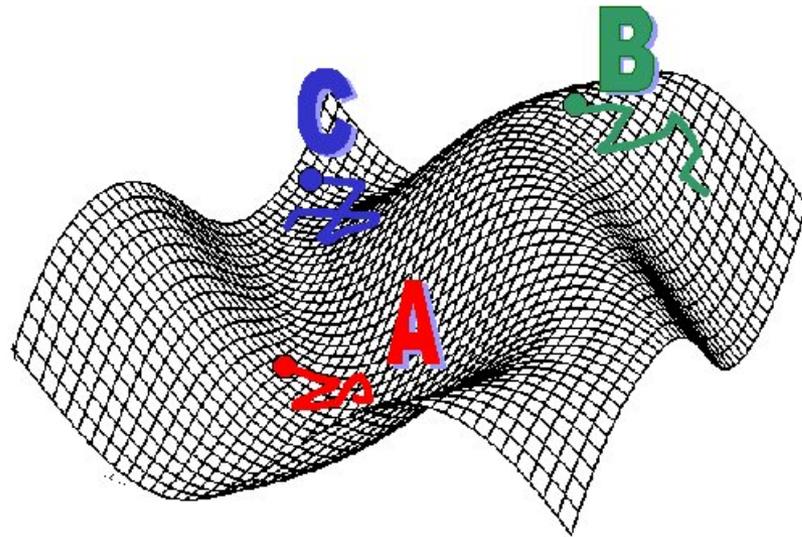
Place du cours dans le programme

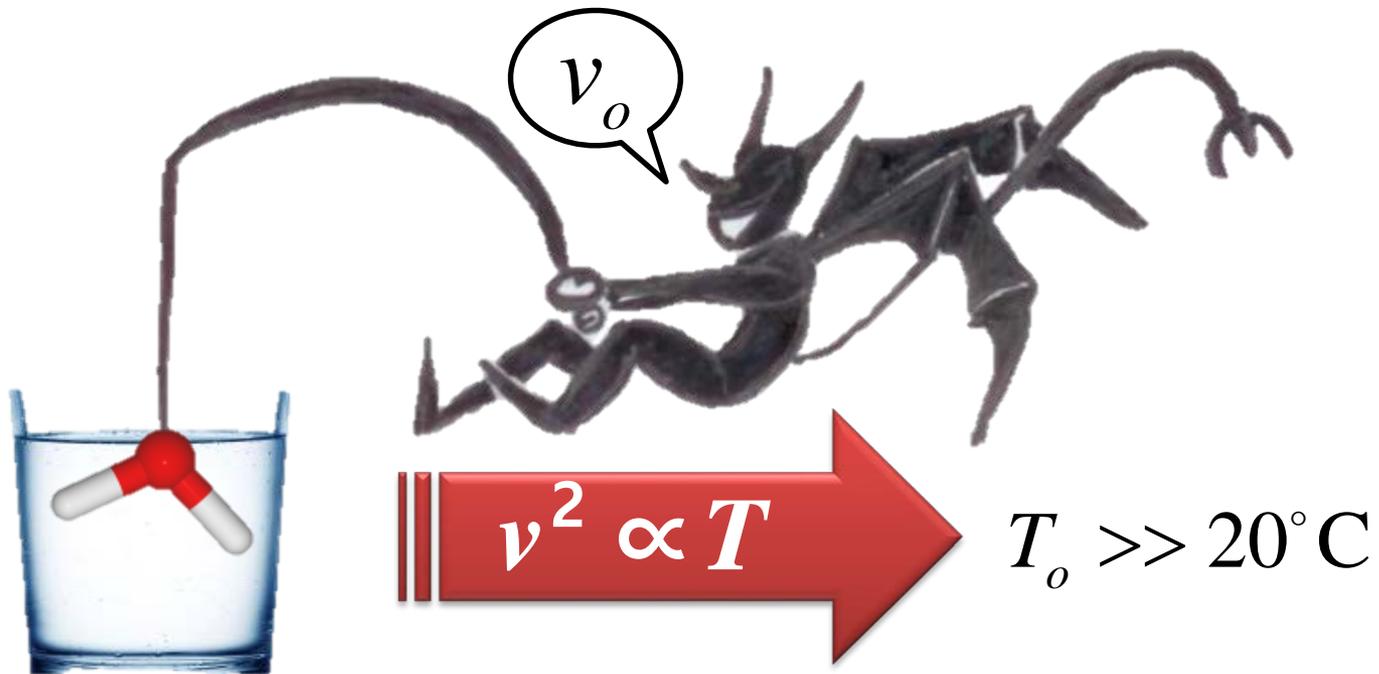
Type de cours: Facultatif

PLAN

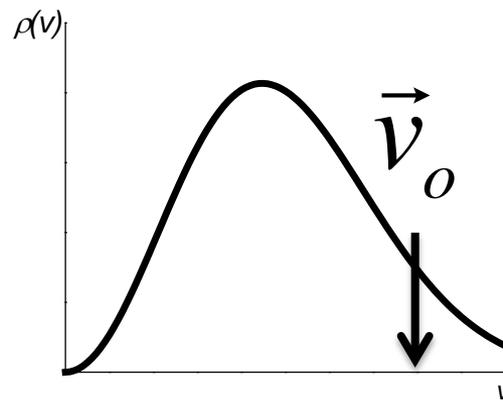
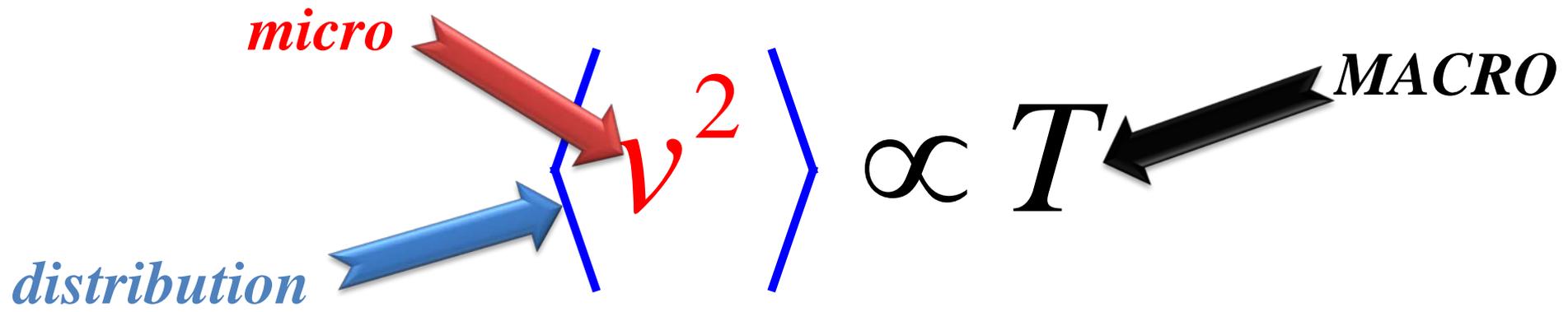
– <i>Introduction</i>	4
– <i>Rappels de thermodynamique</i>	15
– <i>Supplément: Mathématique</i>	37
– <i>Rappels de chimie quantique</i>	47
– <i>Les statistiques</i>	54
– <i>L'ensemble microcanonique</i>	73
– <i>L'ensemble canonique</i>	92
– <i>Autres ensembles et fluctuations</i>	112
– <i>Applications de Z</i>	118
– <i>Les polymères</i>	136
– <i>Particules identiques</i>	151
– <i>Application: Les solides</i>	170
– <i>Application: L'équilibre chimique</i>	175
– <i>Supplément: Magnétisme</i>	180
– <i>Bibliographie</i>	184

Introduction





Il faut considérer une
moyenne!



✓ **But du cours**

Tenter de comprendre le macroscopique à partir du microscopique : donner les relations entre l'individu et le groupe → méthodes et propriétés statistiques

✓ **Exemples**

- molécules d'eau formant un tas de neige
- neurones formant le cerveau (10^{10} neurones et 10^{13} synapses)
- 26 lettres de l'alphabet → Soir d'hiver de Nelligan !
- ...

✓ **Pourquoi la physique statistique !**

Mécanique classique permet d'expliquer beaucoup de phénomènes : billard, terre-lune, ...

Qu'en est-il de la chaleur ?

friction + dissipation de la chaleur → phénomène irréversible

Autre question alors : qu'est-ce que la température d'un point de vue classique ?

Concepts qui n'ont de sens que si on considère un nombre immensément grand de particules en interaction !

✓ Thermodynamique statistique

Également appelée mécanique statistique

Elle permet le lien entre le micro et le macro. Elle explique le comportement collectif d'ensembles de particules, dans le cas où leur nombre tend vers l'infini.

Donc, elle utilise:

- les lois fondamentales de la nature (quantique): l'utilisation unique des lois du classique amène à des contradictions. Première discipline après la chimie à reconnaître les atomes !
- les statistiques: plus fiables que les sondages, $1000 \neq 10^{22}$, où l'on fait appel à des méthodes beaucoup plus sophistiquées (inférence statistique) !

✓ Domaine d'intérêt de ce cours

Comprendre le comportement macroscopique du système à l'équilibre thermodynamique, à partir du comportement microscopique.

✓ Généralités

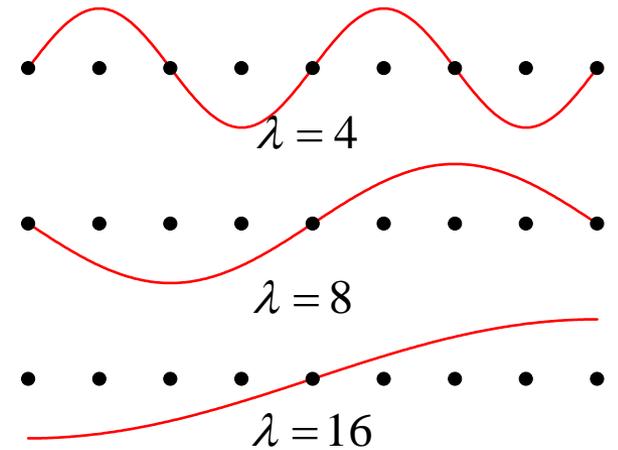
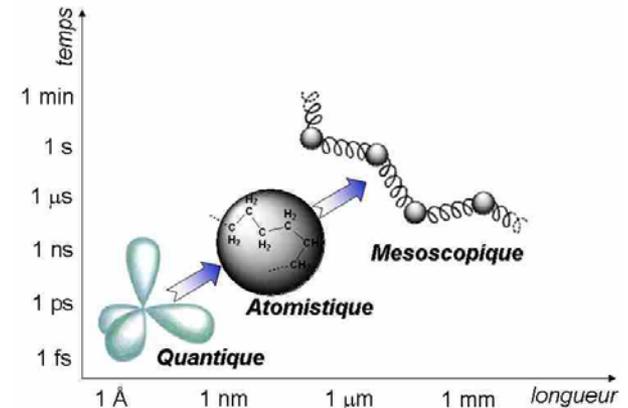
- Thermodynamique a été formulée avant la thermodynamique statistique, sur des bases purement phénoménologiques
- Mais la thermodynamique statistique va plus loin que la thermodynamique, car elle permet entre autres de calculer les valeurs moyennes d'observables, les fluctuations ...
- Elle est à la base de toutes les simulations moléculaires !

✓ Échelles

- Spatiale
- Temporelle

✓ Clé de la simplicité du macro

- Simplicité du macro : 1 L d'eau, qu'importe ce que font les $x N_a$ molécules
- Clé : mesure très lentes dans l'échelle de temps humaine, et grossière d'un point de vue de l'échelle atomique → ÉMERGENCE
- Cas simple de la réduction de N_a à 9 atomes : atomes bougent sur 1 ligne 1D, avec forces linéaires
- Les faibles λ sont perdues dans la moyenne temporelle;
- Donc, seulement quelques coordonnées survivent à la vision macro: volume ($V \rightarrow L$), moment dipolaire, ...
- Thermodynamique : conséquence de cette myriade de coordonnées qui n'apparaissent pas explicitement dans une description macro d'un système
- Parmi les conséquences de ces modes atomiques de mouvement 'cachés' : transfert d'énergie sous forme de chaleur



✓ " La Connaissance Scientifique" selon Feynman

Si un cataclysme détruisait toute la connaissance scientifique et que seulement un énoncé était légué aux générations suivantes de créatures, quelle serait la phrase qui contiendrait le plus d'information dans le moins de mots. Je crois que ce serait la suivante:

Toutes les choses sont faites d'atomes, c'est-à-dire de petites particules qui se déplacent, s'attirant lorsqu'elles ne sont pas trop loin, et se repoussant lorsqu'elles sont proches (Cours de Physique de Feynman, Vol.1, p.1-2).

✓ Apports

- Nombreux noms: Gibbs, Einstein (mouvement brownien, ...)
- Boltzmann :





There are 10^{11} stars in the galaxy. That used to be a huge number. But it's only a hundred billion. It's less than the national deficit! We used to call them astronomical numbers. Now we should call them economical numbers.

— Richard P. Feynman —

AZ QUOTES

✓ Exemple

- 1 kg d'azote : $2 \cdot 10^{25}$ N_2
- 1 année : $3,2 \cdot 10^7$ sec.
- Ordinateur à 3 GHz compte 10^{17} molécules / année

→ 0,2 milliard d'année pour compter toutes les molécules de N_2

→ Nécessité de faire des approximations

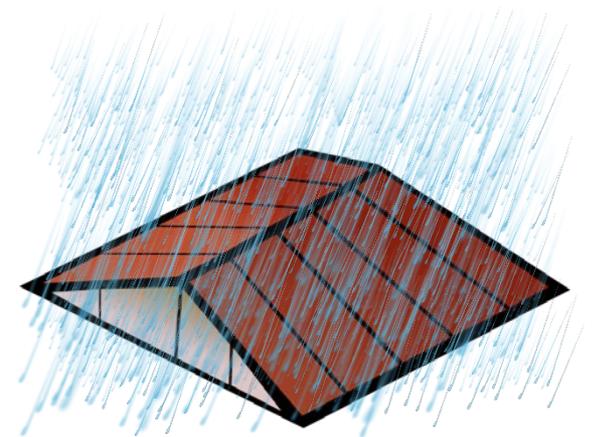
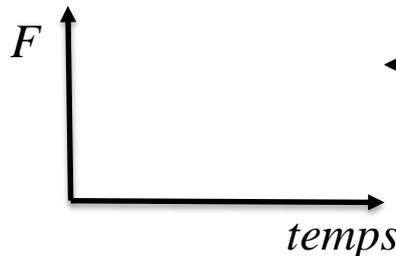
✓ Mole $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$

✓ Limite thermodynamique

$$\rho = \text{constante} = \frac{N \rightarrow \infty}{V \rightarrow \infty}$$

– Analogie

$$P = \frac{F}{A}$$



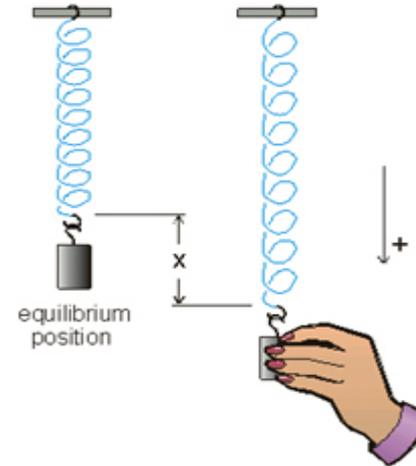
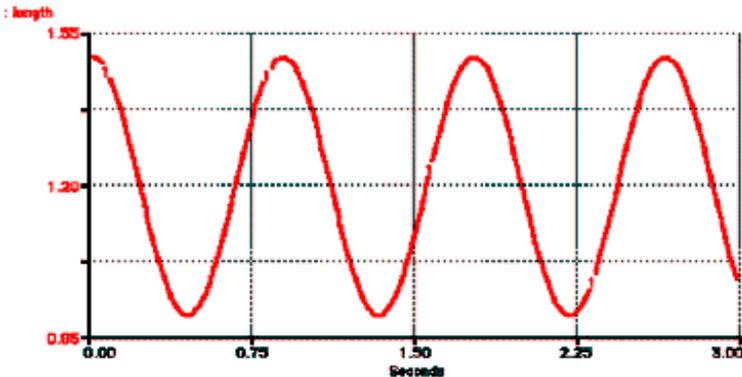
Fluctuations de P diminuent

✓ Loi de Hooke

$$f = -kx$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

$$x(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t$$



$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Conditions initiales:

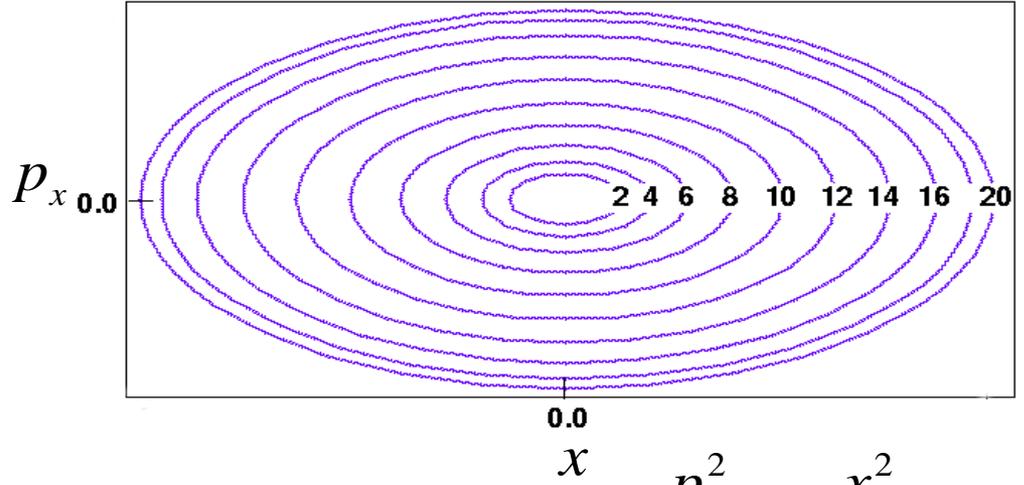
$$x(0) = x_0 = B$$

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_0 = 0$$

✓ Énergie

$$f(x) = -\frac{dV}{dx}$$

$$E = K + V$$
$$= \frac{1}{2} kx_0^2$$



$$\frac{p_x^2}{2Em} + \frac{x^2}{\frac{2E}{k}} = 1$$

Introduction à la notion d'espace de phases:

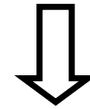
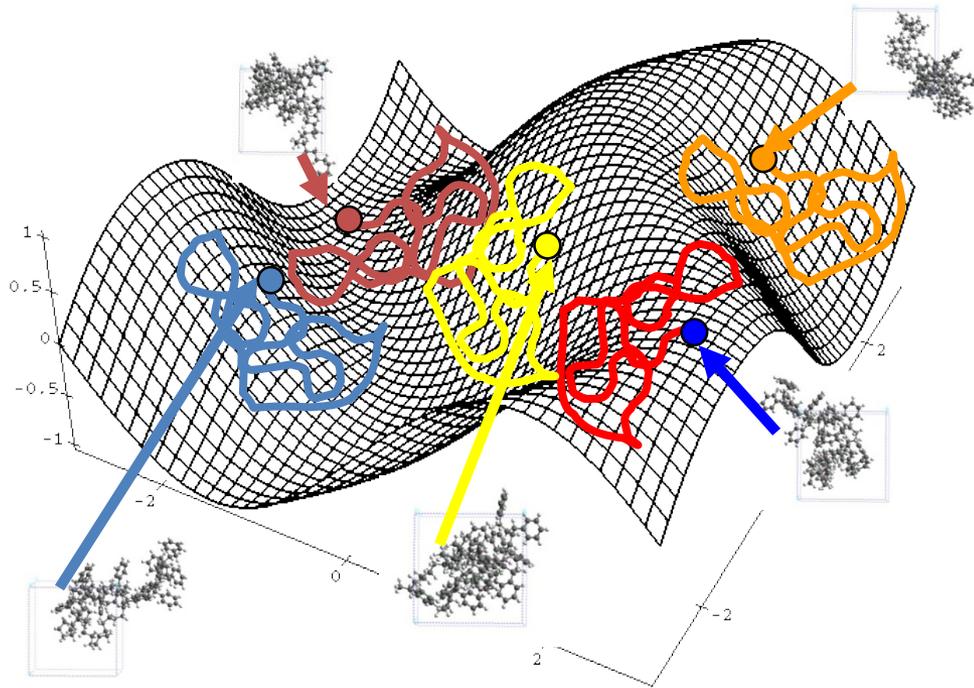
- Espace des configurations : 3N dimension
- Espace des momentums : 3N dimension

Force conservative: lorsque le travail produit par cette force est indépendant du chemin suivi par son point d'action

✓ Hypothèse d'ergodicité

Le comportement d'un sous-système dans le temps est équivalent à la moyenne des comportements du système à un temps fixe, en fait.

En effet, avec le temps, chaque sous-système échantillonne tous les états possibles



$$A_i$$

$$\neq$$

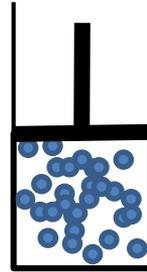
$$A_{obs}$$

$$\langle A_i \rangle$$

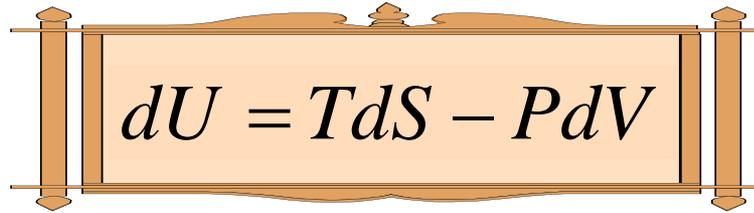
$$\equiv$$

$$A_{obs}$$

Rappels de Thermodynamique



✓ Première et deuxième lois de la thermodynamique



$$dU = TdS - PdV$$

✓ Propriétés de l'énergie interne

$$U(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$



$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

– Relations de Maxwell

différentielles totales exactes $\rightarrow -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$

– Variation de U en fonction de V

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \rightarrow \pi_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \text{Équation thermodynamique d'état}$$

✓ La "perfection" des gaz

Les gaz ne sont parfaits que si:

1. Les molécules de gaz possèdent un volume négligeable
2. Il n'existe pas d'interaction entre les molécules

➔ gaz parfait à températures élevées ou à des pressions basses (< 10 atm).

✓ Écart à la perfection des gaz

– Pression proche de 0

Selon la loi des gaz parfaits: $\frac{PV}{nRT} = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1$

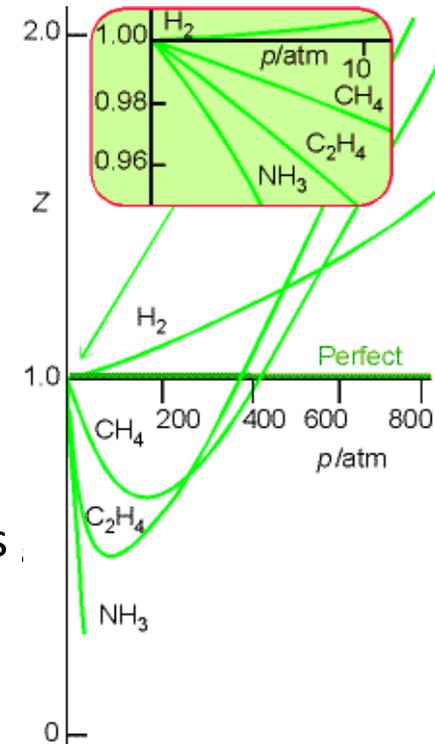
où \bar{V} est le volume molaire

Soit, encore: $\frac{P\bar{V}}{RT} = Z$ où Z est appelé le **facteur de compression**

Comportement de Z en fonction de la pression pour différents

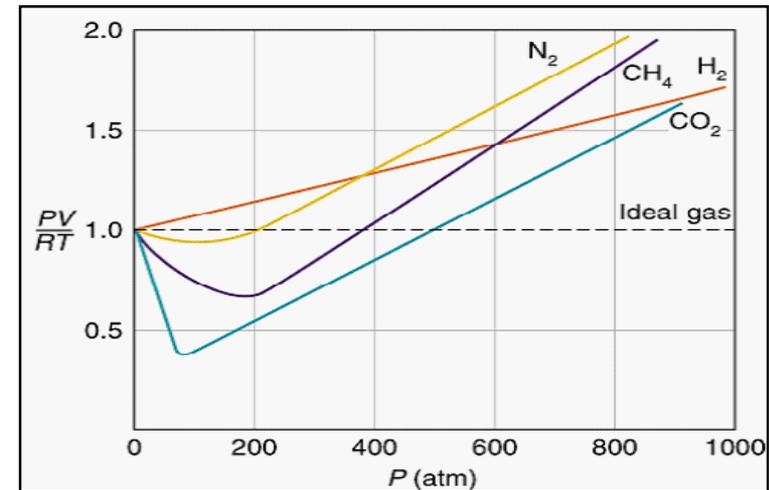
➔ Proche de 0, Z est voisin de l'unité.

On est donc dans les limites d'un gaz parfait.



– Augmentation de la pression

- Cas CH_4 et N_2 , $Z < 1$: les gaz se compriment donc plus facilement qu'un gaz parfait.
- Cas, He, et P forte, $Z > 1$: les gaz deviennent plus durs à compresser qu'un gaz parfait.

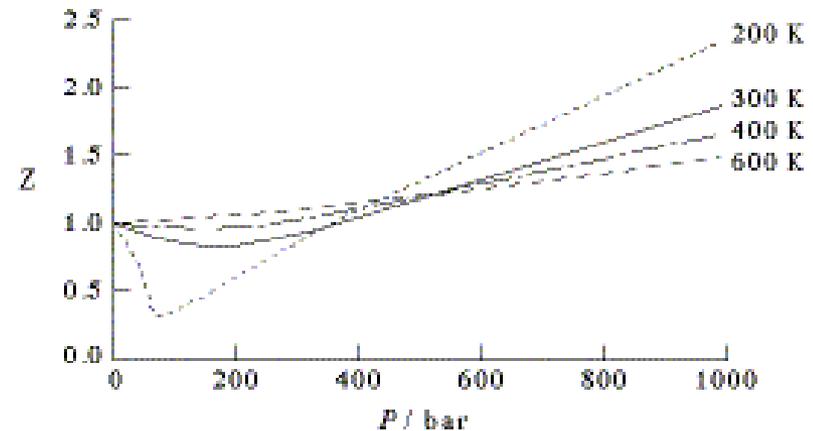


Ces phénomènes sont cohérents avec nos connaissances sur la portée des forces intermoléculaires (ou non-liantes):

- Les forces attractives sont à longue portée
- Les forces de répulsion sont à courte portée

– Variation de la température

- Aux basses T , molécules bougent moins
→ influence des forces attractives



Nécessité de modifier l'équation des gaz parfaits.

✓ L'équation de van der Waals (basée sur des preuves expérimentales)

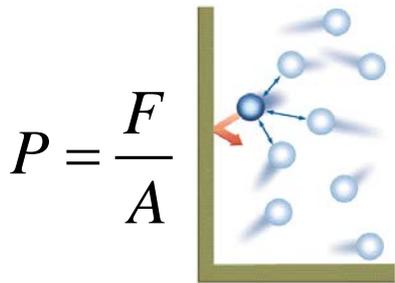
- le volume fini des molécules individuelles: les molécules de gaz ne sont pas des points.

$$V_{gp} = V_{réel} - nb$$

Forces de répulsion sont à l'origine du volume.

Ce que l'on mesure

- les forces attractives entre les molécules: la pression est réduite.



P dépend de la

- fréquence de collisions
- quantité de mouvement



$$P_{gp} = P_{réel} + \frac{an^2}{V^2}$$

Équation de van der Waals

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

a est une constante reliée à l'intensité des forces attractives

b est une constante qui dépend de la taille des particules de gaz

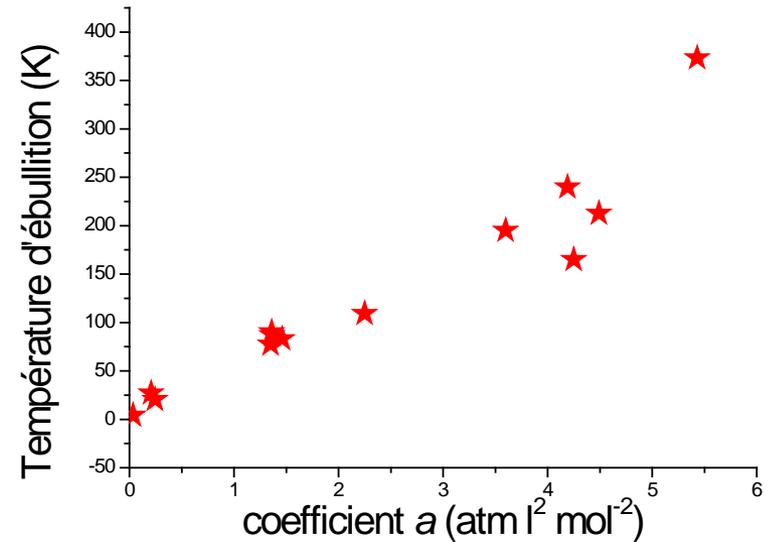
Remarque:

Si expansion de l'équation: terme en V^3 , soit 3 solutions, mais physiquement seulement un volume peut correspondre à une T et une P !

Constantes de van der Waals

Les constantes de van der Waals, et les points d'ébullition des espèces

Substance	a (atm l ² mol ⁻²)	b (l mol ⁻¹)	T ébullition (K)
He	0.0353	0.0241	4.2
Ne	0.208	0.0169	27.2
H ₂	0.246	0.0267	20.3
N ₂	1.35	0.0386	77.4
O ₂	1.36	0.0319	90.2
CO	1.46	0.0393	83.2
Ar	1.363	0.03219	87.27
CO ₂	3.60	0.0427	195.2
CH ₄	2.25	0.0428	109.2
H ₂ O	5.43	0.0303	373.15
NH ₃	4.19	0.0373	239.8
H ₂ S	4.490	0.04287	212.8
Xe	4.250	0.05105	165.



✓ Facteur de compressibilité

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

✓ Autres équations

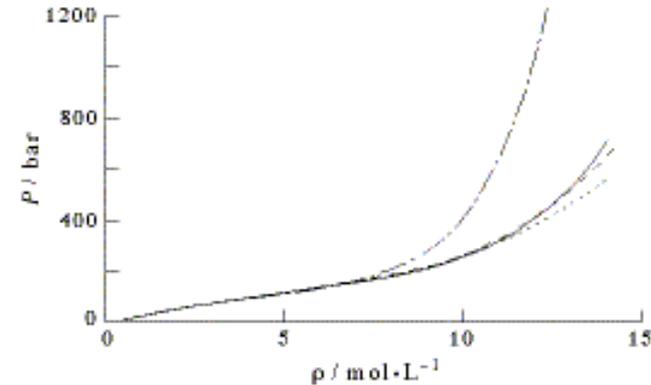
- de Redlich-Kwong: plus performantes à hautes P

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - B} - \frac{A}{T^{1/2}\bar{V}(\bar{V} + B)}$$

- de Peng-Robinson: meilleure dans la région liquide-vapeur

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - \beta} - \frac{\alpha}{\bar{V}(\bar{V} + \beta) + \beta(\bar{V} - \beta)} \quad \alpha(T)$$

- Caractéristiques de ces équations: troisième degré en \bar{V}



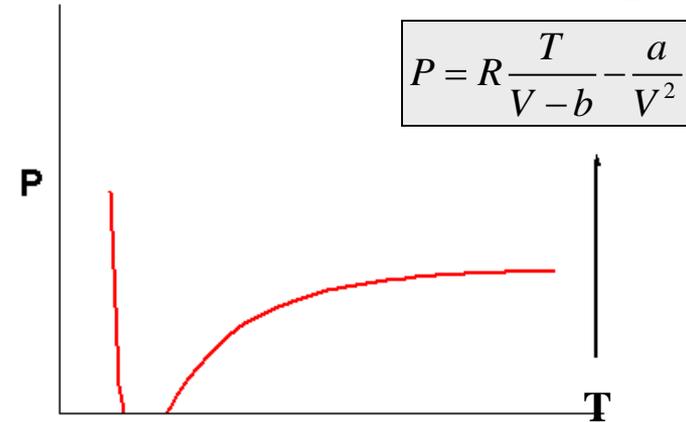
✓ Équation d'état

Solutions de l'équation: à 1 P et 1 T, 3 V !

Physiquement: à 1 P et 1 T, 1 V

À T élevées, et à P élevées, comportement comparable à celui d'un gaz parfait

Description des phases liquides et gazeuses



✓ Cas du CO₂

Entre 40 et 50 °C, CO₂ ne peut être liquide.

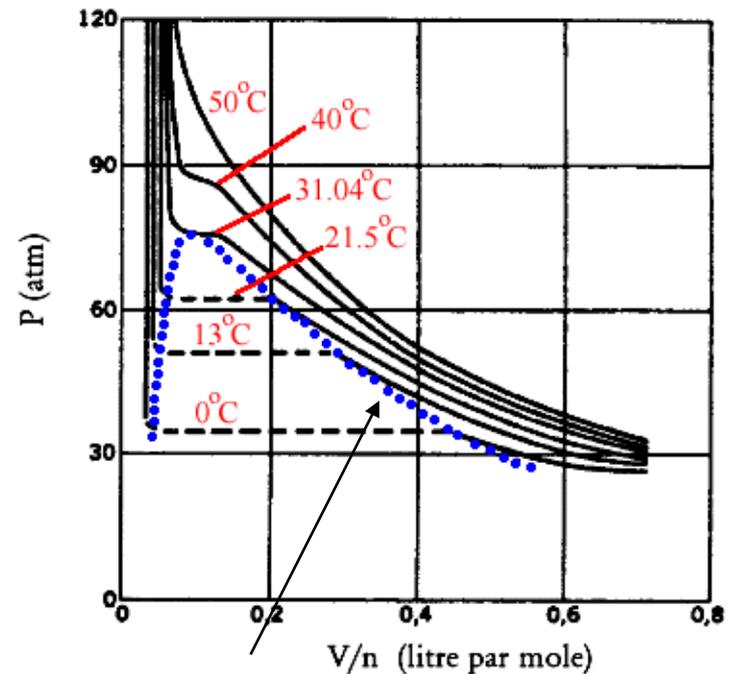
À 21,5 °C, CO₂ se liquéfie dès que la pression excède ≈ 60 atm.

À 0°C, l'état liquide apparaît pour P > ≈ 35

La température la plus haute possible à laquelle on peut former CO₂ (liquide) est la **température critique** T_C, ici 31,04°C.

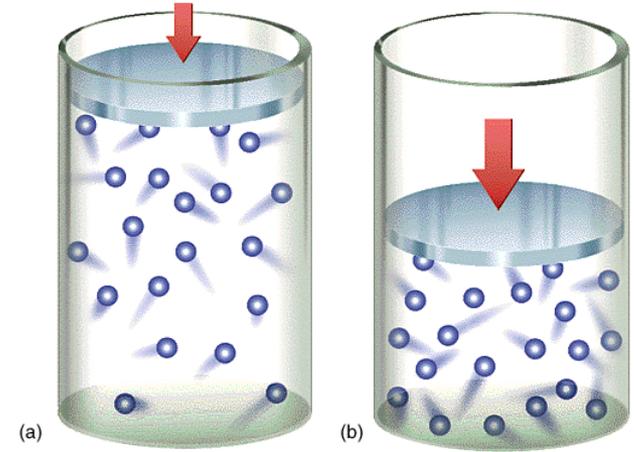
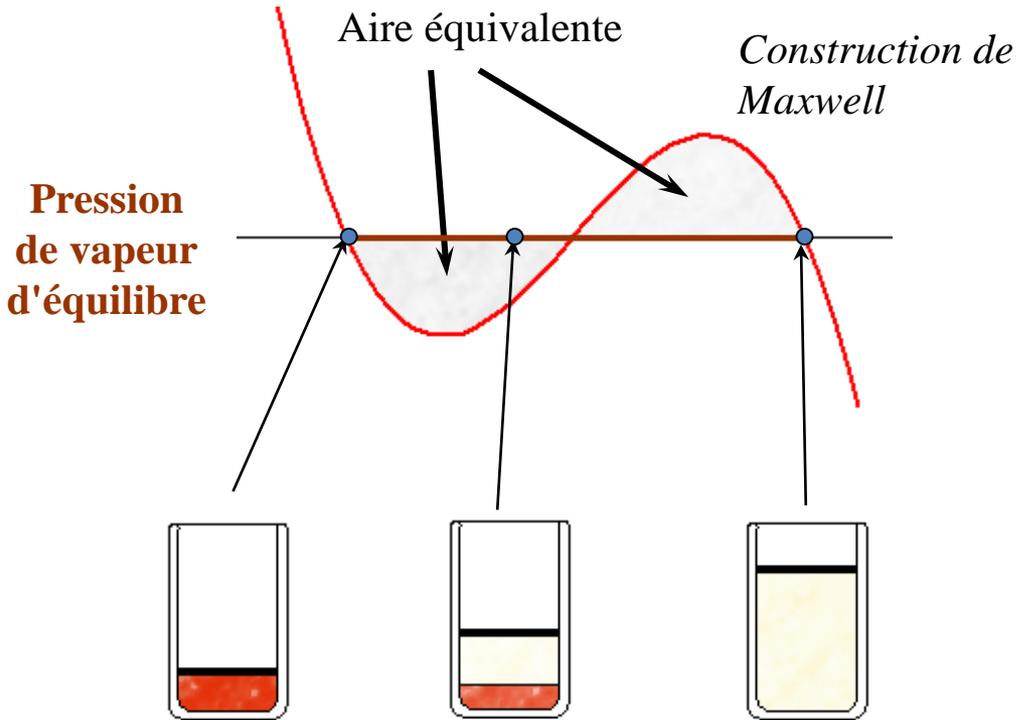
La pression à laquelle on forme l'état liquide à cette température est la **pression critique** P_C.

À T_C et P_C, le volume molaire est le **volume**

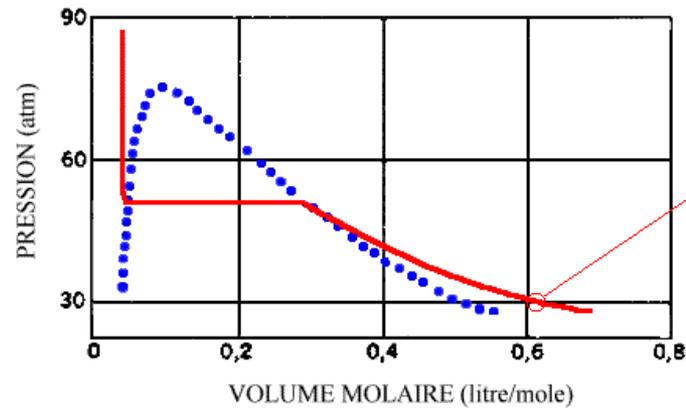


Courbe de coexistence

✓ Réalité et équation de van der Waals



Variation de l'état de CO_2 à température constante (13°C)



Point critique: quand les 2 aires valent 0
 T_c, P_c, V_c

✓ **Intérieur de la courbe de coexistence**

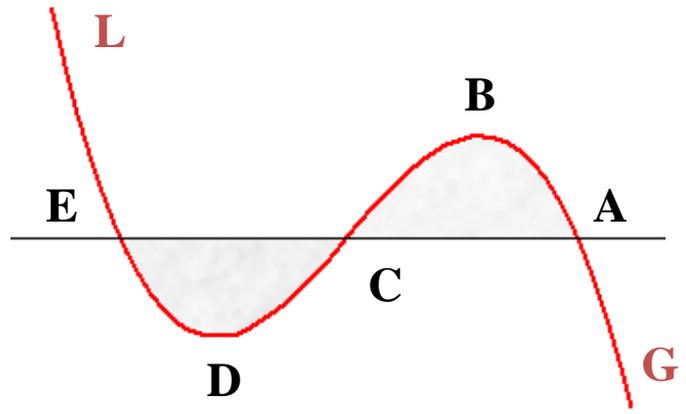
- GA: compression du gaz
- A: vapeur en coexistence avec liquide, volume molaire de la vapeur en équilibre avec le liquide
- [AB]: région métastable, vapeur sur-comprimée
- [BD]: région instable,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T < 0$$

- [DE]: région métastable, liquide sous-détendu
- [AE]: liquide et vapeur en équilibre

$$\int_A^C P d\bar{V} = \int_D^C P d\bar{V}$$

- E: représente le liquide, volume molaire du liquide
- EL: changement de volume du liquide avec $P \nearrow$ pente importante \leftarrow incompressibilité des liquides



Avec équation de vdW \rightarrow résolution de l'équation en fonction des variables critiques

✓ Principe des états correspondants

- Paramètre critiques

$$V_c = 3b$$

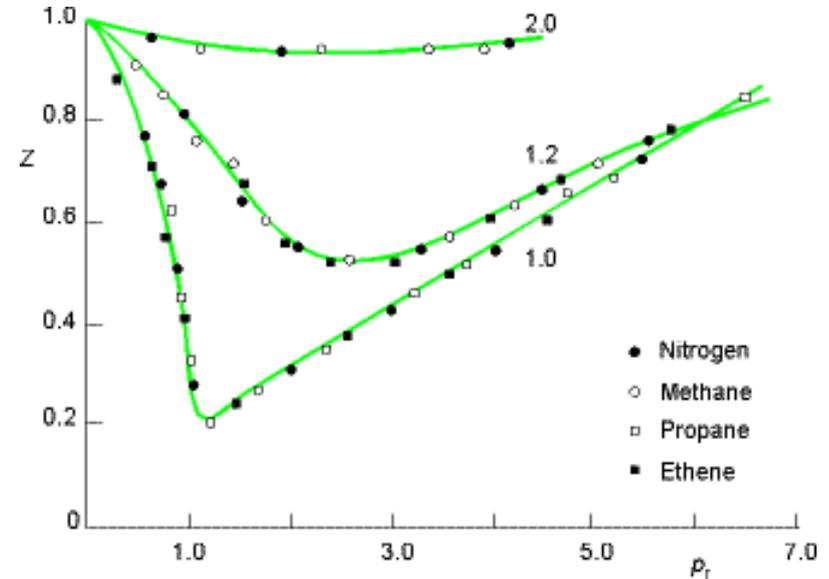
$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

- Variables réduites

$$P = R \frac{T}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$X = X_r X_c \quad \Rightarrow \quad P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$



Équation universelle, valable pour tous les gaz !

- Loi des états correspondants: tous les gaz possèdent les mêmes propriétés s'ils sont comparés dans les conditions équivalentes
- Interprétation physique: échelle de Kelvin est arbitraire ! Un gaz "connaît" sa température critique, il n'a de ce fait "conscience" de sa T que par rapport à T_c

...

✓ Équation d'état

– Équation d'état la plus fondamentale: équation d'état du viriel

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} + \dots$$

B, C, D, ... sont appelés les coefficients du viriel

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \dots$$

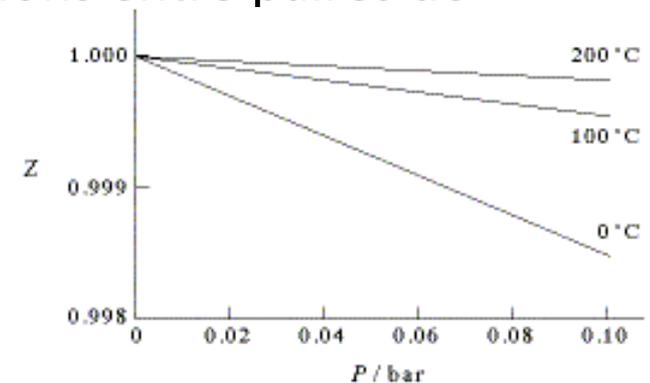
Les coefficients du viriel se retrouvent dans plusieurs domaines de la chimie-physique: théorie des solutions, ...

Thermodynamique statistique:

B(T): déviation du cas idéal due aux interactions entre paires de molécules, obtenu par physique statistique

$$B' \gg C' \gg D' \quad \Rightarrow \quad Z \approx 1 + B'P$$

MAIS la signification physique des autres coefficients est plus difficile à faire.



✓ **Chaleur et température**

1760 : J. Black constate que sous une même flamme, la température du mercure est plus élevée que celle de l'eau.

Quand on applique de la chaleur à un système, il chauffe !!

$$q = C\Delta T \quad \text{Chaleur: énergie thermique en transit}$$

Mais l'augmentation de température dépend de la quantité de substance présente dans le système:

$$\bar{C} = \frac{C}{n} = \frac{q}{n\Delta T} \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad C: \text{constante de proportionnalité, la capacité calorifique}$$

$$C_p(H_g) = 27,98 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad C_p(H_2O) = 75,327 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

La mesure de chaleur dépend du processus avec lequel elle est effectuée :
contraintes

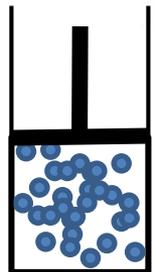
✓ **Processus à volume constant**

$$C_v = \frac{q_v}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{soit} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$



✓ **Processus à pression constante**

$$C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \text{soit} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$



$$C_p > C_v$$

✓ **Différence des capacités calorifiques**

Force des relations de Maxwell

✓ Théorème de l'équipartition de l'énergie

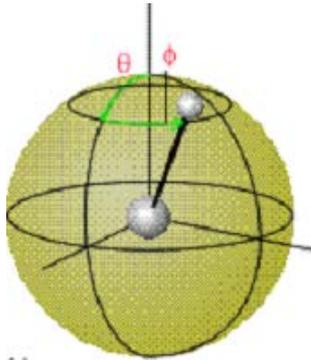
– Gaz monoatomique \longrightarrow 3 coordonnées \longrightarrow 3 degrés de liberté

Chaque atome a 3 degrés de liberté translationnelle, chacun d'énergie $\frac{1}{2} kT$

$$\bar{C}_v = \frac{C}{n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

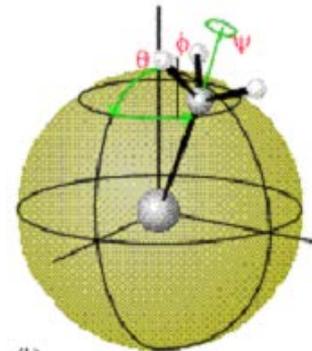
– Gaz à N atomes:

- 3N coordonnées pour décrire son mouvement
- 3 coordonnées servent à décrire, par exemple la translation du centre de masse; de ce fait (3N-3) coordonnées représentent les degrés de liberté interne



Molécule linéaire

(3N – 5) degrés de liberté
pour les vibrations



Molécule non linéaire

(3N – 6) degrés de liberté
pour les vibrations

✓ Équipartition de l'énergie pour différents types de molécules

Type	Translation	Rotation	Vibration
Atome	3/2 RT	---	---
Molécule linéaire	3/2 RT	RT	(3N-5)RT
Molécule non-linéaire	3/2 RT	3/2 RT	(3N-6)RT

Pour 1 mole de gaz

Pour 1 mole de gaz, chaque degré de translation et de rotation possède une énergie $\frac{1}{2} RT$;

chaque degré de liberté de vibration possède une énergie $RT = \frac{1}{2} RT(\text{cinétique}) + \frac{1}{2} RT(\text{potentiel})$

✓ Récapitulatif du nombre de degrés de liberté

Molécules linéaires:
 3 translations
 2 rotations
 3N – 5 vibrations

Molécules non-linéaires:
 3 translations
 3 rotations
 3N – 6 vibrations

✓ Application

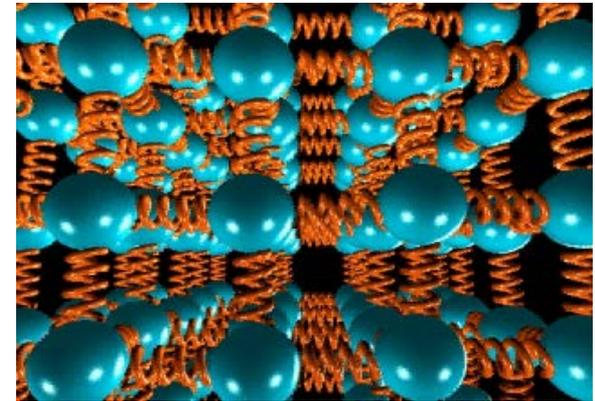
$$\text{O}_2 \quad \bar{C}_v = \frac{C}{n} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{7}{2} R = 29.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \neq 21.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

✓ Comparaison expérience

Gaz	\bar{C}_v (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	\bar{C}_v (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
	Calculé	Observé
He	12.47	12.47
Ne	12.47	12.47
Ar	12.47	12.47
H ₂	29.10	20.50
N ₂	29.10	20.50
O ₂	29.10	21.05
CO ₂	54.06	28.82
H ₂ O	49.87	25.23
SO ₂	49.87	31.51

Accord est excellent pour les gaz monoatomiques
MAIS c'est loin d'être le cas pour les molécules !

Explication: grâce à la physique statistique et à la
mécanique quantique



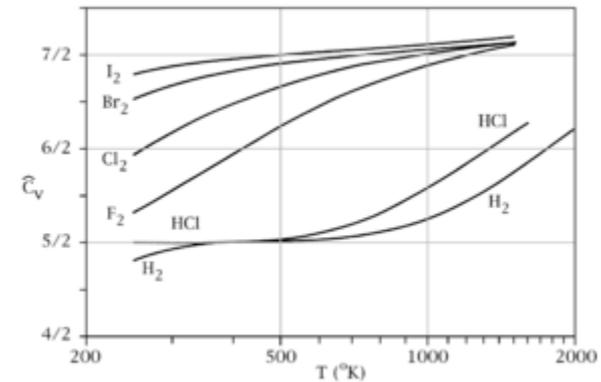
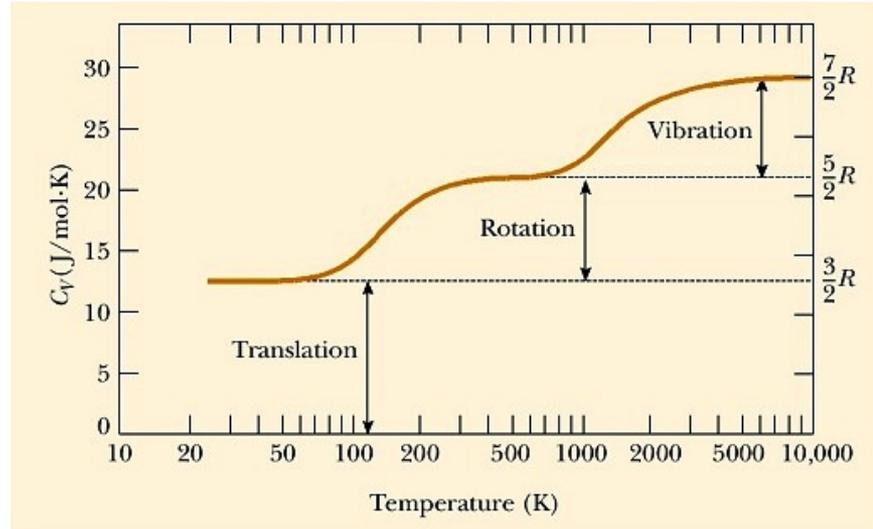
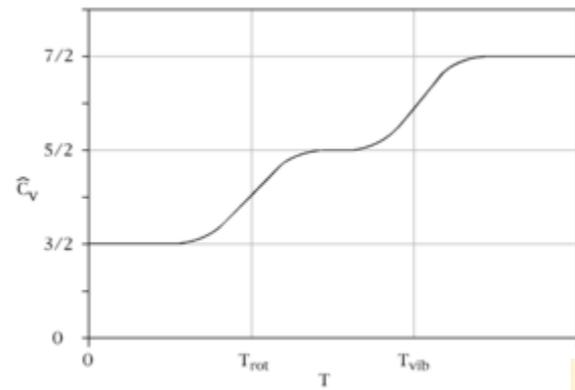
✓ Loi de Dulong et Petit

- 1819: Dulong et Petit (T_{ambiante}) $\rightarrow C_V \approx 24.9 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Explication:

$$C_V = 6 \times \frac{1}{2} R = 3R = 24.93 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- Mais, abaissement de T , C_V tend vers 0 de manière continue, ce qui ne peut s'expliquer par le gel de degrés de liberté (mais descente graduelle)

Capacité Calorifique



✓ Définition thermodynamique de l'entropie

Transformation physique ou chimique \rightarrow variation de S , dS

Chaleur stimule l'agitation désordonnée et non le travail \rightarrow

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

réversible : pas de conversion d'énergie qui ne puisse être récupérée

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Signification : détermination d'un trajet réversible entre les 2 états, puis intégration de la quantité de chaleur fournie à chaque étape du trajet divisée par la température à laquelle la chaleur est fournie

Entre deux états i et f $V_i \rightarrow V_f$

$$\Delta U = 0 \rightarrow q = -w$$

$$q_{rev} = -w_{rev}$$

✓ Variation de S lors d'une détente isotherme d'un g.p.

variation $w_{rev} = -\int P_{int} dV$

réversible:

$$= -\int \frac{nRT}{V} dV$$

$$= -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$q_{rev} = +nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

✓ Entropie de l'univers

Comme des variations infinitésimales s'opèrent au niveau de l'univers, tout processus s'opérant au niveau d'un système a le même effet qu'un processus réversible.

$$(\delta q_{ext})_{rev} = (\delta q_{ext})_{irrev} = \delta q_{ext}$$

Variation d'entropie totale: $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{bain}$

Lors d'un processus réversible: $\Delta S_{tot} = 0$

Lors d'un processus irréversible: $\Delta S_{tot} > 0$

En combinant ces 2 équations:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

Expression mathématique du deuxième principe

Chaque réaction spontanée produit une augmentation de l'entropie de l'univers.

Il n'y a pas forcément une augmentation de S du système.

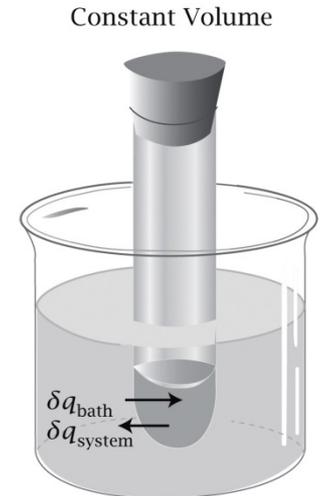
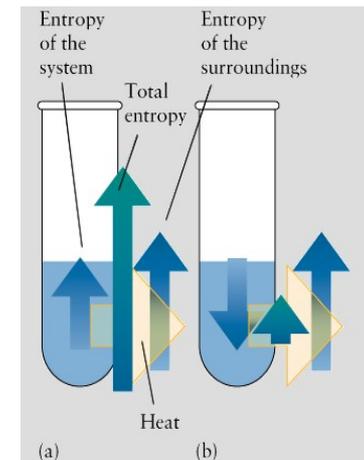


Figure 8.1 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)



✓ Énergies libres

- S'il n'y a pas de travail d'expansion, i.e. transfert de chaleur à volume constant.

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \text{Spontanéité uniquement avec des fonctions d'état}$$

$$\boxed{TdS \geq dU} \quad V \text{ constant, pas de travail autre qu'expansion}$$



$$\boxed{A = U - TS} \quad \text{Énergie libre de Helmholtz}$$

- De même, s'il y a uniquement un travail d'expansion

$$\boxed{G = H - TS} \quad \text{Énergie libre de Gibbs ou Enthalpie libre}$$

- Ces énergies libres sont donc un critère d'équilibre et de spontanéité.

$$\boxed{dG_{T,P} \leq 0}$$

$$\boxed{dA_{T,V} \leq 0}$$

✓ Fonctions de Legendre

Introduction mathématique de l'énergie libre qui dépendent d'autres variables naturelles

✓ Énergie libre de Helmholtz

Lors d'un processus infinitésimal à T constante:

$$dA = dU - TdS$$

Lors d'un processus réversible:

$$dA = \underbrace{dU}_{\delta q_{rev} + \delta w_{rev}} - \underbrace{TdS}_{\delta q_{rev}}$$

↖ ΔS du système
↗ $-dU/T = \Delta S$ du milieu extérieur

Soit:

$$dA = \delta w_{rev}$$

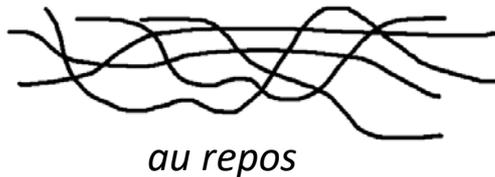
Travail maximum

$$w_{rev} = \Delta A = \Delta U - T\Delta S$$



Toute variation d'énergie interne n'est pas forcément changée en travail

✓ Exemple: élasticité des polymères



travail accompli: $dw = fdl - PdV$

Soit: $dA = fdl$

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_T$$

Or: $dA = dU - TdS \Rightarrow f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$

terme prédominant



Idée de statistique ...

✓ Questions découlant de la thermodynamique

- Peut-on expliquer la valeur des capacités calorifiques des molécules non mono-atomiques ?
- Pourquoi la loi de Dulong et Petit ne fonctionne pas à basses températures ?
- Pourquoi les énergies libres existent ?
- Quelle est la signification moléculaire de l'entropie ?
- Prévoir la faisabilité d'une réaction chimique, calculer les équilibres ...
- Calculer les vitesses de réactions (cinétique chimique)
- Bases microscopiques de S
- Bases physiques de la deuxième loi qui indiquent que S doit augmenter avec le temps ?
- Comment calcule-t-on l'équation d'état d'un système ?

✓ Réponses à ces questions

- Mécanique quantique
- Physique statistique

✓ Exemple

NH_3 : quelle est son énergie libre ?

Spectroscopie \rightarrow longueurs, angles, flexibilité MAIS l'énergie libre peut être déterminée si on connaît la relation entre le microscopique et le macroscopique

Ce lien se fait grâce à la physique statistique: va permettre de savoir comment on peut construire un système thermodynamique en tant qu'un ensemble d'entités.

La caractéristique cruciale à ce lien: l'énergie est quantifiée

suppléments de Mathématique

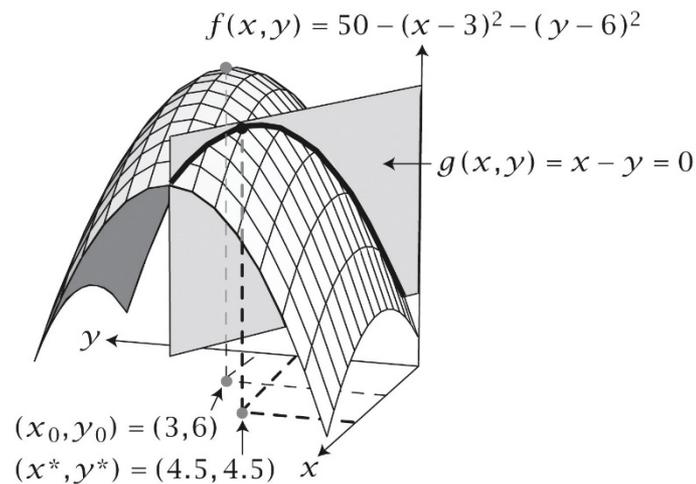
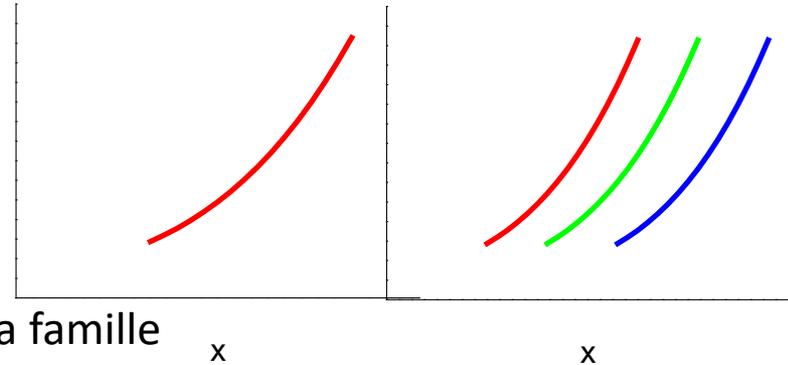


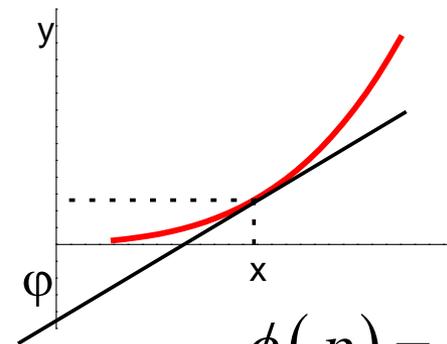
Figure 4.10 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

✓ Transformations de Legendre

- Soit une fonction $y = y(x)$
- Soit sa pente $p = p(x)$
- Comment décrire $y(x)$ en fonction de la pente p
- La pente uniquement n'est pas suffisante:
- Pour sélectionner uniquement un membre de la famille de courbes: intersection entre la tangente et l'axe des ordonnées, $\phi(p)$



$$p = \frac{y - \phi}{x - 0}$$



$$\phi(p) = y - px$$

- Transformation de Legendre de y :
- Exemple: $U(S, V) \rightarrow$ on cherche une fonction de T et V qui soit complètement équivalente à U

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

en fait, on veut éliminer S

$$\phi(p) = y - px$$

$$A(T) = U - TS$$

✓ Développement limité

– Série de MacLaurin

Soit une fonction: $f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots$

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \dots \rightarrow f(0) = a_0$$

$$f'(x) = a_1 + 2a_2x + 3a_3x^2 + \dots \rightarrow f'(0) = a_1$$

$$f''(x) = 2 \times 1 \times a_2 + 3 \times 2 \times 1 \times a_3x + \dots \rightarrow f''(0) = 2!a_2$$

$$f^{(n)}(x) = n!a_n + (n+1)!a_{n+1}x + \dots \rightarrow f^{(n)}(0) = n!a_n$$

Série de MacLaurin

Soit:

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!}x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \dots$$

– Série de Taylor

Soit une fonction: $f(x) = c_0 + c_1(x-a) + c_2(x-a)^2 + c_3(x-a)^3 + \dots$

Série de Taylor

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2!}(x-a)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x-a)^n + \dots$$

✓ Développements en séries usuels

$$\cos(x) = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} + \dots$$

$$\sin(x) = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots + (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} + \dots$$

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots + (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} + \dots$$

✓ Et 2 variables ?

$$f(x + \delta x, y + \delta y) = \dots$$

✓ Fonction homogène

- Fonction homogène d'ordre n

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

- Théorème d'Euler :

$$nf(x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

✓ Application en Thermodynamique

- Les variables extensives thermodynamiques sont homogènes de degré 1

$$G(T, p, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots) = \lambda G(T, p, N_1, N_2, \dots)$$

$$G = \sum_{i=1} N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, \dots} = \sum_{i=1} N_i \mu_i$$

$$dG = \sum_{i=1} N_i d\mu_i + \sum_{i=1} \mu_i dN_i \quad \longrightarrow \quad \sum_{i=1} N_i d\mu_i = 0 \quad \text{Équation de Gibbs-Duhem}$$

✓ Fonction de Dirac

– Définition $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_o) dx = 1$

– Application $\int_A^B \delta(x - x_o) f(x) dx = \begin{cases} f(x_o) & \text{si } x \in]A, B[\\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$

– 1 de ses formes analytiques

$$\delta(x - x_o) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[ik(x - x_o)] dk$$

✓ Fonction Gamma

– Définition $\Gamma(m) = 2 \int_0^{\infty} \exp(-u^2) u^{2m-1} du$



$$\Gamma(m) = \int_0^{\infty} \exp(-t) t^{m-1} dt$$

– Devoir 1

✓ Exemple

- Soit 10 atomes pouvant être dans l'état 0 ou 1 (quanta d'énergie)
- De combien de manières distinctes les quanta peuvent-ils être arrangés dans les systèmes suivants :
 1. 10 quanta d'énergie
 2. 4 quanta d'énergie

✓ Solutions

– Généralités n ○ ● r ●

$$\Omega_{arrangements} = n(n-1)(n-2)\cdots(n-(r+1))$$

$$= \frac{n!}{(n-r)!}$$



Particules indiscernables donc : $\Omega = \frac{n!}{(n-r)!r!}$

1. $\Omega = 1$
 2. $\Omega = 210$
- Et si $n = 100, r = 40, \Omega \sim 10^{28}$
 $n = 1000, r = 400, \Omega \sim 10^{290}$

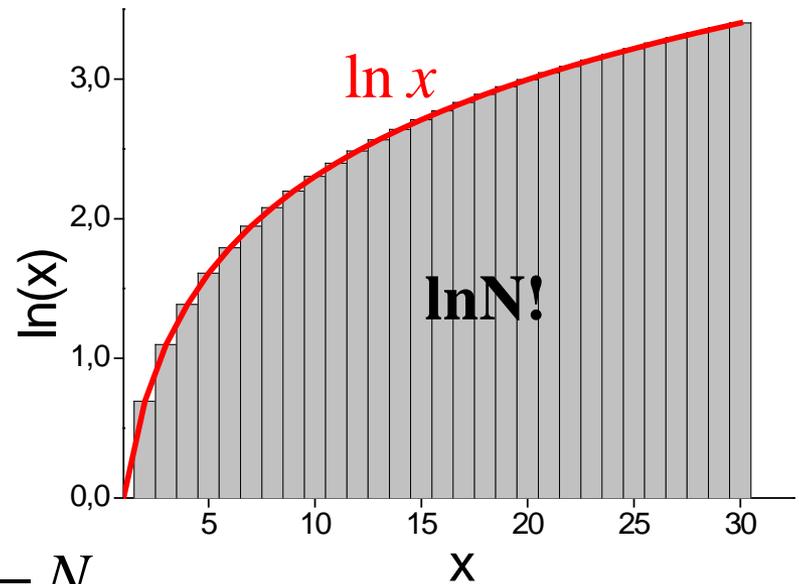
✓ Formule de Stirling

- Très souvent utilisée en physique statistique car N grand

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i$$

- Obtention de la formule la plus "répandue":

$\ln x$ semble former une enveloppe à $\ln N!$



$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \approx \int_1^N \ln x \, dx = N \ln N - N$$

- Formule la moins répandue

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N$$

- Démo à partir de la fonction Gamma

✓ Intégrales gaussiennes

- Intégrale d'une gaussienne (Devoir 1)

$$g(a) = \int_0^{\infty} \exp(-a x^2) dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

- Et qu'en est-il de l'intégrale des formes :

$$I(n, a) = \int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-a x^2) dx$$

- On remarquera que :

$$I(n, a) = \frac{\partial^n g(a)}{\partial (-a)^n}$$

- Exemple :

$$I(1, a) = \int_0^{\infty} x^2 \exp(-a x^2) dx = \frac{\partial g(a)}{\partial (-a)} = \frac{\partial}{\partial (-a)} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2} \right] = -\frac{1}{4a} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

✓ Méthode des multiplicateurs de Lagrange

- But : trouver l'extremum d'une fonction $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ soumise à une contrainte, $g(x_1, x_2, \dots, x_N) = \text{constante}$
- λ : multiplicateur de Lagrange

$$\left. \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial x_i} \right|_{x_j \neq x_i} = \lambda \left. \frac{\partial g(x_1, x_2, \dots, x_N)}{\partial x_i} \right|_{x_j \neq x_i}$$

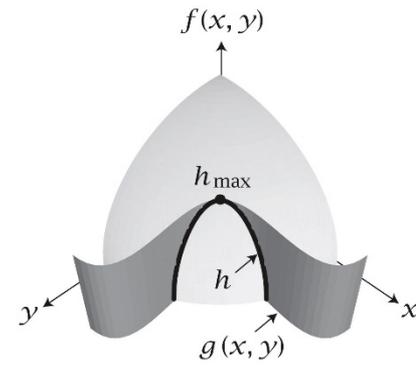


Figure 4.9a Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

– Exemple 1 :

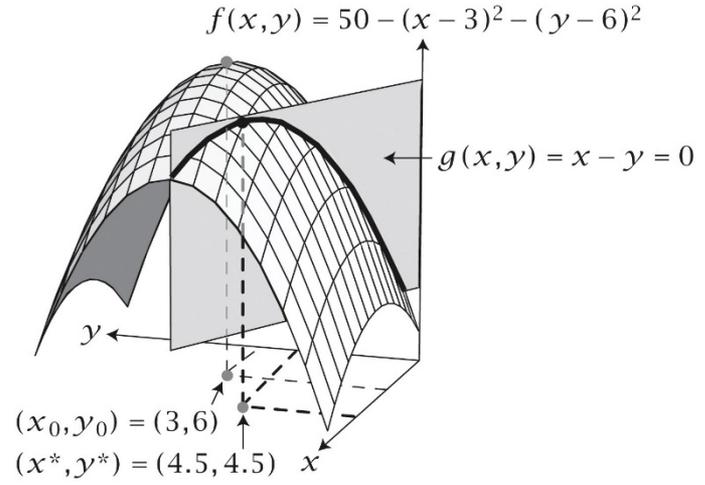
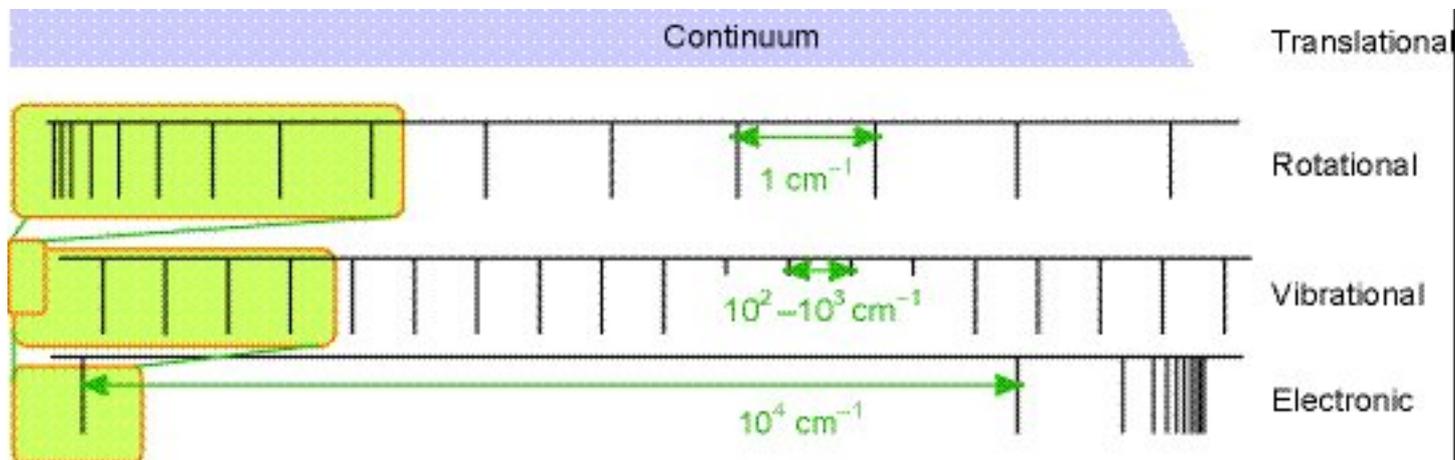


Figure 4.10 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

– Exemple 2 : Surface maximale d'un rectangle inscrit dans une ellipsoïde

Rappels de Chimie Quantique



✓ Équation de Schrödinger

– Découle de l'équation de conservation de l'énergie

– H : hamiltonien

– E : énergie du système, valeur propre $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y, z) \right] \psi = E\psi$

– ψ : fonction d'onde dont le module représente la probabilité de présence de l'électron au sein de l'atome

$$\int \psi^*(\mathbf{q}, t) \psi(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q} = 1 \quad \langle \psi(\mathbf{q}, t) | \psi(\mathbf{q}, t) \rangle = 1$$

– Si H

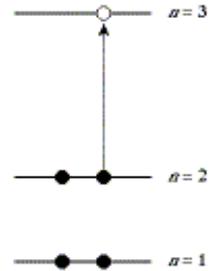
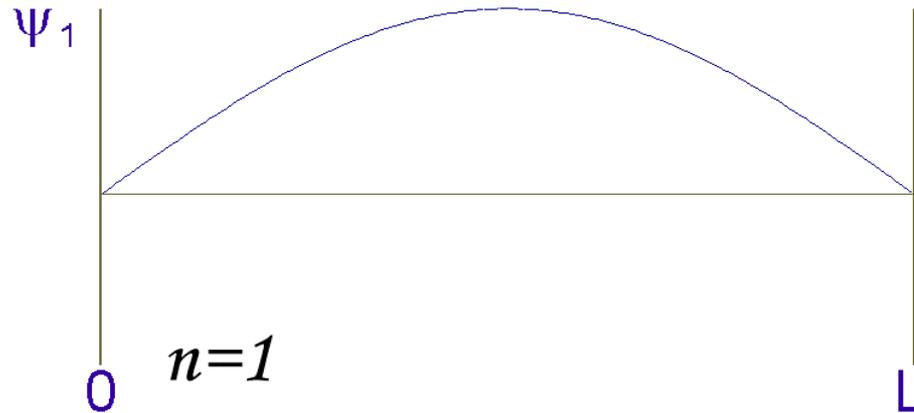
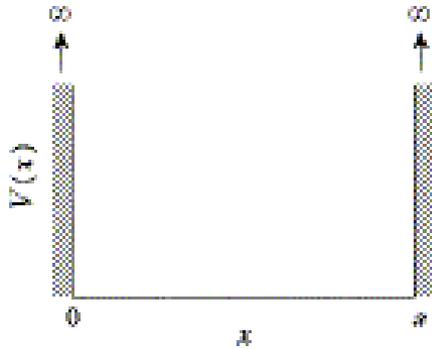
$$H\psi_j = E_j\psi_j$$

– 3 cas vont être brièvement revus:

- Particule dans une boîte
- Rotateur rigide
- Oscillateur harmonique

✓ Particule dans une boîte

– Résolution



$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

Pas de dégénérescence

– Elle correspond à l'énergie de translation

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Il existe une dégénérescence

– En 3 dimensions:

– Calcul de la densité d'état

- Pour une particule

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = R^2 = \frac{8ma^2 \varepsilon}{h^2}$$

$$\phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ma^2 \varepsilon}{h^2} \right)^{3/2}$$

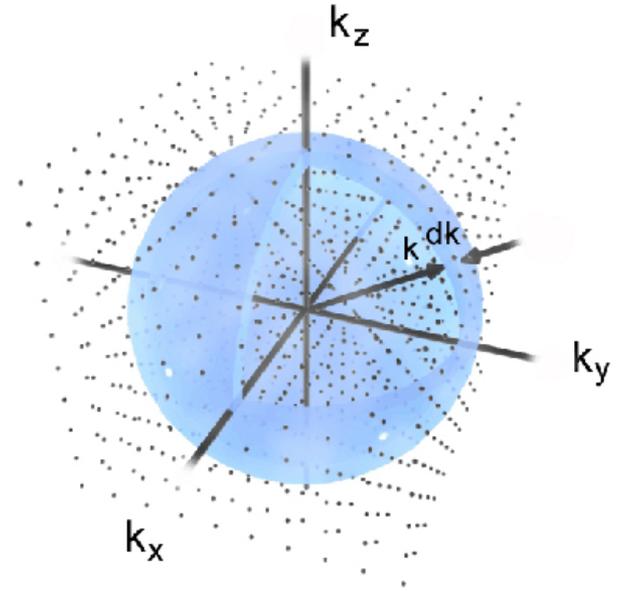
Nombre d'états:

$$\omega(\varepsilon, \delta\varepsilon) = \frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \delta\varepsilon = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon$$

A.N. $\varepsilon = \frac{3kT}{2}$; $T = 300K$; $m = 10^{-22} g$; $a = 10cm$; $\delta\varepsilon = 0.01\varepsilon \rightarrow \omega \sim 10^{28}$

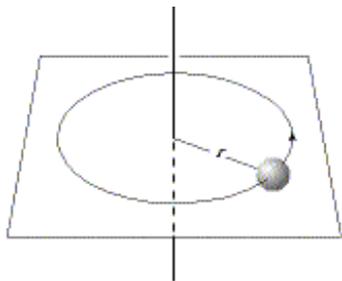
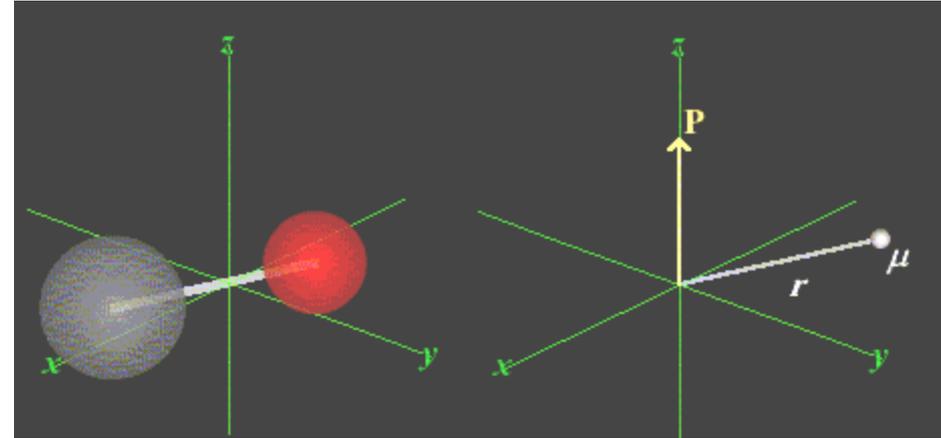
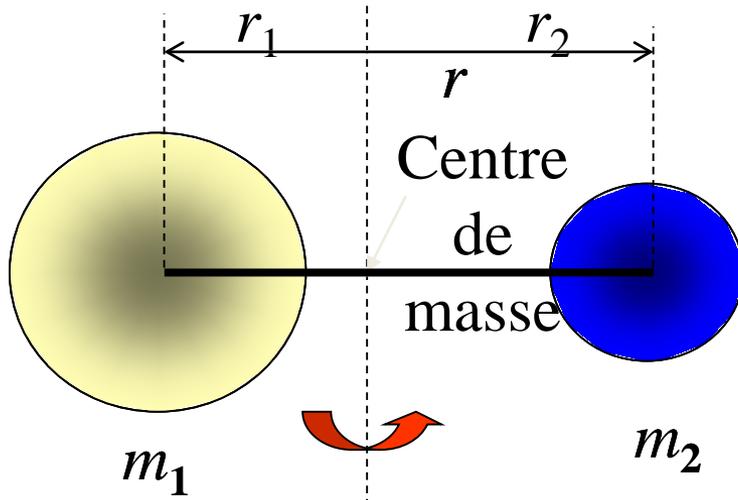
- Pour N_a particules:

$$\omega(\varepsilon, \delta\varepsilon) \sim 10^N = 10^{10^{23}}$$



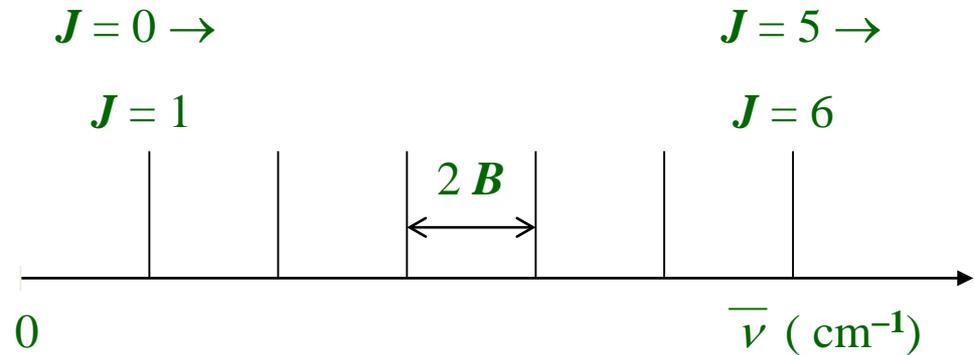
✓ La rotation

- D'une manière "analogue", l'énergie de rotation peut être obtenue

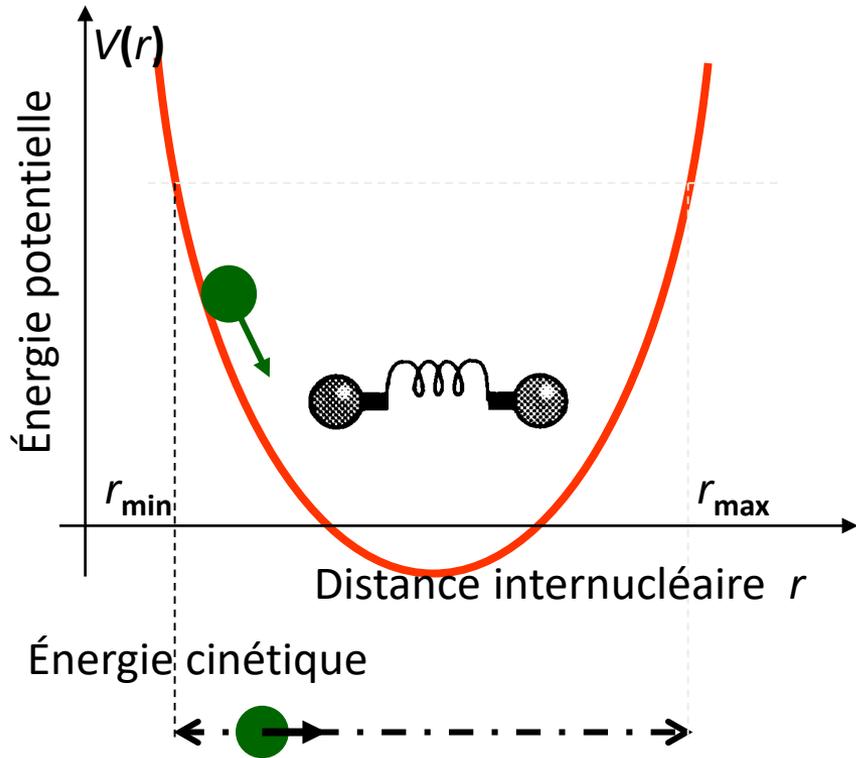


$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Exemple type de dégénérescence; dans ce cas elle est de $2J+1$

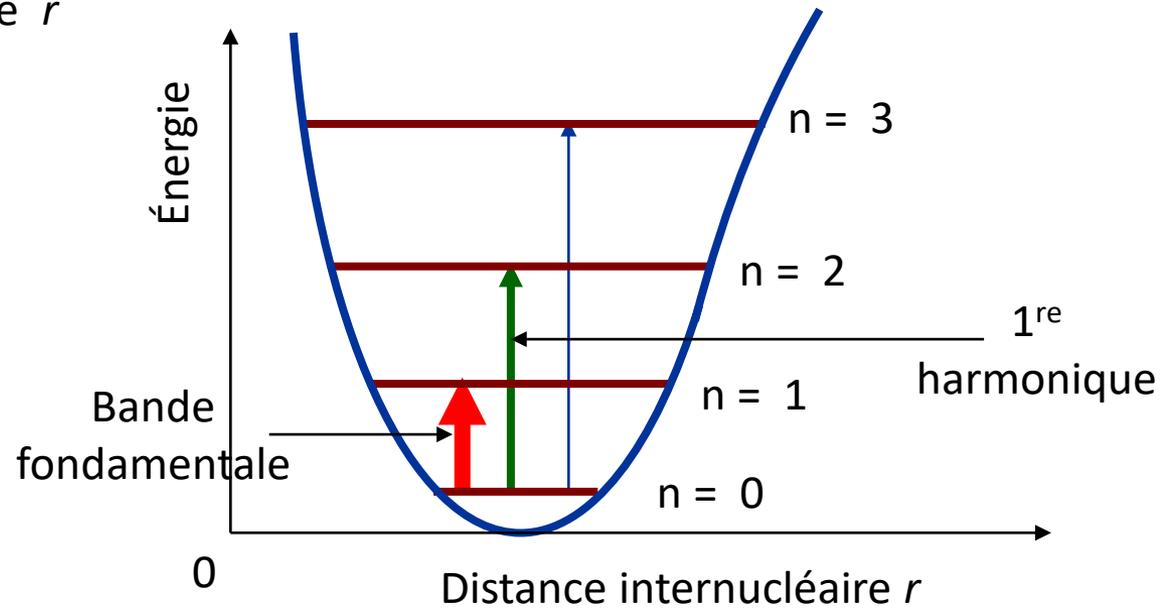


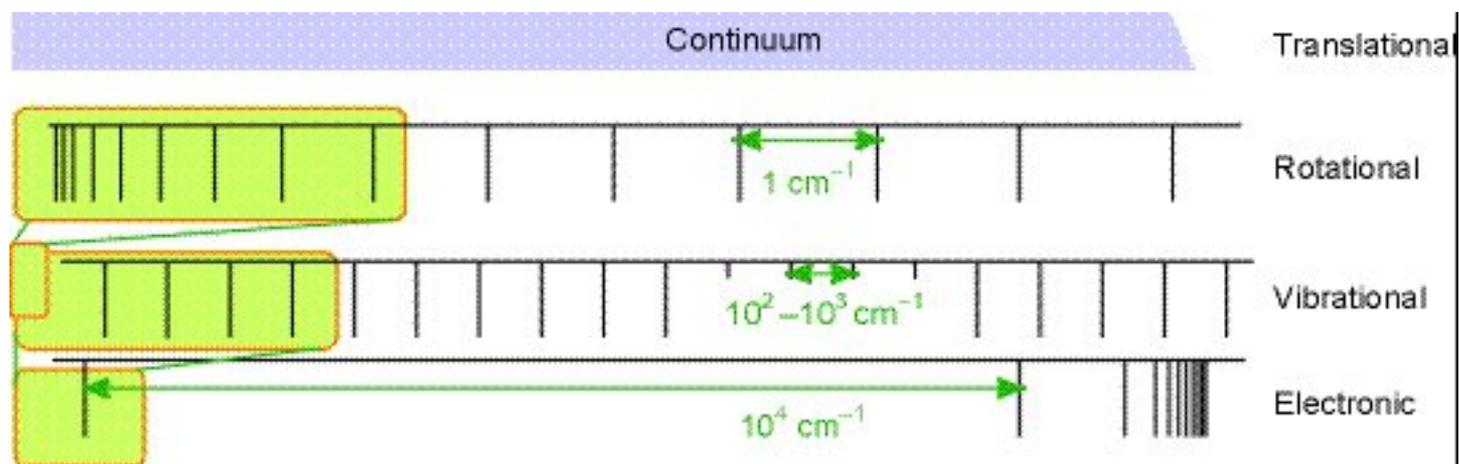
✓ La vibration



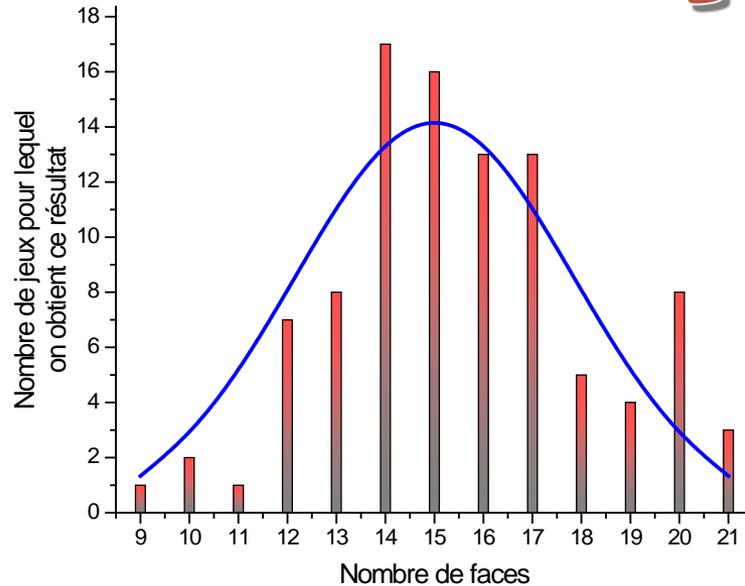
$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Pas de dégénérescence





Les Statistiques



✓ Ensembles

- La distribution associée à un système sera vague et non déterministe !
- Ensemble de N systèmes:
 - $N=1$ molécule
 - N molécules au sein d'un liquide donnant le même spectre RMN, par exemple
 - $N=10^9$ molécules au sein d'une particule colloïdale
 - découpage peut être difficile: si interactions fortes
- Dans le cas d'un système macroscopique: $C+2$ variables macroscopiques nécessaires pour fixer l'état macroscopique du système, à l'équilibre
 Pour 1 état macro, il existe des états micro déterminés par l'EdS
 - états micro disponibles
 - distribution des systèmes dans ces états

– Soit \widehat{M} l'opérateur d'une propriété macro

Propriété calculée quand le système est dans l'état i :

$$M_i = \langle i | \widehat{M} | i \rangle$$

La moyenne dans un certain ensemble est alors:

$$\bar{M} = \langle M \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{N} M_i \equiv M_{\text{expérimentale}}$$

statistique
quantique
expérience

- Nécessité de définir certains ensembles spécifiques: 3 genres d'ensemble (à l'équilibre) : un système n'est pas alors capable de changer les contraintes imposées par l'extérieur.
 - Principe de l'extremum : le système va changer ses degrés de liberté jusqu'à atteindre l'extremum des fonctions imposées par les contraintes.
 - **Ensemble microcanonique: NVE**
En thermodynamique classique: système isolé
 - **Ensemble canonique: NVT**
En thermodynamique classique: système fermé
ensemble de travail principale en thermodynamique statistique
 - **Ensemble grand canonique: μVT**
En thermodynamique classique: système ouvert
- ✓ **Probabilité va dépendre de l'ensemble**
- Il faut en fait rendre à César ce qui est à César !
 - En effet, quelle est la probabilité que telle graine donne une fleur rouge
Tout va dépendre de l'ensemble de graines ... Et si vous preniez des graines de tournesol !

✓ **Chance et probabilité**

– Chance: mot d'usage courant; se retrouve dans la météo, ...

On pense estimation.

Pourquoi faisons-nous des estimations ? Nous avons une information incomplète et nous désirons porter un jugement.

→ la théorie des probabilités est un système destiné à faire de meilleures estimations: on peut ainsi parler quantitativement d'une situation.

Exemple: lancer d'une pièce de monnaie, résultat P (pile) ou F (face) → 1 essai,
l'ensemble des essais → événement

Soit N le nombre de fois que nous répétons une observation, dans notre cas, un lancer de pièce.

Soit N_A notre estimation du nombre le plus probable des observations qui vont donner le résultat A, F par exemple.

Alors, la probabilité d'observer A est:

$$\Pi(A) = \frac{N_A}{N}$$

Remarques:

- il faut que l'événement soit un résultat possible d'une observation
- les observations doivent apparaître comme équivalentes
- N_A est en fait notre meilleure estimation de ce qui pourrait se produire dans N observations imaginaires

- Dans le cas de la pièce de monnaie:

$$\Pi(F) = \Pi(P) = 0,5$$

- Généralisation à m résultats possibles également probables ($m = 6$ pour un dé)

$$\Pi(A) = \frac{1}{m}$$

✓ Probabilité classique

- On assigne *a priori* une probabilité aux évènements possibles
- On liste tous les points de l'espace et on les compte → on assigne à chaque point la même probabilité, c'est l'hypothèse habituelle de travail dans le cas d'absence d'information

- m : nombre de points $\Pi(A) = \frac{1}{m}$

- Il faut donc soigner des différentes possibilités
- En fait, c'est ce que l'on fait en physique statistique → on suppose que tous les états quantiques du système sont également probables
- Difficultés:
 - sexe d'un nouveau né
 - nombre de jours de pluie à Valparaiso
- Nécessité d'effectuer des mesures expérimentales et un échantillonnage

✓ Probabilité statistique

- Méthode expérimentale d'assignation des probabilités $\pi_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\eta_i}{N}$
- Parfois, jamais de solution: marché boursier, course de chevaux
- Il faut que le rapport η_i/N soit bien défini

✓ Axiomes

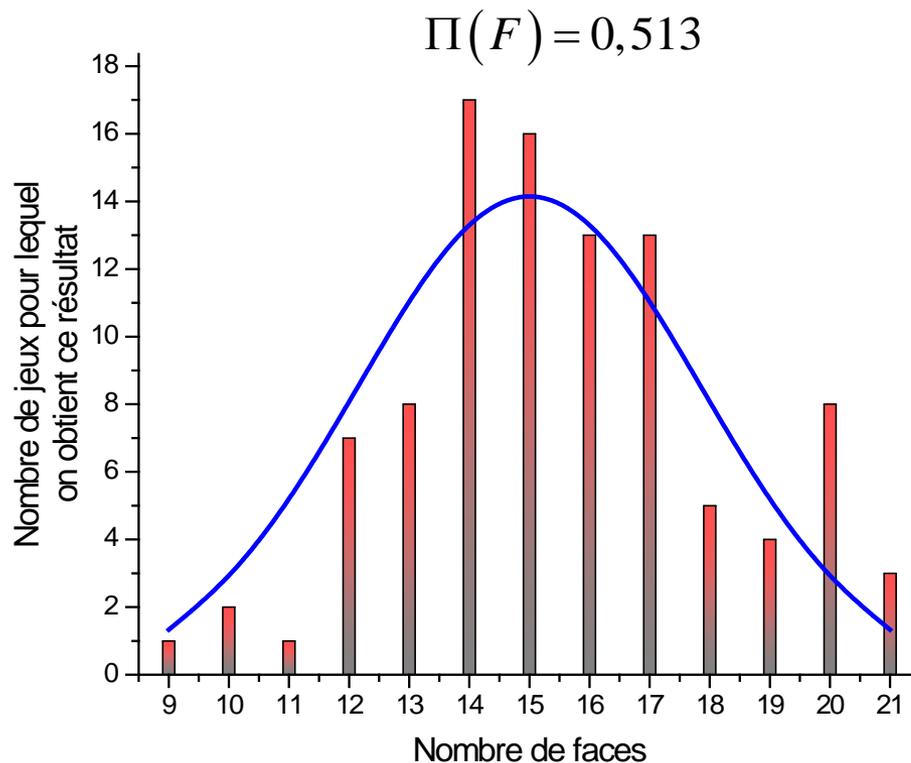
- événement i ou j : $\pi_{i+j} = \pi_i + \pi_j$
- évènements indépendants: $\pi_{i,j} = \pi_i \cdot \pi_j$

✓ Fluctuations

- On va tenter de répondre à la question suivante:
"Combien de faces est-ce que je prévois effectivement si je jette une pièce en l'air N fois ?"
- Pour y répondre, nous allons effectuer cette expérience

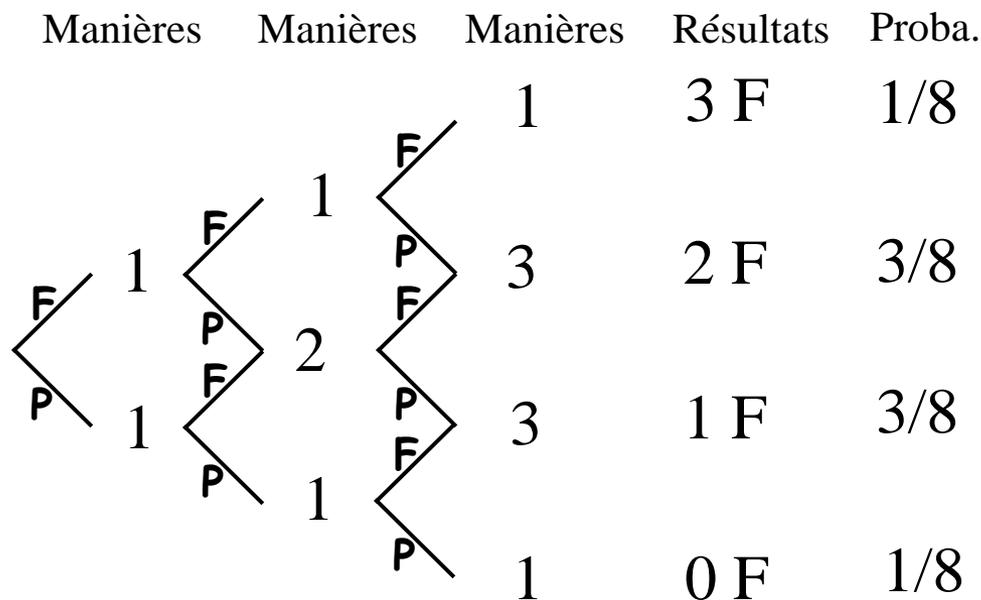
0	1	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	1	1			14	
1	0	0	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1	1	0	1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0			18
1	1	0	1	1	1	1	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1					18

- Jamais obtenu 15 ! Mais regardons sur 100 lancers
Programmable facilement sous Excel



- Meilleur résultat: 14 faces !
- Le fait qu'un ensemble particulier d'observations donne 14 faces plus souvent est ce que l'on appelle "fluctuation". Mais le nombre le plus probable reste 15 faces.
- Chaque lancer n'est pas sous l'influence d'une réelle force. C'est en fait la nature même de l'entropie!

- Quelle est à présent la probabilité qu'un jeu de 30 lancers donne 15 faces, ou un autre nombre ?
- Diagramme montrant le nombre de manières par lesquelles un résultat de 0, 1, 2 ou 3 faces peut être obtenu dans un jeu de 3 lancers



- On aboutit au **triangle de Pascal** $C_k^n = \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$
- Ces nombres (manières) sont appelés *coefficients du binôme*
- Soit n le nombre de coups et k le nombre de faces obtenues, alors les "manières" sont égales à:

- Nous pouvons à présent calculer la probabilité $\Pi(n, k)$ d'obtenir k faces pour n coups

$$\Pi(k, n) = \frac{C_k^n}{2^n} = \frac{n!}{k!(n-k)! 2^n}$$

→ Ajustement courbe précédente:

$$100 \times \Pi(k, 30)$$

- Plus généralement, probabilité de Bernoulli, ou probabilité binomiale:

$$\Pi(k, n) = C_k^n f^k p^{n-k}$$

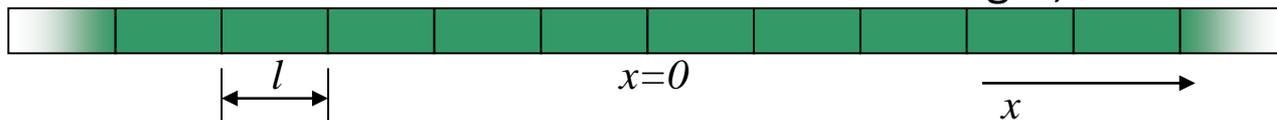
f : probabilité d'avoir face, p : probabilité d'avoir pile (exemple: pièce truquée)

✓ Parcours aléatoire

- Soit une ligne droite, sur laquelle nous pouvons nous déplacer. À chaque mouvement, nous pouvons faire un pas à droite, $+x$, ou un pas à gauche, $-x$. Nous sommes au départ en $x=0$.

Le choix est fait au hasard (exemple: lancer de pièce). Quel est alors le mouvement résultant ?

Forme général: mouvement brownien des atomes dans un gaz, ...



✓ Variables indépendantes

- Soient u et v 2 variables indépendantes
- Probabilité que u soit dans l'intervalle u et $u+du$ et que v soit dans l'intervalle v et $v+dv$:

$$\Pi_u(u) du \Pi_v(v) dv$$

$$\langle uv \rangle = \langle u \rangle \langle v \rangle$$

- Application : soit $y = x_1 + x_2 + \dots + x_n$, x_i : variables indépendantes

$$\begin{aligned} \langle y \rangle &= \langle x_1 \rangle + \langle x_2 \rangle + \dots + \langle x_n \rangle & \langle y^2 \rangle &= \langle x_1^2 + \dots + x_n^2 + x_1x_2 + x_1x_3 + \dots \rangle \\ &= n \langle x \rangle & &= \langle x_1^2 \rangle + \dots + \langle x_n^2 \rangle + \langle x_1x_2 \rangle + \langle x_1x_3 \rangle + \dots \\ & & &= n \langle x^2 \rangle + n(n-1) \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

Variance est donc :

$$\begin{aligned} \sigma_y^2 &= \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 \\ &= n\sigma_x^2 \end{aligned}$$

Donc pour des mesures expérimentales faites n fois, $\langle x \rangle = \frac{\sum x_i}{n}$,
 l'erreur sera alors de $\frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$

✓ Bernoulli

- 2 possibilités : *oui* (p) ou *non* ($1-p$).

$$\langle x \rangle = p$$

$$\langle x^2 \rangle = p$$

$$\sigma_x = \sqrt{p(1-p)}$$

- Probabilité binomiale

$$\Pi(n, k) = C_k^n p^k (1-p)^{n-k}$$

- Distribution binomiale

$$(x + y)^n = \sum_{k=0}^n C_k^n x^k y^{n-k}$$

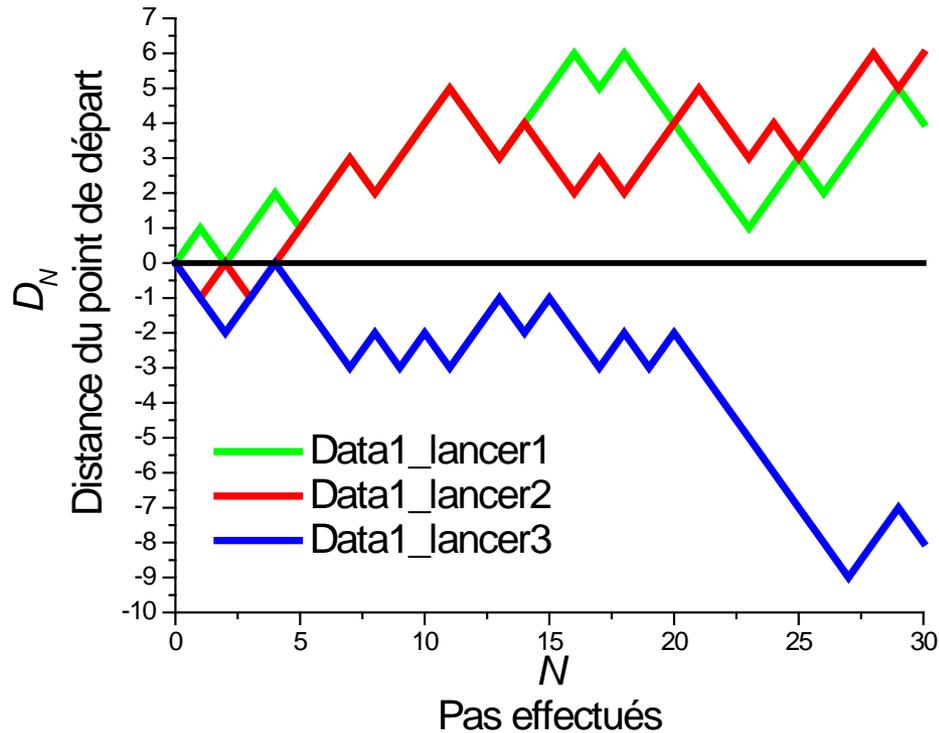
$$\sum_{k=0}^n \Pi(n, k) = 1$$

- On retrouve les résultats du parcours aléatoire

$$\sigma_x = l\sqrt{n}$$

✓ Retour sur le parcours aléatoire

- Soit D_N la distance résultante parcourue après N pas.



- Déplacement moyen: nul
- Si N augmente, il devient plus probable que nous allons nous éloigner du point de départ
- distance moyenne parcourue en valeur absolue; plus commode d'utiliser D^2 , reste positif quel que soit le mouvement.

– Valeur moyenne de D^2 est : $\langle D_N^2 \rangle$

valeur moyenne du carré de la distance

$$\langle D_1^2 \rangle = 1$$

$$\text{pour } N > 1 ; D_N^2 = \begin{cases} D_{N-1}^2 + 2D_{N-1} + 1 \\ \text{ou} \\ D_{N-1}^2 - 2D_{N-1} + 1 \end{cases}$$

$$\langle D_N^2 \rangle = \langle D_{N-1}^2 \rangle + 1$$



$$\langle D_N^2 \rangle = N$$

– Racine carrée du carré de la moyenne, ou écart quadratique moyen:

$$D_{eqm} = \sqrt{\langle D_N^2 \rangle} = \sqrt{N}$$

✓ Distribution de probabilité

- Considérons le mouvement thermique, le pas n'est plus de longueur 1, mais de S :

$$\langle D_N^2 \rangle = \langle D_{N-1}^2 \rangle + \langle S^2 \rangle$$

- Soit $\Pi(x, \Delta x)$, la probabilité que D se trouve dans l'intervalle Δx situé en x . On ne parle plus de nombre entier.

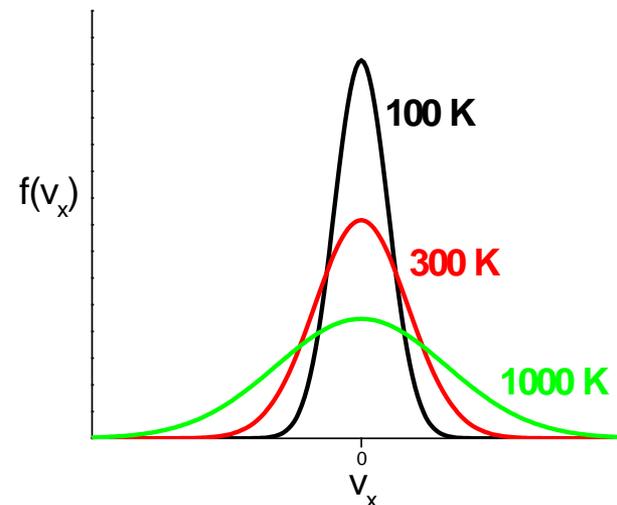
$$\Pi(x, \Delta x) = \pi(x) \Delta x$$

où $\pi(x)$ est la densité de probabilité

La forme de $\pi(x)$ va dépendre:

- N
- distribution des longueurs de chaque pas isolé

- Exemple des distributions de vitesses:



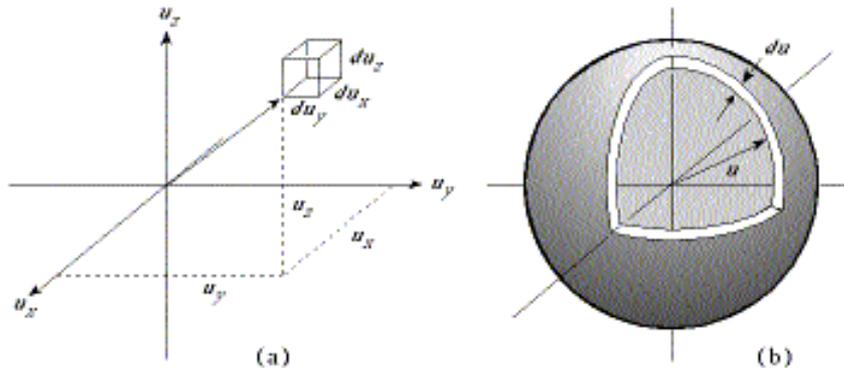
- Fonction de densité de probabilité la plus souvent rencontrée: densité de probabilité **gaussienne** ou normale

$$\pi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$\omega(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$$

- σ est appelé *écart type*, $\sigma = \sqrt{N}$

- Cas des distributions de vitesses: distribution de Maxwell, on passe en 3D



$$\omega(c) = 4\pi c^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mc^2}{2k_B T}\right)$$

✓ Moyennes

$$\bar{u} = \frac{\sum_{i=1}^N n(u_i) u_i}{\sum_{i=1}^N n(u_i)} = \sum_{i=1}^N \pi(u_i) u_i \quad \longrightarrow \quad \overline{f(u)} = \sum_{i=1}^N \pi(u_i) f(u_i)$$

$$\sum_{i=1}^N \pi(u_i) = 1$$

$$\overline{f(u) + g(u)} = \overline{f(u)} + \overline{g(u)}$$

$$\Delta u = u - \bar{u}$$

$$\overline{\Delta u} = 0$$

$$\overline{(\Delta u)^2} = \sum_{i=1}^N \pi(u_i) (u_i - \bar{u})^2 \quad : \text{2}^{\text{ème}} \text{ moment de } u \text{ autour de la moyenne ou dispersion de } u$$

+ c'est étalé, + grande sera la dispersion

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta u)^2} &= \overline{(u - \bar{u})^2} \\ &= \overline{u^2 - 2u\bar{u} + \bar{u}^2} \\ &= \overline{u^2} - \bar{u}^2 \end{aligned}$$

Connaissance de $\pi(u)$ \rightarrow information complète de la distribution des valeurs de la variable u

Mais parfois difficile de calculer $\pi(u)$ \rightarrow moments

✓ Théorèmes des limites

Du point de vue macroscopique, on travaille dans la limite thermodynamique:

donc $N \rightarrow \infty$ $V \rightarrow \infty$

mais on reste à densité constante

✓ Théorème des grands nombres

exemple de la pièce de monnaie et des lancers, $\pi \rightarrow \frac{1}{2}$ pour $N \rightarrow \infty$

✓ Théorème central limite

Plus la séquence est longue, et plus on additionne de séquences, plus la distribution tend vers une gaussienne

Variance sera proportionnelle à N

$$\left(\overline{M^2} - \bar{M}^2\right)^{1/2} \propto \frac{\sigma}{N}$$

largeur de la distribution ←

← *moyenne*

$$\left(\overline{M^2} - \bar{M}^2\right)^{1/2} \propto \frac{1}{N^{1/2}}$$

Exemple: N_A

Valeur la plus probable = moyenne arithmétique $MA = \bar{M} = \sum_i \frac{n_i M_i}{n} = \sum_i \frac{n_i \langle i | \hat{M} | i \rangle}{n}$

✓ Lien entre thermo et statistique

– Pression

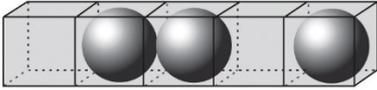
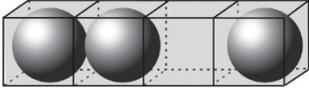
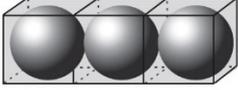
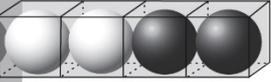
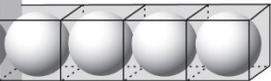
Case	Configuration	Volume
<i>A</i>		5
<i>B</i>		4
<i>C</i>		3

Figure 2.7 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

– Potentiel chimique

Case	Left	Right
<i>A</i>		
<i>B</i>		
<i>C</i>		

Permeable Barrier →

Figure 2.8 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

✓ Exemple avec calcul de l'Énergie libre

- Polymère dans un solvant pauvre
- Interaction monomère – monomère : $-\epsilon$
- Collapse : $\Omega = 1$
- Ouverte : $\Omega = 4$

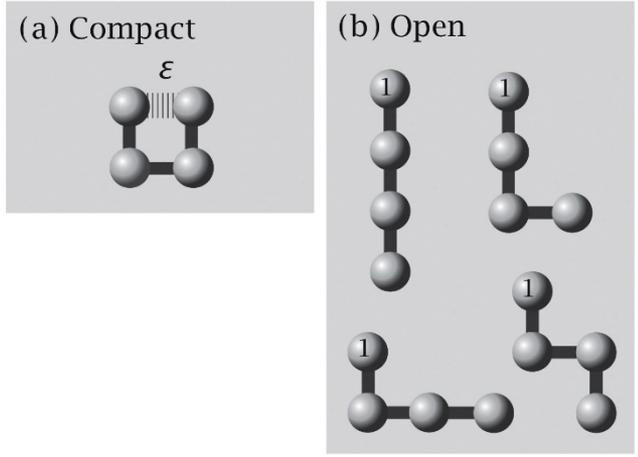


Figure 8.6 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

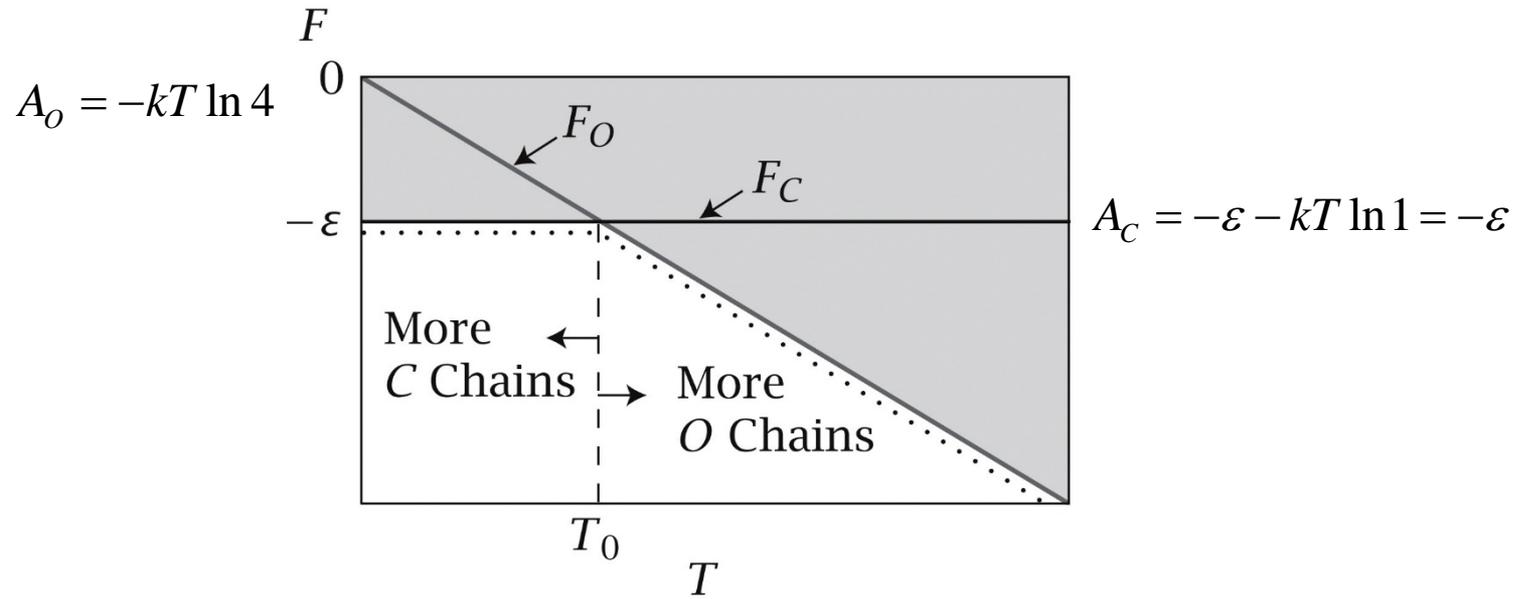
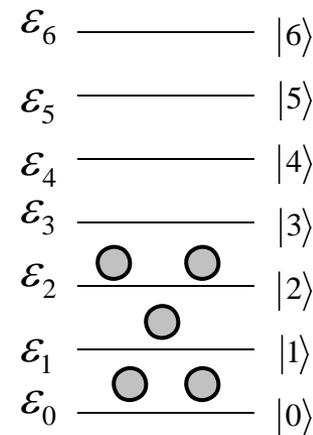
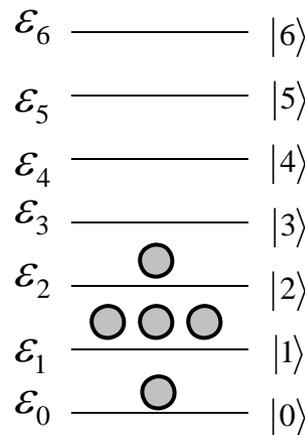
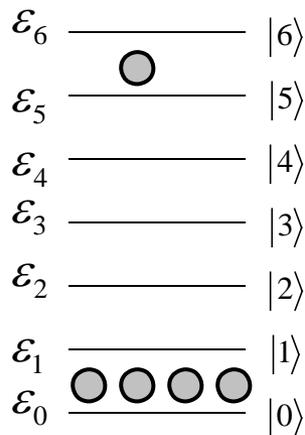


Figure 8.7 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

L'Ensemble Microcanonique

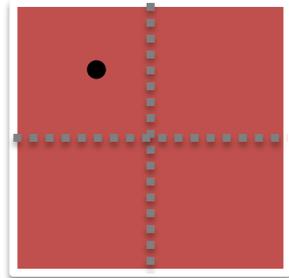
NVE



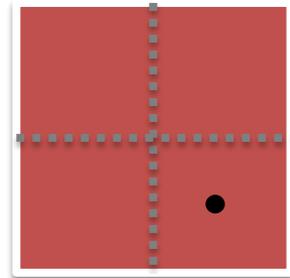
Postulat FONDAMENTAL

Un système isolé visite tous ses microétats avec la même fréquence ;
aucun état n'est préféré

✓ 1 particule



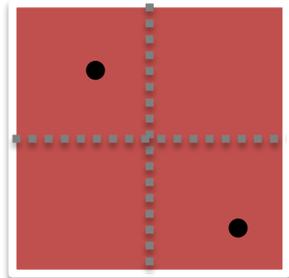
$1/4$



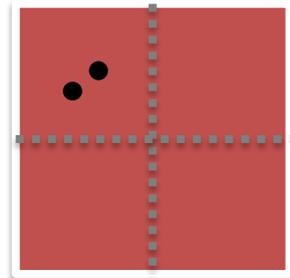
$1/4$

...

✓ 2 particules



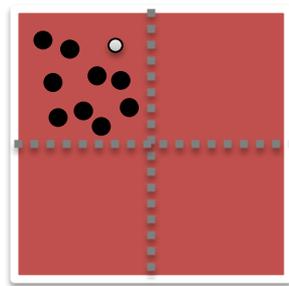
$6 \times 1/10$



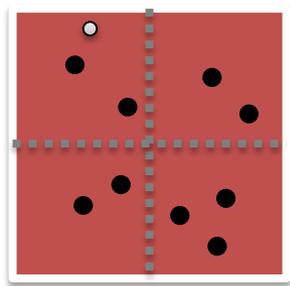
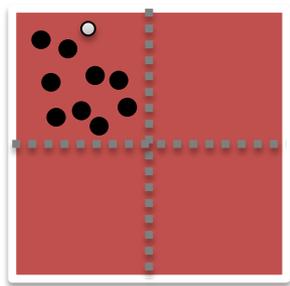
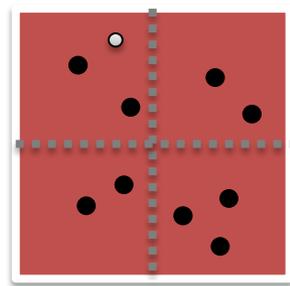
$4 \times 1/10$

...

✓ 10 particules



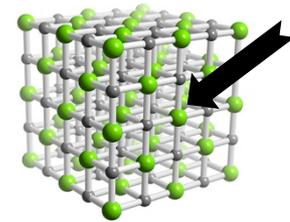
$4 \times 1/36$



Mouvement

✓ **Ensemble microcanonique**

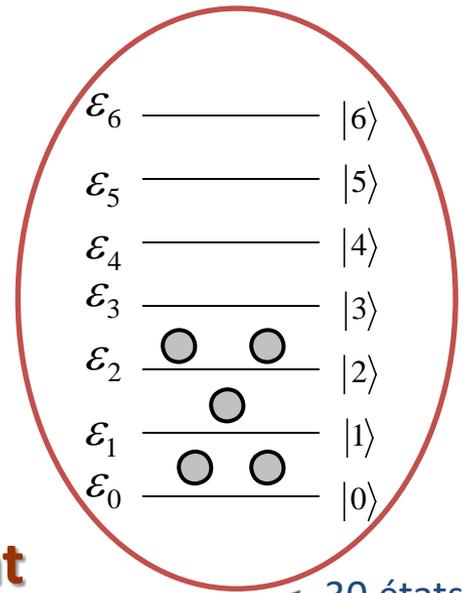
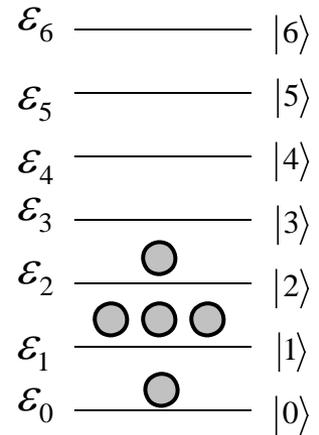
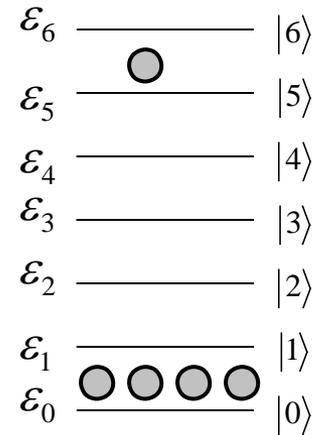
- Fondement de la thermodynamique
- NVE
- L'état macroscopique du système est fixé par $C(N) + 2(E + V)$ variables
Conceptuellement, le système est isolé
- Tous les états microscopiques compatibles avec les contraintes N, V, E doivent être considérés
- Les **particules distinctes**, ou **discernables**



- Exemple:

$E = 5$ (unités arbitraires), $N = 5, V$

**états
microscopiques**



**état
macroscopique** ← 30 états
microscopiques
(1 des 2)

nombre d'occupation: $\nu = |n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$

- Pour obtenir tous ces états: ÉdS
- Grâce à l'ÉdS, on peut faire la liste de tous les états possibles pour $E, N,$ et V donnés

✓ Pourquoi y a-t-il un flux de chaleur ?

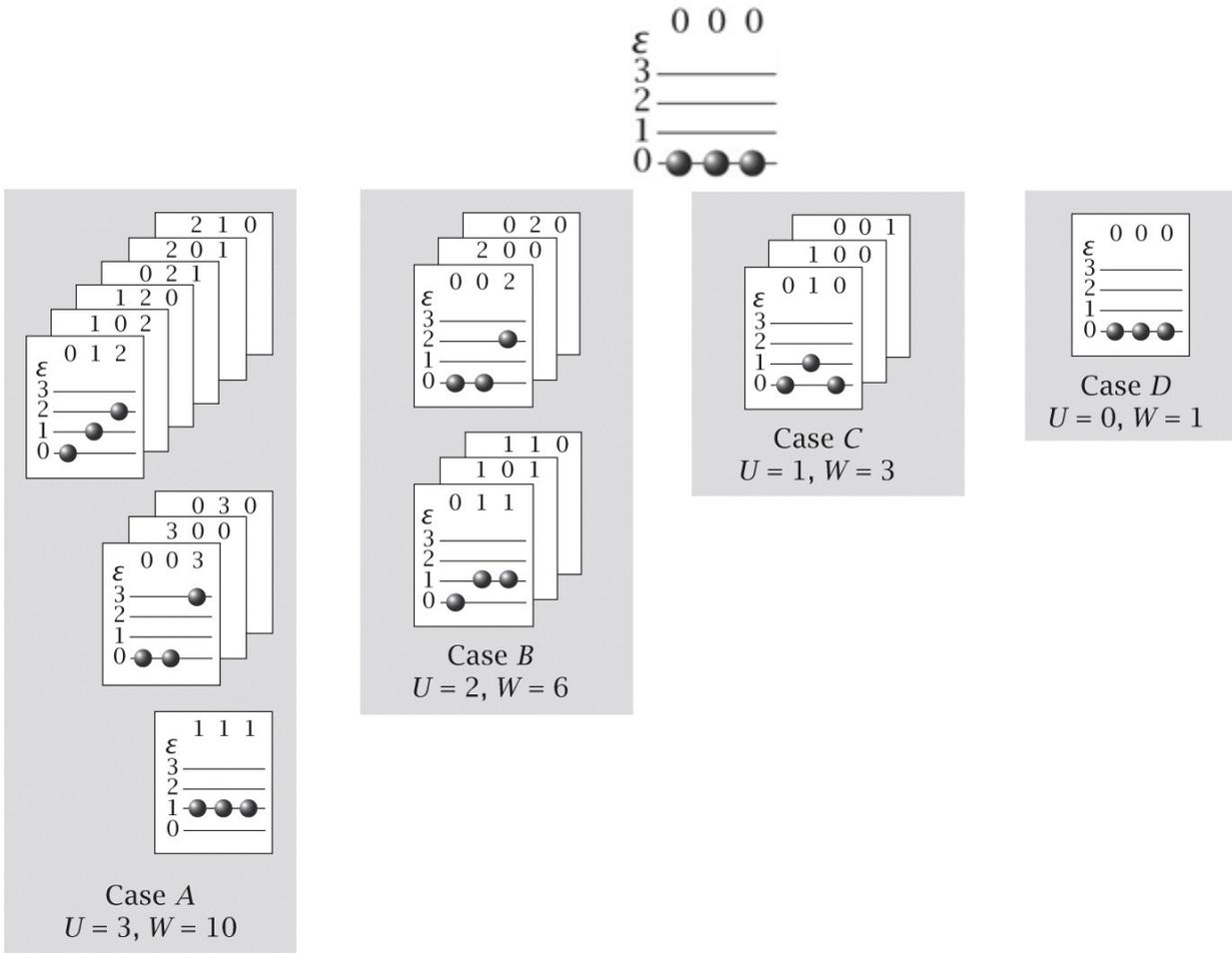


Figure 3.12 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

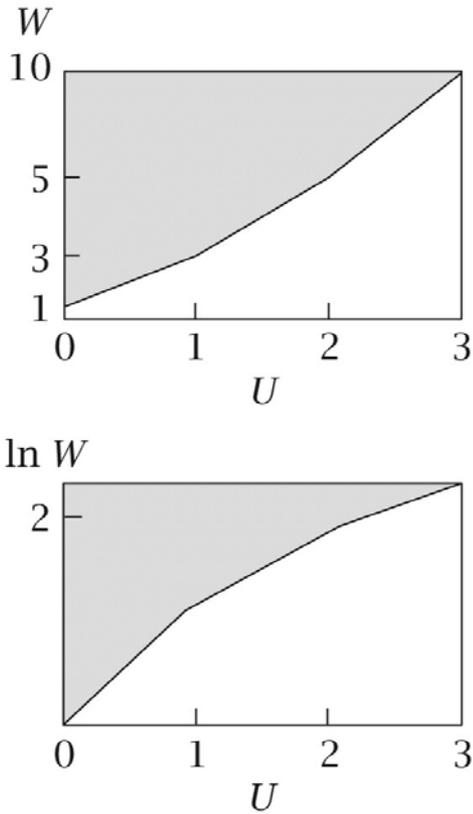


Figure 3.13 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

– Un système va avoir tendance à avoir de grande multiplicités, donc en prenant de la chaleur de son entourage

– Pourquoi échange du plus chaud vers le plus froid

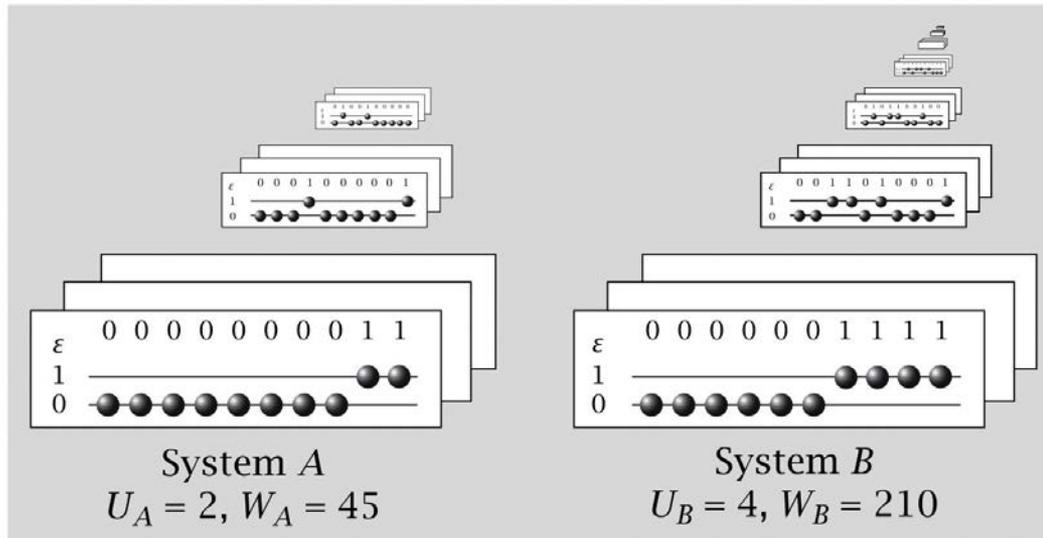


Figure 3.14 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

$$N = 10$$

$$\varepsilon = 0, 1$$

W ou Ω : même signification

- Si pas d'échange d'énergie : $\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B = 9450$
- Si A et B sont mis en contact :
 - Énergie est conservée donc : $U = U_A + U_B = 6$
 - » $U_A = U_B = 3 \Rightarrow \Omega = 14400$
 - » $U_A = 1; U_B = 5 \Rightarrow \Omega = 2520$
- Attention, on va vers une augmentation de la multiplicité, mais pas forcément une égalisation de l'énergie

– Autre exemple

$$N_A = 10 \quad N_B = 4$$

$$U_A = 2 \quad U_B = 2$$

- Si pas d'échange d'énergie : $\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B = 270$
- Si A et B sont mis en contact :
 - Énergie est conservée donc : $U = U_A + U_B = 4$
 - » $U_A = U_B = 2 \Rightarrow \Omega = 270$
 - » $U_A = 3; U_B = 1 \Rightarrow \Omega = 480$

– Maximiser la multiplicité correspond à la tendance d'égaliser les températures, mais non les énergies \rightarrow ensemble canonique

✓ Énergie

- énergie est fixée;
 - mathématique $\rightarrow E$ a une valeur bien définie
 - physique: valeur déterminée par expérience

$$E_{\text{exp}} = E \pm \delta E$$

↙ signification ?

- δE : fluctuations dans la mesure de l'énergie
- Origines de ces fluctuations:
 - instruments de mesure
 - préparation du système (conditions initiales)
 - limite quantique: principe d'incertitude d'Heisenberg
appliqué au cas de l'énergie $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

ΔE : incertitude sur la mesure de l'énergie

Δt : temps requis pour mesurer l'énergie du système

- En fait les fluctuations de E ne sont pas importantes d'un point de vue macroscopique

✓ **Postulat**

- Pour l'ensemble NVE , tous les états microscopiques cohérents avec la contrainte macro (NVE) possèdent le même poids statistique Ω
→ si le nombre d'états microscopiques accessibles au système est alors le poids statistique d' un état microscopique: $\pi_i = \frac{1}{\Omega}$

✓ **Loi de distribution de Boltzmann: DB**

- Dans un premier temps: statistique de Boltzmann qui donne la statistique d'équilibre dans NVE
- Conditions:
 - N oscillateurs harmoniques
 - Isolés macroscopiquement
 - Identiques mais discernables, par leur localisation spatiale
 - Particules très faiblement couplés

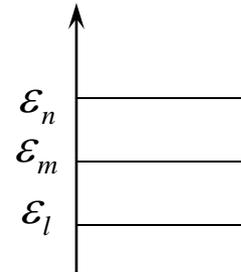
$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i \eta_i!}$$

- Nous désirons maximiser ce nombre d'arrangements
 - méthode des multiplicateurs de Lagrange (générale)
 - cas de la vibration

- ✓ Détermination de la distribution maximale
 - On considère uniquement des vibrations

$$E_v = h\nu \left(p + \frac{1}{2} \right)$$

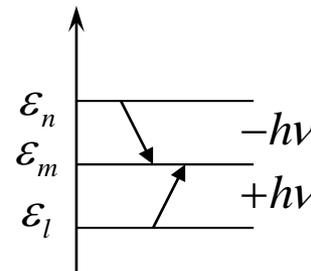
$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i \eta_i!} = \frac{N!}{\eta_1! \dots \eta_l! \eta_m! \eta_n! \dots \eta_z!}$$



- Petite variation dans cette distribution telle que N et E restent inchangés

$$\eta'_l = \eta_l - 1 \quad \eta'_n = \eta_n - 1 \quad \eta'_m = \eta_m + 2$$

$$\Omega' = \frac{N!}{\eta_1! \dots (\eta_l - 1)! (\eta_m + 2)! (\eta_n - 1)! \dots \eta_z!}$$



- Très grand nombre de particules, un faible déplacement de la distribution initiale n'affecte pas le résultat $\Omega = \Omega'$

- On a alors $\frac{\eta_l}{\eta_m} = \frac{\eta_m}{\eta_n}$
- Généralisation: $\dots = \frac{\eta_k}{\eta_l} = \frac{\eta_l}{\eta_m} = \dots$ simple description de la configuration prédominante

- Si espacement non constant:

$$\varepsilon_l < \varepsilon_m < \varepsilon_n \quad \text{tel que} \quad \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon_l} = \frac{p}{q}$$

les niveaux d'énergie ne sont pas forcément adjacents

 $\left(\frac{\eta_l}{\eta_m}\right)^p = \left(\frac{\eta_m}{\eta_n}\right)^q$ équation applicable à tout système isolé comprenant des unités identiques mais discernables

- On trouve alors: $\frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_l} \ln\left(\frac{\eta_l}{\eta_m}\right) = \ln\left(\frac{\eta_m}{\eta_n}\right) \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} = \text{constante} = \beta$

$$\forall i, n, \quad \frac{1}{\varepsilon_i - \varepsilon_n} \ln\left(\frac{\eta_n}{\eta_i}\right) = \beta \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{\eta_n}{\eta_0} = \exp(-\beta\varepsilon_n)} \quad (\varepsilon_0 = 0) \quad \text{Boltzmann}$$

✓ Faible écart par rapport à la configuration prépondérante ?

- Utilisation de la loi de Boltzmann
- Système **NVE**
- **Unités discernables**
- Soient 2 configurations: Ω_{\max} et Ω (peu différent de Ω_{\max})
- Soit α_i la modification fractionnelle dans le nombre d'entités présentes au niveau quantique i

$$\alpha_i = \frac{\eta'_i - \eta_i}{\eta_i}$$

- On cherche quel est alors l'écart entre les 2 configurations: $\frac{\Omega_{\max}}{\Omega} = \frac{\frac{N!}{\prod_i \eta_i!}}{\frac{N!}{\prod_i (\eta_i + \alpha_i \eta_i)!}}$
- En appliquant
 - la loi de Boltzmann $\ln(\eta_i) = \ln(\eta_0) - \beta \varepsilon_i$
 - N constant $\Delta N = \sum \alpha_n \eta_n = 0$
 - E constant $\Delta E = \sum_i \varepsilon_i \alpha_i \eta_i = 0$

On trouve: $\ln\left(\frac{\Omega_{\max}}{\Omega}\right) = \sum_i \alpha_i^2 \eta_i$ $\bar{\alpha} = \left(\frac{\sum_i \alpha_i^2 \eta_i}{N}\right)^{1/2}$ \Rightarrow $\frac{\Omega}{\Omega_{\max}} = \exp(-N\bar{\alpha}^2)$

Exemple: $N = 10^{23}$; $\bar{\alpha} = 10^{-10}$; $\frac{\Omega}{\Omega_{\max}} = 10^{-434}$!

✓ Variation de Ω avec E

- Si toutes les particules se trouvent dans l'état fondamental: $\Omega = \frac{N!}{\prod_i \eta_i!} = \frac{N!}{\eta_o!} = 1$
- Si on peuple les autres états: $\prod_i \eta_i! \downarrow \Rightarrow \Omega \uparrow$
- Donc, $\Omega(E)$
- Mais comment s'effectue ce changement ...
- Hypothèses:
 - Soit un système comprenant N entités discernables
 - E est très légèrement modifiée par l'ajout d'une très faible quantité de "chaleur"
- On calcule alors la variation subie par le système: $d \ln \Omega$
- On trouve alors:

$$d \ln \Omega = \beta dE \quad \text{en accord avec ce qui était suggéré}$$

– MAIS cette relation est valide si:

- entités non discernables (pour relation de Ω)
- Augmentation de E n'a pas d'impact sur ε_j : vrai pour les vibrations, mais pour translation,

$$\varepsilon_{trans} = f (1/V)^{2/3}$$
 le volume doit rester constant
- Pas de changement chimique ni physique
- β doit être constante $\rightarrow dE$ doit être infinitésimal

✓ Vers l'équilibre thermique

- Soient 2 corps X et Y en contact uniquement thermique, et isolés
- Dans le système unifié, combien y a-t-il de microétats pour une configuration donnée ?
- Pour tout transfert d'énergie, il y a une augmentation du nombre de configurations:

$$d(\Omega_X \cdot \Omega_Y) \geq 0$$

> : approche de l'équilibre

= : condition d'équilibre

- Comme, $dE_X = -dE_Y$ et si passage de chaleur de Y à X

On trouve: $\beta_X \geq \beta_Y$ condition essentielle pour le transfert de chaleur
Condition d'équilibre: $\beta_X = \beta_Y$

✓ Signification physique de β

- Condition d'équilibre:
 - Thermodynamique: $T_X \leq T_Y$
 - Physique statistique: $\beta_X \geq \beta_Y$

– Donc, $\beta \propto \frac{1}{T}$ or $[\beta] = \text{J}^{-1}$, donc $\beta = \frac{1}{k_B T}$ $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

– Exemple:
 $\eta_n / \eta_0 = \exp(-\beta \varepsilon_n) \rightarrow 0; \quad \beta \rightarrow \infty; \quad T \rightarrow 0 \text{ K}$

✓ Concept d'entropie

- Compte tenu des résultats précédents, on peut écrire que pour tout système isolé, la direction d'un changement spontané est celle d'une augmentation de Ω , et que les conditions d'équilibre viennent du fait que Ω ait atteint une valeur maximum:

$$d\Omega \geq 0$$

- Une telle indication ne peut être donnée par l'énergie (doit rester constante) !
- Pour discuter de Ω , il est préférable de prendre la fonction, $\ln(\Omega)$ car
 - fonction monotone
 - Ω est un nombre très grand: si $\Omega=10^{23}$; $\ln\Omega=53$
 - raison plus fondamentale: Propriété extensive $\ln \Omega_{AB} = \ln \Omega_A + \ln \Omega_B$

On définit alors l'entropie statistique d'un système (idée "audacieuse" de Boltzman)

$$S = k_B \ln \Omega$$

- On a: $d \ln \Omega = \beta E$

Soit: $dS = \frac{dE}{T}$ à volume constant

- $S(1) = 0$

✓ Entropie

$$S = k_B \ln \Omega = k \ln W$$



- Pourquoi cette forme?
- Discussions à partir de la formule de Gibbs :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^t \pi_i \ln \pi_i$$

- Cherchons la distribution π_i^* qui maximise $S \rightarrow$ méthode de Lagrange

- Contrainte : $\sum_{i=1}^t \pi_i = 1$

- $\frac{\partial S}{\partial \pi_i} - \alpha = 0$

$$\frac{\pi_i^*}{\sum_{i=1}^t \pi_i^*} = \frac{1}{t}$$

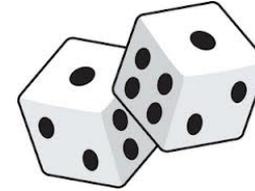
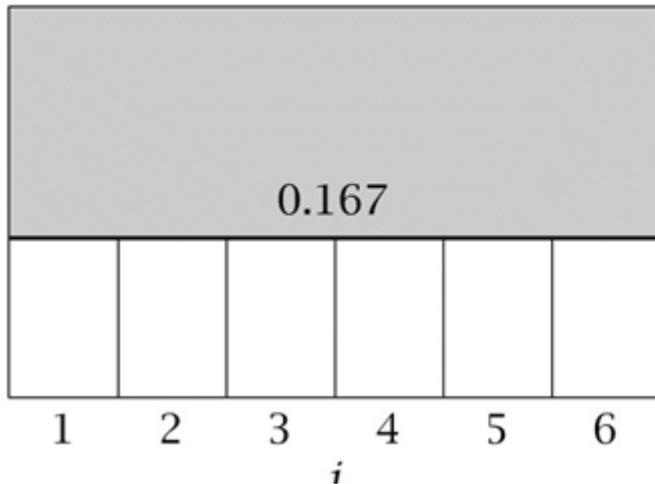
$$x = e^{-\beta}$$

$$t = 6$$



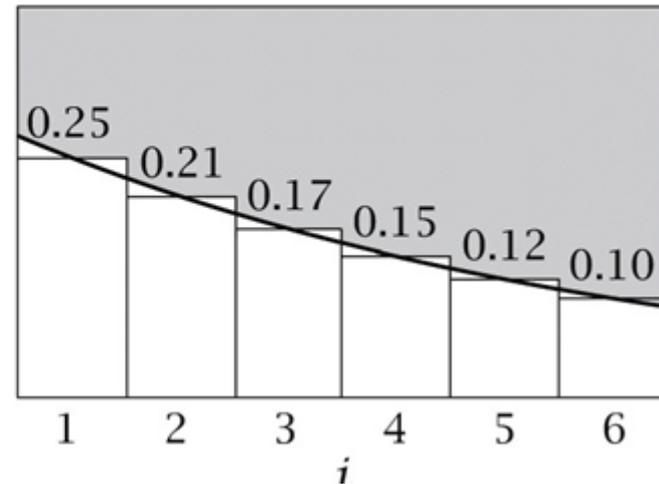
(a) $\langle \varepsilon \rangle = 3.5$

p_i



(b) $\langle \varepsilon \rangle = 3.0$

p_i



Un maximum d'entropie = distribution plate,
comme dans le cas où il n'y a pas de contrainte

✓ Système à 2 niveaux



N particules

N_e particules dans l'état excité

$$U = N_e \varepsilon$$

$$S = -k_B N \left[\frac{U}{N\varepsilon} \ln \frac{U}{2N\varepsilon} + \left(1 - \frac{U}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{U}{N\varepsilon} \right) \right]$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\varepsilon} \ln \left[\frac{2(N\varepsilon - U)}{U} \right]$$

$$U = \frac{2N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 2}$$

✓ Cas du gaz parfait

– M sites, N particules

$$\frac{S}{k_B} = \ln \Omega(N, M) \ln \left[\frac{M!}{N!(M-N)!} \right]$$

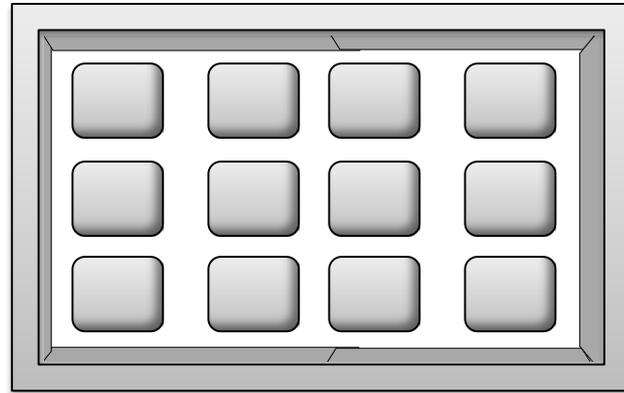
$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_N = \left. \frac{\partial S}{\partial M} \right|_N \frac{1}{v_o} = \frac{p}{T}$$

$$V = Mv_o$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{N,T} = 0$$

$$p \approx \frac{NkT}{V}$$

L'Ensemble Canonique NVT



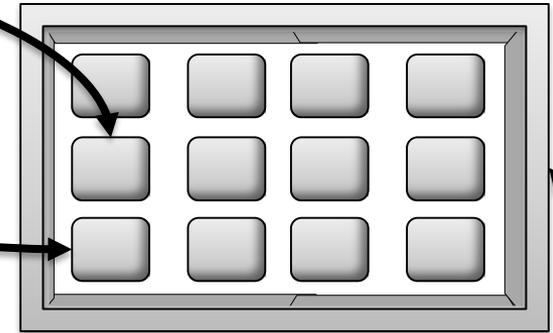
✓ Moyennes d'ensemble

- Propriétés mécaniques \rightarrow dépendent de T
- Propriétés non mécaniques \rightarrow ne dépendent pas de T
- Rappel: $\omega(\varepsilon, \delta\varepsilon) \approx 10^N = 10^{10^{23}}$
- Comment déterminer les propriétés macro ?
- Introduction des ensembles:
 - Calcul des propriétés mécaniques (pression) dans chacun des états quantiques consistant avec les quelques paramètres nécessaires à définir le système d'un point de vue macroscopique (contraintes)
 - Postulat: chaque état quantique a la même probabilité, et la moyenne de la propriété mécanique est postulée égale à la propriété macroscopique
- Ensemble microcanonique: système isolé, NVE
- Un tel système peut se trouver dans n'importe lequel de ses $\Omega(E)$ états quantiques possibles

Ensemble Canonique

N, V, T

$\varepsilon_i(N, V)$



$(\mathcal{N}V), (\mathcal{N}N), T, \mathcal{E}$

nombre de systèmes de l'ensemble dans cet état \mathcal{N}

état $\mathcal{N} = \sum_i \eta_i \gg N$

– \mathcal{N} constant

$$\mathcal{E} = \sum_i \varepsilon_i \eta_i$$

– Ensemble au complet est isolé $\Omega(\eta_1, \eta_2, \dots) = \Omega(\boldsymbol{\eta}) = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_i \eta_i!}$

– Principe de probabilités équivalentes au système isolé + particules discernables:

✓ NVT

- Chaque système:
 - $N, V, T = \text{constantes}$
- Système fermé

✓ Analyse

- Tous les sous-systèmes sont en équilibre thermique: 1 seule T
- Mais chacun des systèmes à une énergie

– États $1, 2, \dots$

Énergie $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$

Occupation η_1, η_2, \dots

✓ Probabilité

- Fraction de systèmes dans l'état j : $\frac{\eta_j}{\mathcal{N}}$
- Probabilité qu'un système soit dans l'état j : $P_j = \frac{\bar{\eta}_j}{\mathcal{N}} = \frac{\eta_j^*}{\mathcal{N}}$
 η_j^* est la valeur de η_j qui maximise $\Omega(\boldsymbol{\eta})$
- Pour calculer cette probabilité, il faut déterminer η_j^* sous les contraintes de l'ensemble NVT
- Méthode de Lagrange

$$\frac{\partial}{\partial \eta_j} \left\{ \ln \Omega(\boldsymbol{\eta}) - \alpha \sum_k \eta_k - \beta \sum_k \varepsilon_k \eta_k \right\} = 0 \quad j = 1, 2, \dots$$

Soit: $-\ln \eta_j^* - \alpha - 1 - \beta \varepsilon_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots$

$$\eta_j^* = \exp(-\alpha - 1) \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad j = 1, 2, \dots$$

En sommant sur les j : $\frac{\mathcal{N}}{\sum \exp(-\beta \varepsilon_j)} = \exp(-\alpha - 1)$

Soit: $P_j = \frac{\eta_j^*}{\mathcal{N}} = \frac{\exp(-\beta \varepsilon_j)}{\sum \exp(-\beta \varepsilon_j)} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_j}}$ *Loi de distribution de Boltzmann*

On peut à présent calculer des propriétés mécaniques $\mathcal{A} = \sum_j P_j \mathcal{A}_j$

✓ Distribution de vitesses : Maxwell-Boltzmann

- Les particules sont comme des boules de billard

$$\varepsilon(v) = \frac{1}{2}mv^2$$

$$\pi(v_x) = \frac{\exp(-\beta\varepsilon(v_x))}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon(v_x)) dv_x}$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\beta v_x^2}{2}\right)$$



Processus aléatoire

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$$

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

$$\pi(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\beta v^2}{2}\right)$$

✓ Calcul de l'énergie moyenne

$$\bar{E} = \bar{E}(N, V, \beta) = \frac{\sum_j \varepsilon_j(N, V) \exp(-\beta \varepsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)} = U$$

Postulats d'ensemble de Gibbs

$$\bar{p} \leftrightarrow p$$

$$\bar{E} \leftrightarrow U$$

✓ Calcul de la pression moyenne

$$\bar{p} = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V} \right) \exp(-\beta \varepsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)}$$

Nous postulons que cette pression correspond à la pression thermodynamique

✓ Fonction de partition

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)$$

Fonction centrale de l'ensemble canonique.

✓ Dérivées

– Énergie moyenne par rapport à V :
$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,\beta} = -\bar{p} + \beta \overline{E p} - \beta \bar{E} \bar{p}$$

– Pression moyenne par rapport à β :
$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N,V} = \overline{E p} - \bar{E} \bar{p}$$

– Soit:
$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N,\beta} + \beta \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\bar{p}$$

Remarque: \bar{E} est fonction de N , V et β , tandis que $\overline{E p}$ est uniquement fonction de N et V .

– Relation thermodynamique:
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,T} - T \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial T}\right)_{N,V} = -p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial 1/T}\right)_{N,V} = -p$$

– Soit: $\beta \propto \frac{1}{T}$

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

relation obtenue en NVE

✓ Relations avec la thermodynamique

$$\bar{E} = \frac{\sum_j \varepsilon_j (N, V) \exp(-\beta \varepsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)} \quad \Rightarrow \quad \bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$\bar{p} = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V} \right) \exp(-\beta \varepsilon_j)}{\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j)} \quad \Rightarrow \quad \bar{p} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T}$$

Importance de la fonction de partition

✓ Entropie

– Soit une fonction telle que:

$$f(\beta, E_1, E_2, \dots) = \ln \left\{ \sum_i e^{-\beta E_i} \right\}$$

– La dérivée totale vaut:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_i} d\beta + \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{\beta, E_{j \neq k}} dE_k$$

Soit:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_i} = - \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Q}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{\beta, E_{j \neq k}} = - \frac{\beta e^{-\beta E_k}}{Q} = -\beta P_k$$

– Donc: $df = -\bar{E}d\beta - \beta \sum_i P_i dE_i$

ce qui peut encore s'écrire: $d(f + \beta \bar{E}) = \beta \left(d\bar{E} - \sum_i P_i dE_i \right) = \beta \delta q_{rev}$

– D'où: $S = \frac{\bar{E}}{T} + k \ln Q + \text{constante}$ (on s'intéresse toujours à ΔS)

✓ La fonction de partition

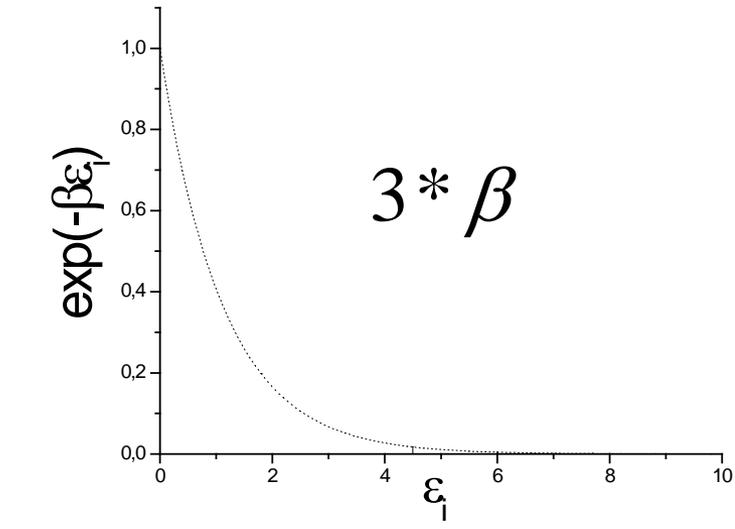
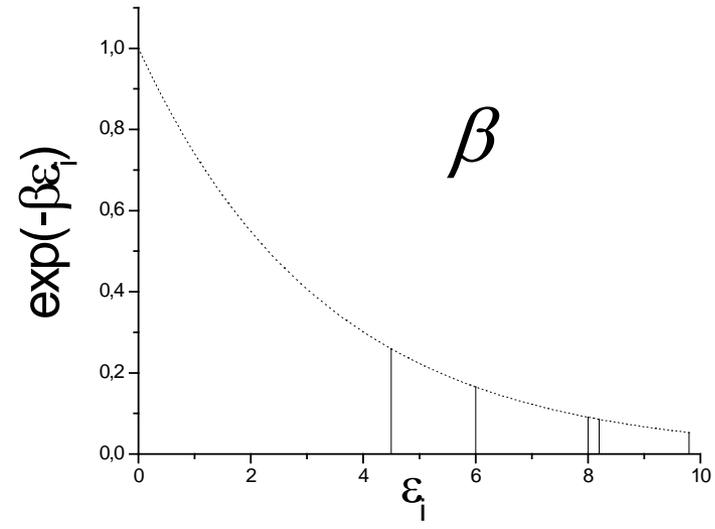
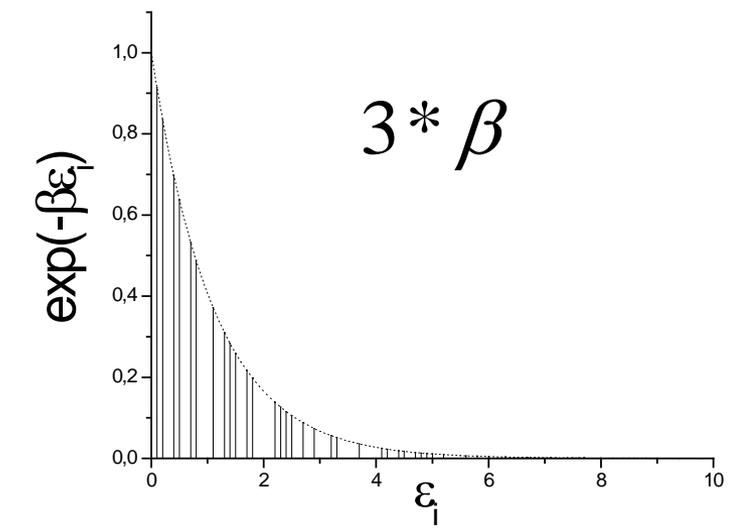
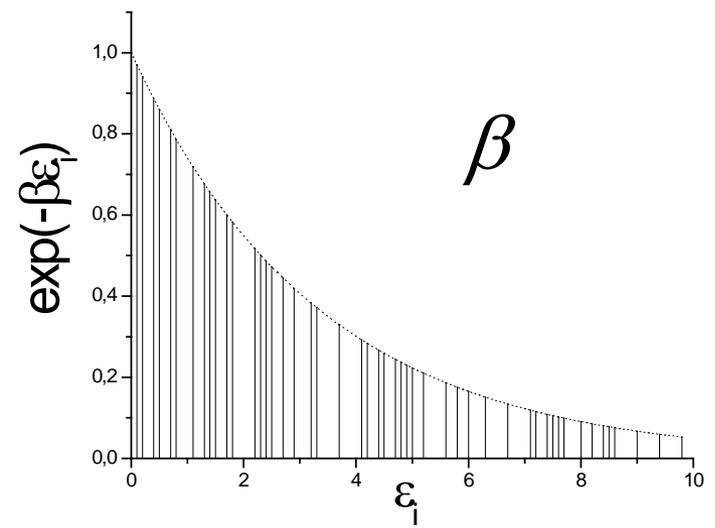
- Lien entre les niveaux d'énergie déterminés par la MQ d'un système macroscopique et les propriétés thermodynamique de ce système
- Soit si l'on obtient une relation qui lie Q à $N, V, T \rightarrow$ les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées en termes de MA et de paramètres moléculaires
- Bien que les états d'énergie d'un système à N corps soient inaccessibles en pratique, le problème à N corps peut en fait se réduire à un problème à 1 corps, 2 corps ..., ou être approximé par la mécanique classique
- Dans le cas de l'ensemble NVT , le **potentiel thermodynamique** est l'énergie libre de Helmholtz, dont les variables naturelles indépendantes sont celles de l'ensemble canonique:

$$A = -kT \ln Q(N, V, T)$$

Cette équation est la plus importante connexion entre la thermodynamique et la fonction de partition canonique \rightarrow nombreuses équations

- On peut introduire la deuxième et troisième lois

✓ Interprétation de Q



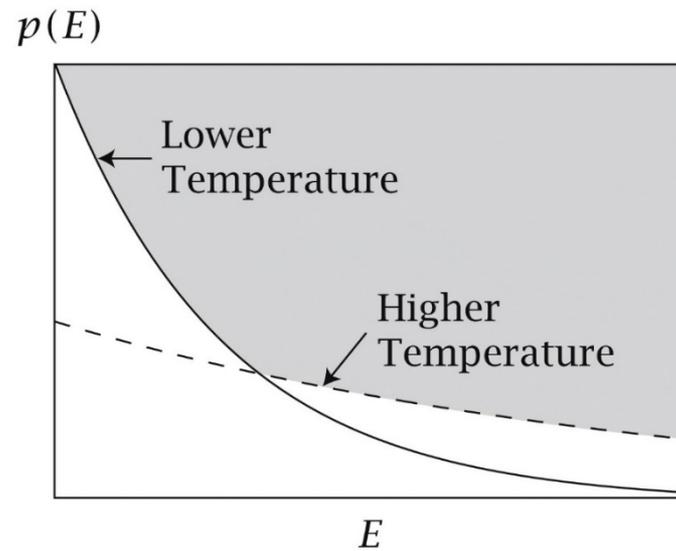
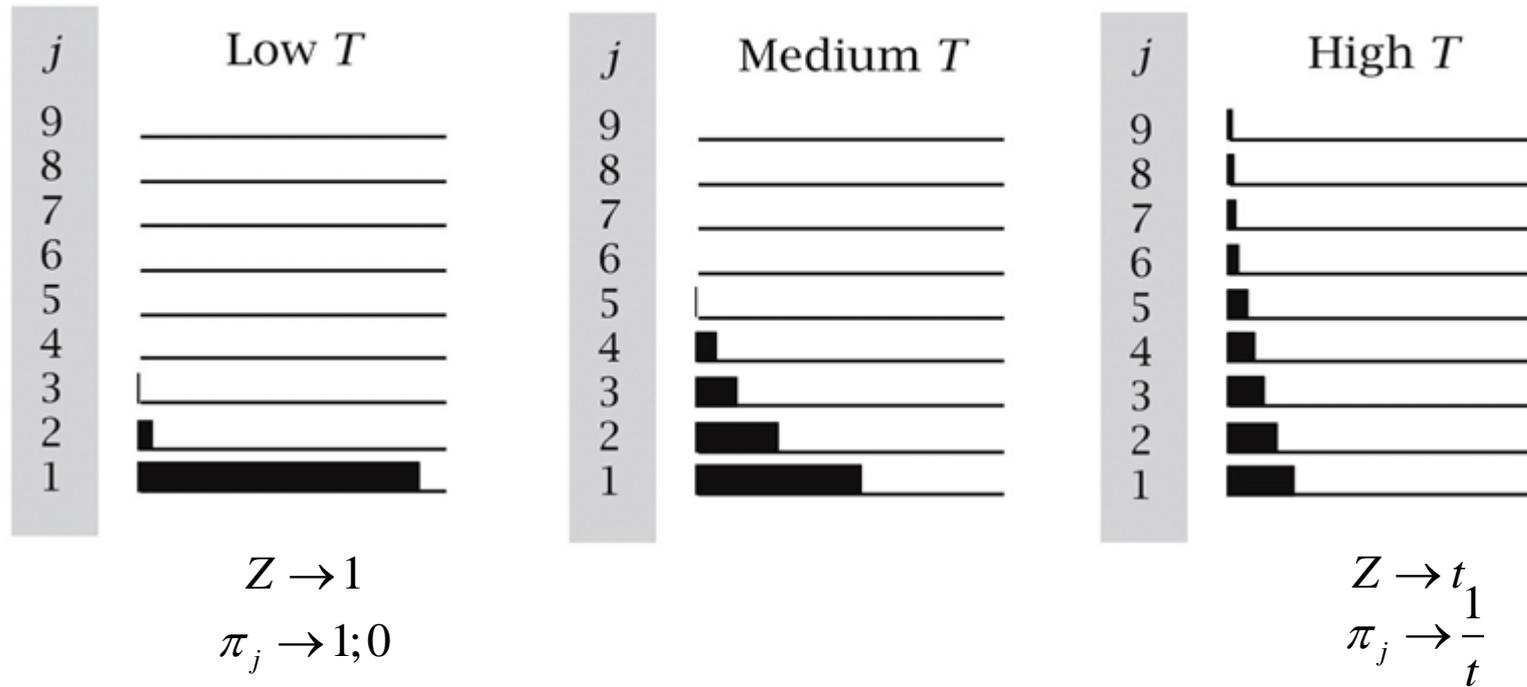
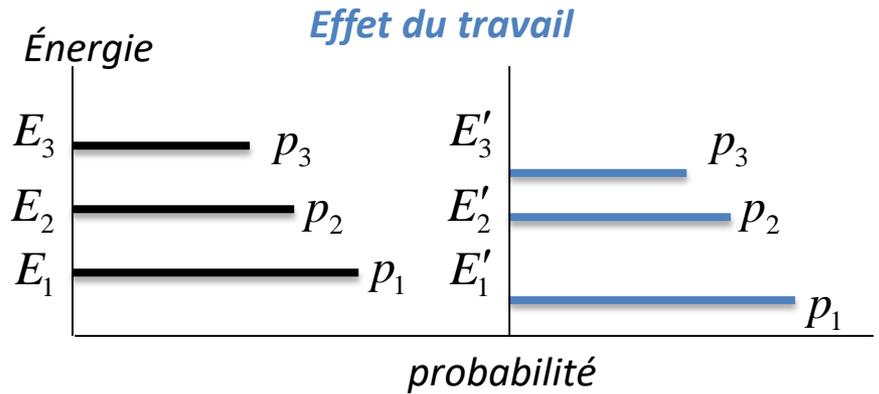
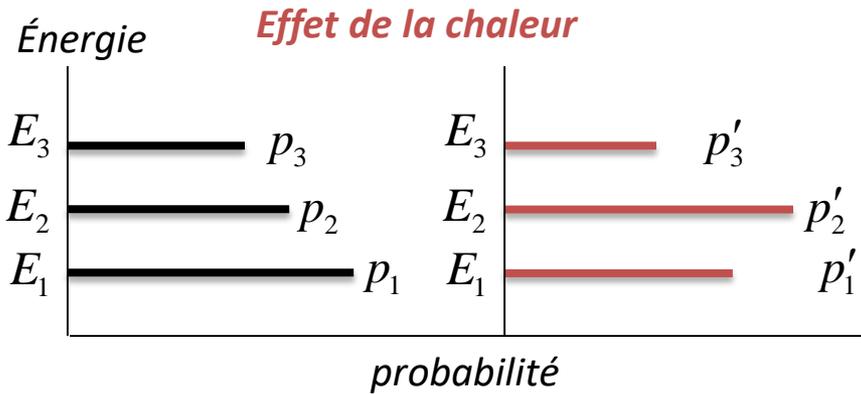


Figure 10.4 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)



✓ Expressions de la chaleur et du travail



$$d\bar{E} = dU = \sum_i E_i dp_i + \sum_i p_i dE_i$$

or on sait que: $dU = \delta q + \delta w$

Il faut donc identifier les différents membres ...

On suppose que tous les paramètres externes sont constants (volume, champs, ...) → les niveaux d'énergie sont fixés:

$$dE_i = 0$$

Donc la seule manière d'augmenter l'énergie interne du système est d'ajouter de la chaleur:

$$\delta q = \sum_i E_i dp_i \quad \longrightarrow \quad \delta w = \sum_i p_i dE_i$$

✓ Deuxième loi

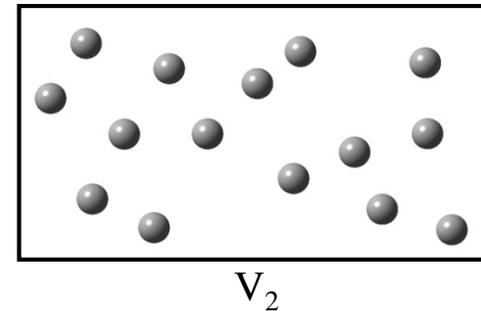
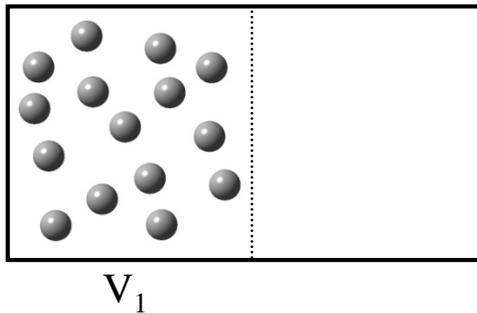
- Pour un processus spontané:
- Inégalité qui va être dérivée $\Delta A < 0$

- Fonction de partition

$$Q(N, V, T) = \sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j) \quad \text{somme sur tous les états du système}$$

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) \exp(-\beta E(N, V)) \quad \text{somme sur tous les niveaux}$$

- Exemple:



$$V_2 = 2V_1$$

$$\Omega(N, V, E) \propto V^N$$



le nombre d'états accessibles a augmenté

- Effet d'un catalyseur: il élimine une contrainte qui est la hauteur de la barrière d'énergie (H_2 et O_2)

✓ Fonctions thermodynamiques

– Entropie:

$$S = k \left(\frac{\partial T \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V}$$

– Compressibilité isotherme: mesure de comment le volume d'un système varie avec la pression en gardant la température constante

$$K^{-1} = -V \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T$$

– Capacité calorifique:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_V$$

– La compressibilité isotherme et la capacité calorifique sont des *fonction réponses* car elles dépendent de la dérivée seconde de l'énergie libre

✓ Étude de cas

Utilisation de la fonction de partition

✓ Exemple d'un ensemble canonique: Tube de RMN

- Chloroforme, CHCl_3 : on suppose que seul H a un spin
- Soit N le nombre de molécules dans le tube RMN
- Un simple dipôle de spin $\frac{1}{2}$, avec un moment magnétique $\vec{\mu}$, placé dans un champ d'induction magnétique \vec{H}_0 présente une énergie:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 \\ &= -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_0\end{aligned}$$

- Si $\vec{H}_0 = H_0 \vec{z}$ $\varepsilon = -\gamma \hbar H_0 I_z$
 $\qquad\qquad\qquad = -\hbar \omega_0 I_z$

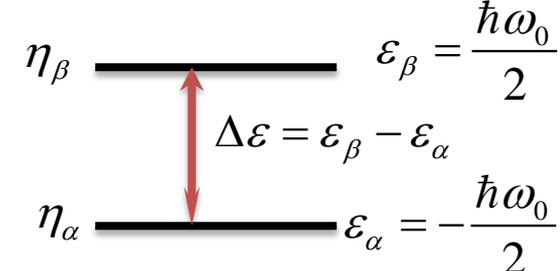
- Dans notre cas, avec $I = \frac{1}{2}$, $I_z = \pm \frac{1}{2}$

- De ce fait,

$$\varepsilon_{+1/2} = -\frac{\hbar \omega_0}{2} = \varepsilon_\alpha$$

$$\varepsilon_{-1/2} = \frac{\hbar \omega_0}{2} = \varepsilon_\beta$$

- Quelle est alors la probabilité de trouver une molécule dans l'état $|i\rangle$ ($i = \alpha, \beta$)

$$P_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_\beta}{kT}}}$$


η_β $\varepsilon_\beta = \frac{\hbar\omega_0}{2}$
 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$
 η_α $\varepsilon_\alpha = -\frac{\hbar\omega_0}{2}$

$$N = \eta_\alpha + \eta_\beta$$

- À l'équilibre, on obtient une distribution des populations avec
- On fait égaliser la probabilité trouvée avec la "probabilité intuitive" qui est la fréquence relative:

$$\frac{\eta_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z}$$

- Soit: $\frac{\eta_\beta}{\eta_\alpha} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}$: évolution de la distribution avec $\Delta\varepsilon$

- Conséquences:

- distribution est due à la compétition entre $\Delta\varepsilon$ (ordre) et kT (désordre)
- si nombre fini de niveaux d'énergie + expériences sur des échelles de temps petites par rapport au temps caractéristique où l'énergie n'est plus constante, ex: T_1 , alors on a un thermomètre

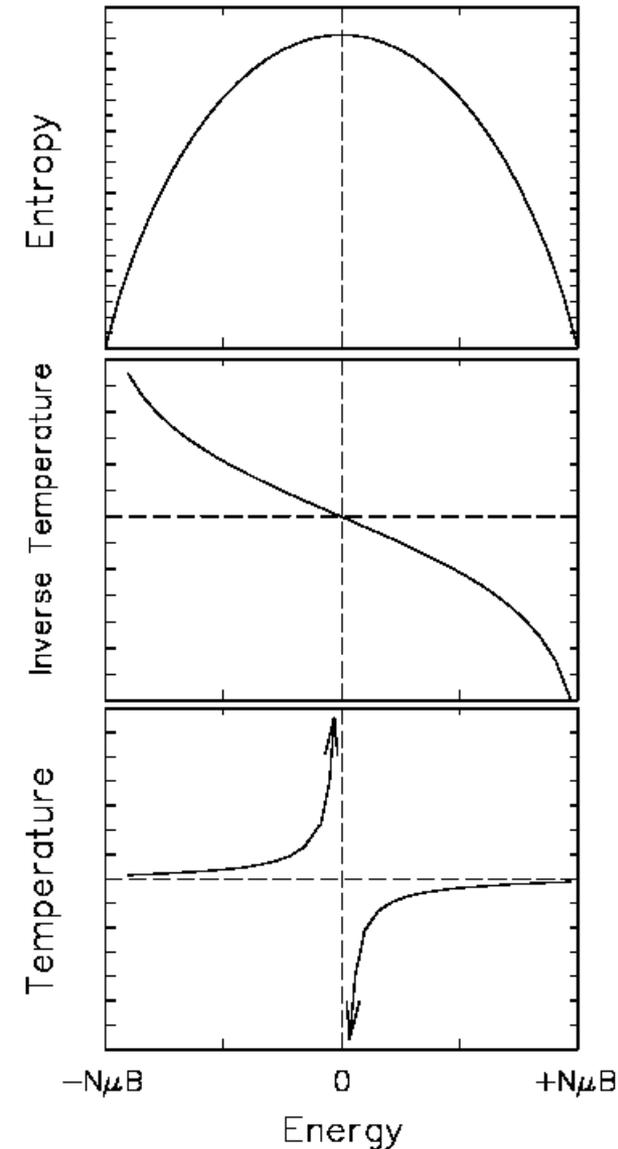
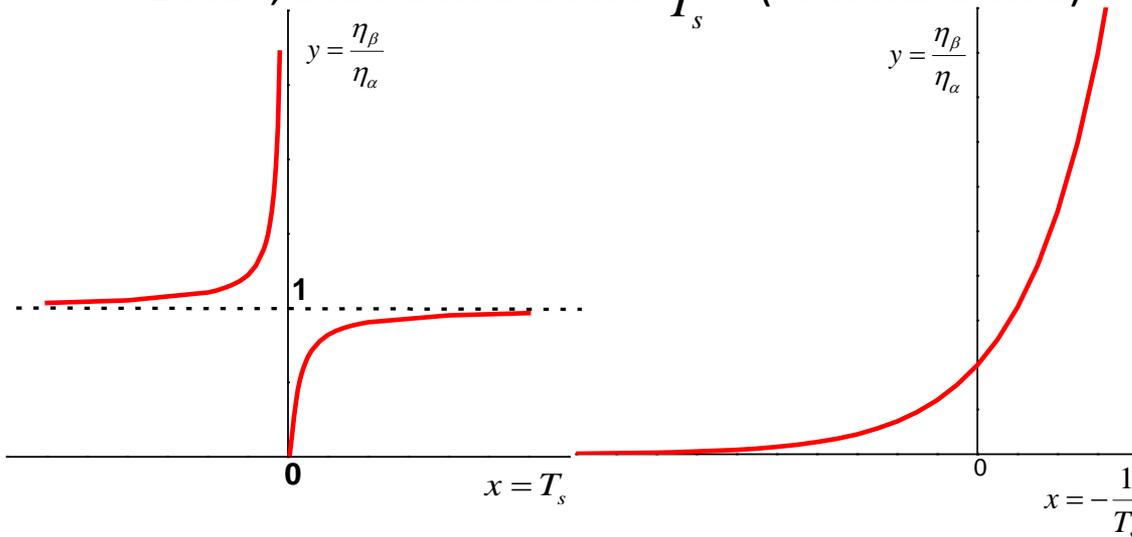
$$T_s = -\frac{\Delta\varepsilon}{k \ln(\eta_\beta/\eta_\alpha)}$$

- T_s est la température de spin \rightarrow mesure de la température des étoiles
- T_s peut être égale ou différente de la température liée aux autres degrés de liberté
- $\frac{\eta_\beta}{\eta_\alpha} > 1 \Rightarrow T_s < 0$

Mais attention: $T_s < 0 \rightarrow$ les températures les plus chaudes

$$\frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V$$

- En fait, il faudrait utiliser: $-\frac{1}{T_s}$ (continuité en 0)



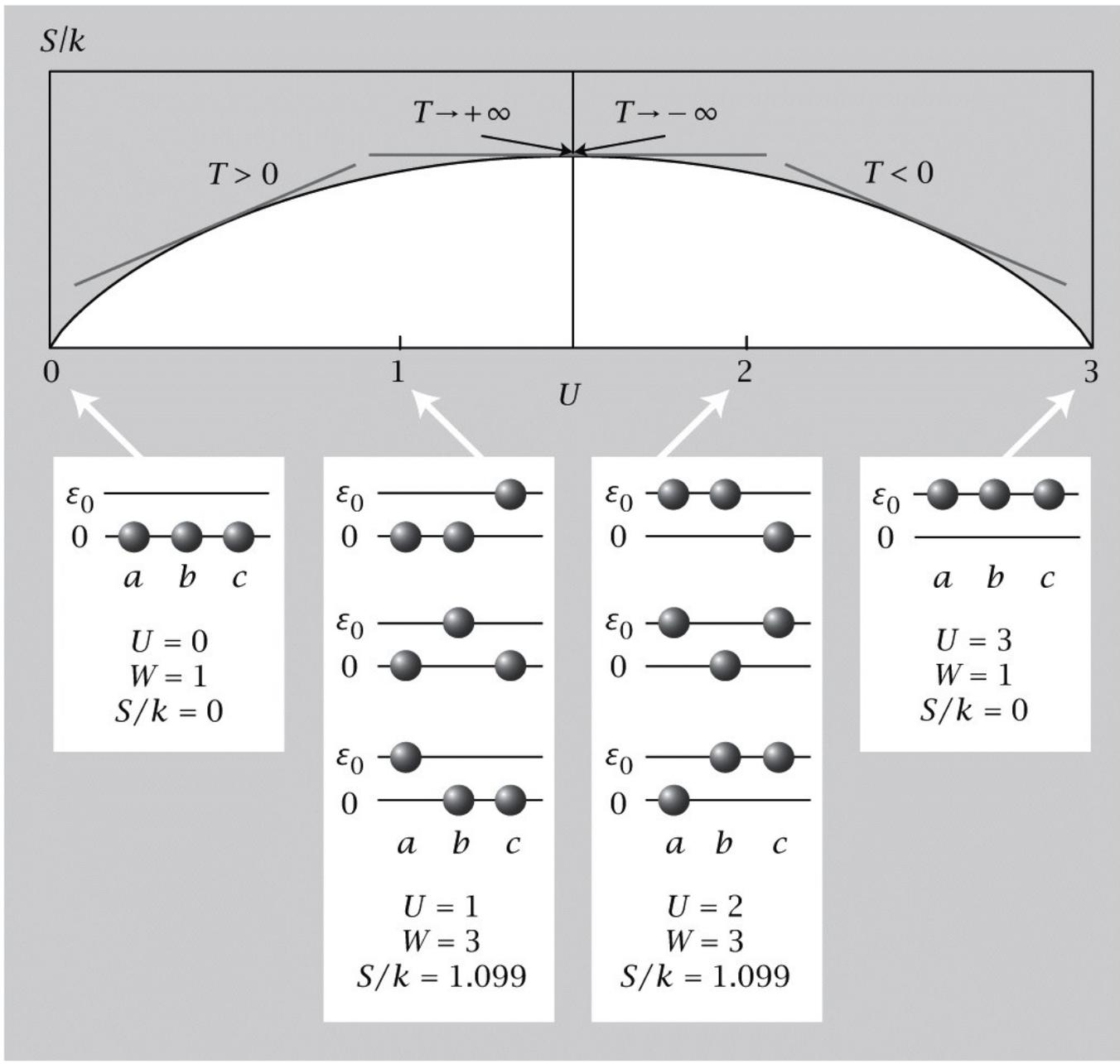


Figure 12.2 Molecular Driving Forces 2/e (© Garland Science 2011)

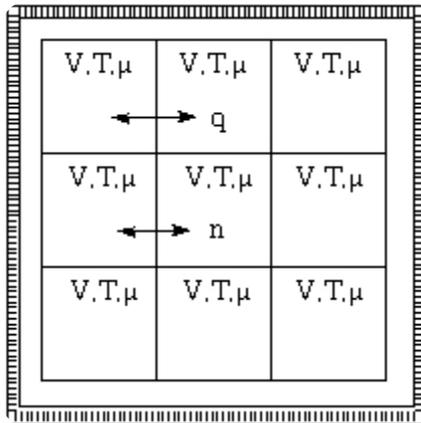
– Commentaires

- La température négative est un concept valide à la fois conceptuellement et expérimentalement
- Aspects du concept de température
 - température statistique: $\beta = \frac{1}{kT_s} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_V$
 - température de spin: $\frac{\eta_\beta}{\eta_\alpha} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT_s}}$

– Critiques du concept de température négative

- Le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique
- Concept limité à des systèmes avec un nombre fini de niveaux d'énergie
- En fait, le système n'est pas assez complexe
- Il faut également démontrer que le système de spins est ergodique

Autres Ensembles et Fluctuations

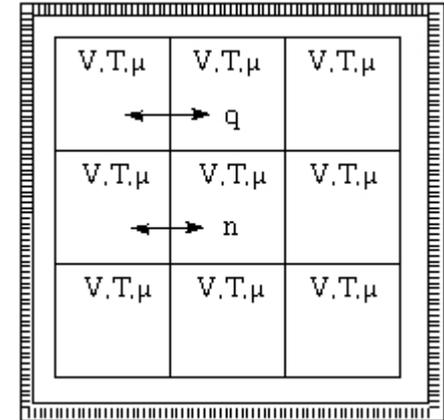


✓ Ensemble grand canonique

$$\mathcal{A} = \sum_N \sum_i \eta_{Ni} \quad \text{Nombre total de systèmes dans l'ensemble}$$

$$\mathcal{E} = \sum_N \sum_i \varepsilon_{Ni} \eta_{Ni} \quad \text{Énergie totale de l'ensemble (isolé)}$$

$$\mathcal{N} = \sum_N \sum_i \eta_{Ni} N \quad \text{Nombre total de molécules dans l'ensemble}$$



– Nombre d'états possibles $\Omega(\{\eta_{ij}\}) = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_N \prod_i \eta_{Ni}!}$

– Après application du traitement de Lagrange: $\eta_{Ni}^* = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{Ni}(V)} e^{-\gamma N}$

– On obtient alors la probabilité d'avoir un système contenant N molécules et d'être dans l'état i d'énergie $\varepsilon_{Ni}(V)$:

$$P_{Ni}(V, \beta, \gamma) = \frac{\eta_{Ni}^*}{\mathcal{A}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_{Ni}(V)} e^{-\gamma N}}{\sum_N \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{Ni}(V)} e^{-\gamma N}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_{Ni}(V)} e^{-\gamma N}}{\Xi}$$

- Les propriétés mécaniques valent alors:

$$\bar{E}(V, \beta, \gamma) = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \gamma}$$

$$\bar{p}(V, \beta, \gamma) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \gamma}$$

$$\bar{N}(V, \beta, \gamma) = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma} \right)_{V, \beta}$$

- Il faut à présent déterminer ce que valent β et γ

- En fait l'ensemble grand canonique peut être considéré comme constitué d'ensembles canoniques $\rightarrow \beta$ a la même signification

-

$$f(\beta, \gamma, \{E_{N_i}(V)\}) = \ln \Xi$$

- Soit, $\gamma = -\frac{\mu}{kT}$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\bar{N}\mu}{T} + k \ln \Xi$$

– En fait:
$$\Xi = \sum_N Q(N, V, T) e^{\mu N / kT}$$

λ : activité absolue $\lambda = e^{\mu / kT}$

– Fonction thermodynamique de l'ensemble grand canonique: pV

$$G = \mu N = E + pV - TS$$

$$pV = kT \ln \Xi(V, T, \mu)$$

✓ Fluctuations

– Importance en thermodynamique statistique

- Solution
- Diffusion de lumière
- Transport ...

– Moments importants:

- 1^{er} moment: moyenne
- 2^{ème} moment: variance; on va préférer la racine carrée, soit l'écart quadratique moyen

Attention: 10^{10} comparativement à ... 10^5 ou 10^{20}

– Fluctuation: tout écart à la moyenne

✓ Fluctuations dans NVT

- Fluctuations dans P, E, \dots
- Fluctuations de l'énergie

$$\sigma_E^2 = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Soit:
$$C_v = \frac{\sigma_E^2}{kT^2}$$

$$\frac{\sigma_E}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Comportement gaussien de l'énergie

$$P(E) = P(\bar{E}) \exp \left[-\frac{(E - \bar{E})^2}{2kT^2 C_v} \right]$$

✓ Fluctuations dans Ensemble Grand Canonique

- $\frac{\sigma_N}{\bar{N}} = \frac{\sigma_\rho}{\bar{\rho}} = \left(\frac{kT\kappa}{V} \right)^{1/2}$ Au point critique, κ est infinie ! Phénomène d'opalescence
- Il est également possible de montrer que les fluctuations dans la densité de l'atmosphère, est responsable de la couleur bleue du ciel $1/\lambda^4$

✓ Autre aspect des fluctuations

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) \exp(-\beta E(N, V))$$

Pour de grandes valeurs de N , les fluctuations sont infimes

De ce fait,

$$E = E^* = \bar{E}$$

$$Q(N, V, T) = \Omega(N, V, \bar{E}) \exp(-\beta \bar{E})$$

C'est-à-dire que chaque système présente la même énergie \bar{E}

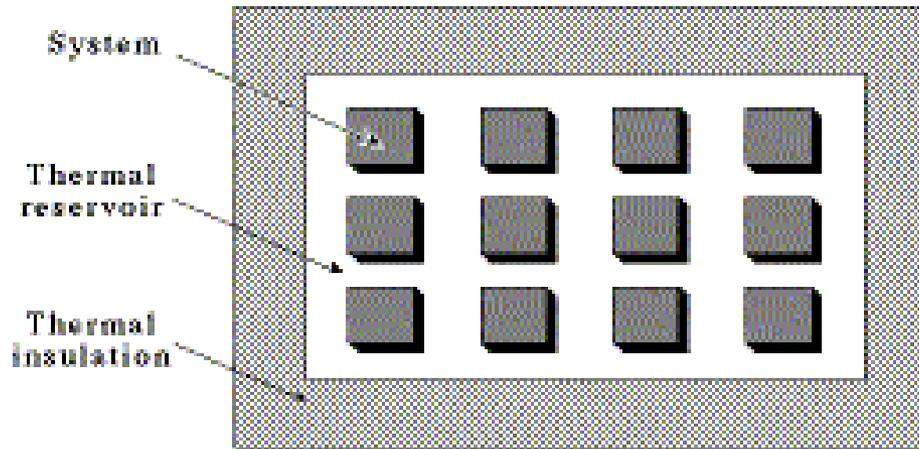
$$A = \bar{E} - kT \ln \Omega(N, V, \bar{E})$$

ou

$$S = kT \ln \Omega(N, V, \bar{E})$$

Tous les ensembles statistiques tendent à être équivalents; on choisit l'ensemble pour des raisons mathématiques

Applications de la Fonction de Partition



✓ Cas simple: système à 2 niveaux

- Soit 1 système à 2 états quantiques non-dégénérés d'énergie ε et $-\varepsilon$

Exemple de tel système: une simple particule de spin $\frac{1}{2}$ placée au sein d'un réseau, et subissant une induction magnétique \mathbf{B}

Énergies sont: $+\mu B$ $-\mu B$ μ : moment magnétique de la particule

On suppose que toutes les particules sont discernables

$$Z = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$A = -\varepsilon - kT \ln \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right) \right\}$$

$$S = k \ln \left\{ 1 + \exp\left(-\frac{2\varepsilon}{kT}\right) \right\} + \frac{2\varepsilon/T}{\exp\left(\frac{2\varepsilon}{kT}\right) + 1}$$

$$C_v = \frac{\varepsilon^2}{kT^2 \cosh^2\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}$$

$$\bar{E} = U = -\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

✓ Particule isolée dans une boîte unidimensionnelle

- Chaque boîte est répétée N fois, et toutes sont discernables
- Afin de déterminer la thermodynamique de chaque particule, il est donc nécessaire de faire une liste de tous les états quantiques indépendants du système, de déterminer leur énergie, et de calculer la fonction de partition.

- Équation de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) + V(x) \varphi(x) = \varepsilon \varphi(x)$$

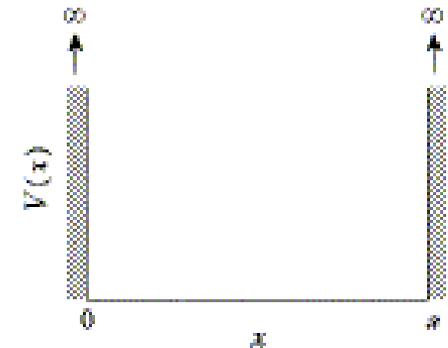
$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} \equiv \alpha n^2$$

$$z_{trans} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\gamma n^2)$$

avec $\gamma = \frac{\alpha}{kT}$ minuscule

$$z_{trans} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\gamma n^2) \approx \int_0^{\infty} \exp(-\gamma n^2) dn$$

$$z_{trans} = \left(\frac{\pi}{4\gamma}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2a^2 mkT \pi}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{a}{\lambda_D}$$



$$A = -kT \ln \left(\frac{2a^2 mkT \pi}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$S = \frac{k}{2} \left\{ \ln \left(\frac{2a^2 mkT \pi}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right\}$$

$$C_V = \frac{k}{2}$$

- Résultat non étonnant → passage à la particule dans une boîte en 3 dimensions

✓ Particule isolée dans une boîte tri-dimensionnelle

- La fonction d'onde d'une particule dans un cube d'arête a :

$$\varphi_i(x, y, z) = A \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{a}\right)$$

- Fonction d'onde est définie pour un ensemble de trois états quantiques

→ état quantique $\varphi_i = |n_1, n_2, n_3\rangle$

– Énergie:
$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8ma^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

– Fonction de partition:
$$z_{trans} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp\left(-\gamma (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)\right)$$

$$z_{trans} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp(-\gamma n_1^2) \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp(-\gamma n_2^2) \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp(-\gamma n_3^2)$$

$$z_{trans} = a^3 \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = V \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

– Énergie libre:
$$A = -kT \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right) \right\}$$

– Pression:
$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{kT}{V}$$

Pour N_A particules:
$$pV = N_A kT = RT$$

– Entropie:
$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} = k \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right\}$$

– Capacité calorifique:
$$C_V = \frac{3k}{2}$$

Égale à celle d'un gaz parfait ! Mais on verra une manière plus rigoureuse de déterminer, en particulier, l'énergie et l'entropie

✓ Calcul du travail lors d'une variation de volume

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Si on rétrécit le cube selon les 3 dimensions:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right)_{N,T} = -\frac{2\varepsilon_i}{3V}$$

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} = -\frac{2E_i}{3V}$$

Soit:

$$-pdV = \sum_i p_i dE_i = \sum_i p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} dV = -\frac{2}{3V} dV \sum_i p_i E_i = -\frac{2U}{3V} dV$$

Le travail peut être effectué par variation du volume du gaz:

$$\Rightarrow pV = \frac{2U}{3} V$$

✓ Niveaux d'énergie de rotation pour des molécules diatomiques

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} = hcBJ(J+1) = J(J+1)k\theta_R$$

$$\frac{\hbar^2}{2I} = hcB = k\theta_R \quad \text{avec } [B]=L^{-1}$$

$$z_{rot} = \frac{T}{\theta_R} \quad \theta_R \ll T \quad \theta_R \text{ indique la démarcation entre basses et hautes températures}$$

Exemples:

H ₂	85.4 K
HCl	15.2 K
HI	9 K
N ₂	2.86 K

2 cas d'études selon que l'on se place en-dessous ou au-dessus de cette température

Notons que chaque niveau d'énergie présente une dégénérescence: $g_l = 2J + 1$

Donc la fonction de partition est:

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT}\right)$$

soit:
$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT}\right) \rightarrow z_{rot} = \int_{l=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT}\right) dJ$$

D'où:
$$z_{rot} = \frac{\theta_R}{T} = s$$

Cela ne suffit pas, il faut appliquer la méthode de Euler-MacLaurin (non détaillée dans ce cours):

$$\sum_{k=a}^{n-1} f_k = \int_a^n dx + \sum_{k=1}^n \frac{B_k}{k!} \left[f^{(k-1)}(n) - f^{(k-1)}(a) \right] + R_n$$

B_k nombre de Bernoulli: $B_0 = 1; B_1 = -1/2; B_3 = 1/6; \dots$

$f(J) = (2J+1)e^{-J(J+1)s}$	$J = 0$	$J \rightarrow \infty$
	1	0
$f'(J) = -\left[(4J^2 + 4J + 1)s - 2\right]e^{-J(J+1)s}$	$2 - s$	0
$z_{rot} = \frac{1}{s} + \frac{1}{2} - \frac{1}{6} + \frac{s}{12} - \frac{s^3}{720} + \frac{s^2}{60} - \frac{s}{60} + \dots$		
$= \frac{T}{\theta_R} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_R}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_R}{T}\right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_R}{T}\right)^3 + \dots \right]$		

- Pour de faibles valeurs de $\frac{\theta_R}{T}$ (hautes températures)

$$\text{D'où: } z_{rot} \approx \frac{2IkT}{\hbar^2} = \frac{T}{\theta_R}$$

et:

$$A = -kT \ln\left(\frac{2IkT}{\hbar^2}\right) \quad S = -k \left\{ \ln\left(\frac{2IkT}{\hbar^2}\right) + 1 \right\}$$

 $C_V = k$

- Pour de grandes valeurs de $\frac{\theta_R}{T}$ (basses températures)

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\frac{\theta_R}{T}} = 1 + 3e^{-2\frac{\theta_R}{T}} + \dots$$

$T \rightarrow 0$  le système se fige

$$\ln(z_{rot}) = \ln\left[1 + 3 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{IkT}\right) + \dots\right] = 3 \exp\left(-\frac{\hbar^2}{IkT}\right) + \dots$$

$$A = -3kT \exp\left(-\frac{\hbar^2}{IkT}\right) + \dots$$

S et C_V tendent rapidement vers 0 quand T décroît. Donc les états avec J plus grand que 0 sont de ce fait gelés.

– Températures élevées et molécules

$$z_{rot} = \frac{T}{\sigma \theta_R} = \frac{2IkT}{\sigma \hbar^2}$$

σ : correction pour éviter de comptabiliser le même calcul plusieurs fois

Pour des molécules non-linéaires :

$$z_{rot} = \frac{(\pi I_a I_b I_c)^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{2kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Molecule	R^b (Å)	σ^a	I^b (amu Å ²)	$\theta_{rotation}^b$ (K)	$\theta_{vibration}^b$ (K)	$\theta_{electronic}^c$ (K)	g_0^a	D_0^a (kJ mol ⁻¹)
H ₂	0.7415	2	0.2771	87.53	6338	129,000	1	432.1
HCl	1.2744	1	1.593	15.24	4302	61,800	1	427.8
N ₂	1.0976	2	8.437	2.874	3395	97,400	1	941.4
CO	1.1282	1	8.733	2.777	3122	91,500	1	1070.1
NO	1.1506	1	9.888	2.453	2739	61,700	2	627.7
O ₂	1.2074	2	11.663	2.080	2274	11,100	3	491.9
Cl ₂	1.988	2	70.06	0.346	813	25,700	1	239.2
I ₂	2.666	2	451.0	0.0538	308	16,700	1	148.8

✓ Niveaux d'énergie de vibration pour des molécules diatomiques

Il existe un potentiel attractif entre 2 atomes, et qui présente un minimum en d

Expansion de Taylor:

$$V(r) = V(d) + \frac{(r-d)^2}{2} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=d} + \dots$$

Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique unidimensionnel sont alors:

$$\varepsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Donc, la fonction de partition:

$$\begin{aligned} z_{\text{vib}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu(n+1/2)}{kT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{3h\nu}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{5h\nu}{2kT}\right) + \dots \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \end{aligned}$$

– Énergie libre:

$$A = \frac{h\nu}{2} + kT \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]$$

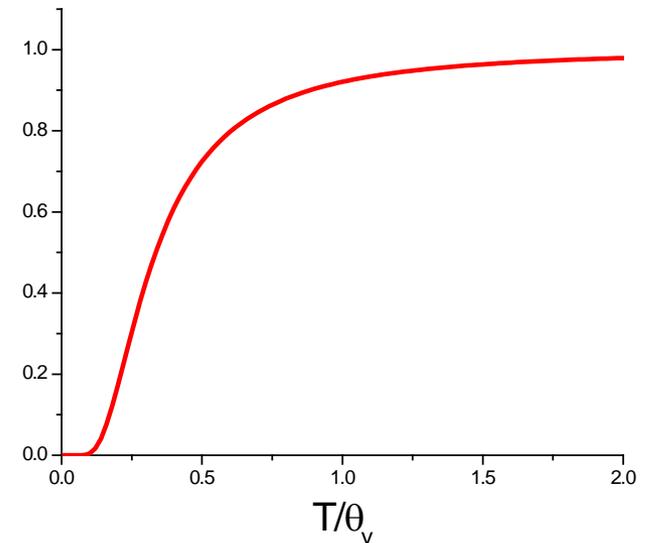
– Entropie:

$$S = -k \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] + \frac{h\nu}{T} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

– Capacité calorifique:

$$C_v = \frac{h^2 \nu^2}{kT^2} \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right)^2}$$

C/k



– Nombre d'onde: $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{\omega}{2\pi c}$

– Température caractéristique: $\theta_v = \frac{hc\bar{\nu}}{k}$

H₂ → 6215 K
 HCl → 4227 K
 N₂ → 3374 K

✓ Niveaux d'énergie électronique

$$z_{el} = \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{électroniques}}} e^{-\beta\varepsilon} = \sum_{\substack{\text{niveaux} \\ l=0}}^{\infty} \omega(l) e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}$$

\nearrow ordre
 \searrow désordre

- Pour effectuer cette somme, nécessaire de rendre compte de la fraction
- Normalement, à T relativement basses:

$$z_{el} = \omega(J=0) \quad \frac{\varepsilon_l}{kT} \gg 1 \Rightarrow e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} \rightarrow 0$$

le niveau fondamental seulement est atteint sauf si radiation ou T augmente

- La plupart des molécules et des ions: état fondamental non dégénéré
Exception: O_2 avec $\omega = 3$
- Les atomes toutefois ont souvent leur état fondamental dégénéré

État atomique fondamental en spectroscopie:

(approximation couplage spin-orbite de Russell-Saunders) $(2S+1)\Gamma_J$

$$z_{el} = \omega_0 + \omega_1 e^{-\frac{\theta_{el}}{T}}$$

✓ Niveaux d'énergie nucléaire

$$z_s = \sum_{\text{états}} e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}}$$

– Exemple: $^{13}\text{C}-\text{H} \Rightarrow z_s^{^{13}\text{C}} \cdot z_s^{\text{H}}$ car $\epsilon_s^{^{13}\text{C}}, \epsilon_s^{\text{H}} \gg \epsilon_{\text{couplage}^{13}\text{C}-\text{H}}$

– $^{13}\text{CHCl}_3$ J (couplage entre ^{13}C et H) = 125 Hz
 $^{13}\text{C} = 100 \text{ MHz}$
 H = 400 MHz

$$\epsilon_s \approx 100 \text{ MHz} \approx 5 \text{ mK} \neq kT \approx 300 \text{ K}$$

$$\Rightarrow e^{-\frac{\epsilon_s}{kT}} \approx 1$$

– Soit, $z_s = \sum_{\text{états}} 1 = 2S + 1$

✓ Problème

On a calculé les différentes fonctions de partition pour l'énergie pour une translation, une rotation, ...

Il faut rendre compte des particules identiques ou pas ...

✓ Factorisation de la fonction de partition

- Approximation: le système présente des niveaux d'énergie de particule simple qui peuvent être écrits comme la somme de fonctions dont chacune dépend d'un nombre quantique, ainsi:

$$\varepsilon_j = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} + h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

- Cette approximation n'est pas totalement exacte: l'énergie de vibration est légèrement déplacée par le mouvement rotationnel (force centrifuge). En pratique, très petite correction qui est ici négligée.
- Fonction de partition pour une molécule diatomique:

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)$$

$$Z = z_{trans} \times z_{rot} \times z_{vib}$$

- Plus spécifiquement, en introduisant la fonction de partition due au spin des électrons:

$$Z = z_{trans} \times z_{rot} \times z_{vib} \times z_{elec}$$

- Énergie libre:

$$A = -kT \ln(z_{trans}) - kT \ln(z_{rot}) - kT \ln(z_{vib}) - kT \ln(z_{elec})$$

✓ Théorème de l'équipartition de l'énergie

– À une dimension:

$$Z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E(x, p_x)}{kT}\right) dp_x$$

– Si: $E(p, q) = \alpha q^2 + \beta p^2$

alors,
$$Z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E(p, q)}{kT}\right) dp$$

soit,
$$Z = \left(\frac{\pi kT}{h\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi kT}{h\beta}\right)^{\frac{1}{2}}$$

→ calcul de A, S, C_v $C_v = k$

– Que se passe-t-il si α vaut 0 ? → intégrale sur q doit être effectuée sur un domaine fini sinon Z est infinie:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h} \int_{-\Delta q/2}^{\Delta q/2} dq \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{kT}\right) dp \\ &= \frac{\Delta q}{h} \left(\frac{\pi kT}{h\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \longrightarrow \quad C_v = \frac{k}{2} \end{aligned}$$

- Formulation du théorème d'équipartition de l'énergie:

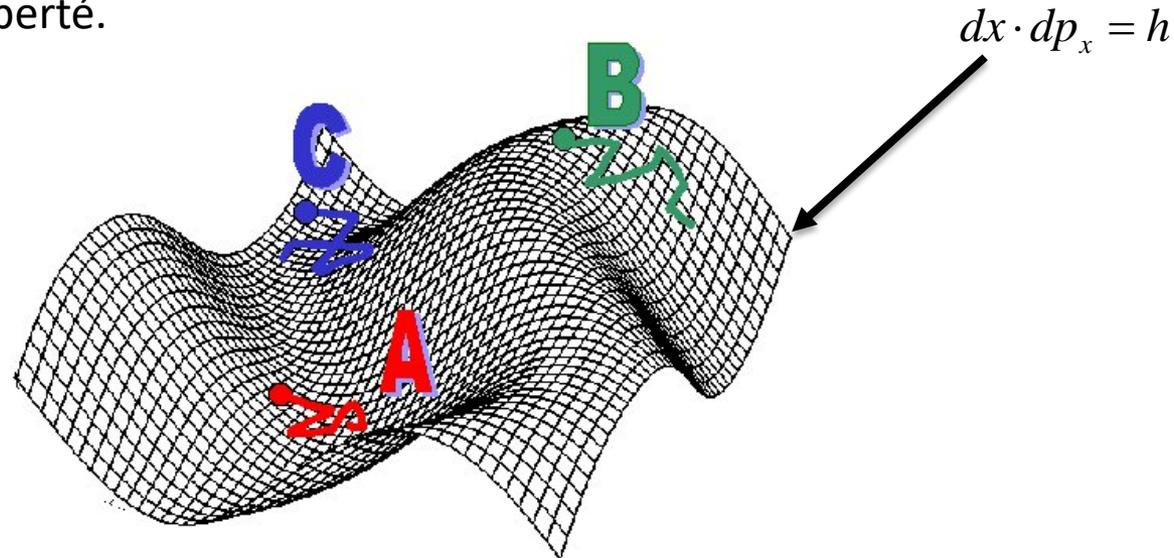
Chaque degré de liberté d'un corps dont la contribution à l'énergie totale est un terme quadratique fonction des coordonnées ou des quantités de mouvement présente une énergie moyenne de $kT/2$ et donne une contribution à la capacité calorifique de $k/2$.

Un degré de liberté = 1 des termes quadratiques présent dans l'énergie.

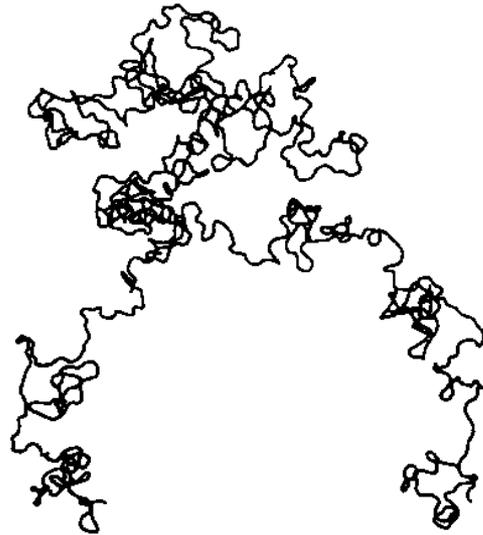
Exemple:

Dans le cas d'un mode de vibration: $E(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}k_r x^2$

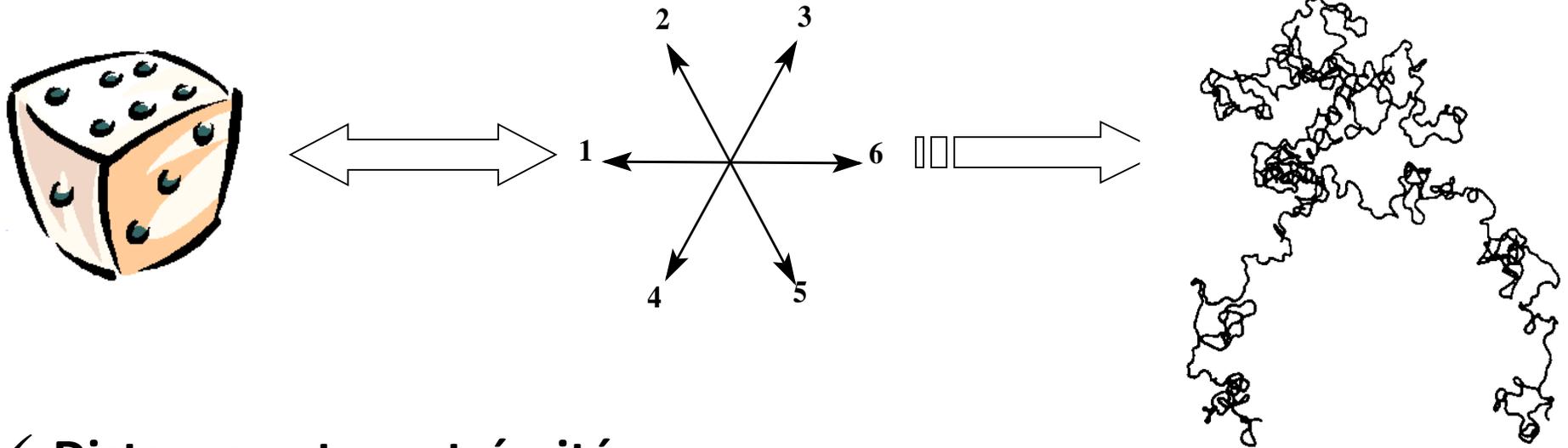
2 degrés de liberté.



Physique Statistique des Polymères



Exemple: Considérons un dé non pipé. Chaque face correspond à une direction de liaison.



✓ Distance entre extrémités

Soit r , la distance entre les deux extrémités d'une chaîne: la distance bout-à-bout.

Nous désirons connaître:

- Sa distribution
- Sa valeur moyenne

✓ Valeur moyenne de r

Afin de déterminer la valeur moyenne de r , la théorie de la marche au hasard est utilisée. Cette marche au hasard correspond au mouvement brownien, ou encore au « vol au hasard » (car la marche se fait en 3 dimensions).

2 hypothèses "fausses" (!) d'une chaîne librement jointe:

- La rotation est libre autour d'une liaison: l'angle de valence n'est pas fixé !
- La chaîne peut traverser des régions déjà occupés (on ne considère qu'une chaîne isolée): le volume exclu n'est pas introduit

En fait, à un préfacteur près, ces hypothèses donnent la bonne relation !!

La moyenne sera automatiquement égale à zéro:

$$\begin{array}{ccc}
 -r & \longleftrightarrow & 0 \\
 & & \text{origine}
 \end{array}
 \qquad
 \langle \vec{r} \rangle = \vec{0}$$

Il est donc nécessaire d'introduire l'écart quadratique moyen:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle^{1/2} = \|\vec{r}\|$$

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$$

$$\vec{r}^2 = \vec{r} \cdot \vec{r} = \left(\sum_{i=1}^n \vec{l}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \vec{l}_j \right)$$

$$\vec{r}^2 = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$$

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{l}_i^2 \rangle + 2 \sum_{i < j} \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle \quad \text{où} \quad \langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \rangle = |\vec{l}_i| \cdot |\vec{l}_j| \cos(\vec{l}_i, \vec{l}_j) = 0$$

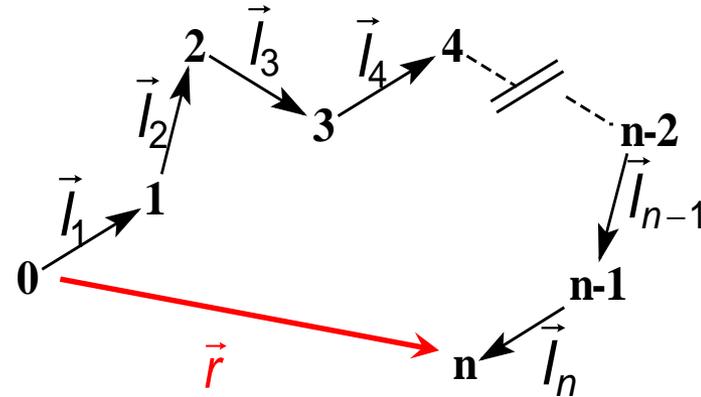
D'où $\langle \vec{r}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \vec{l}_i^2 \rangle$

Si toutes les liaisons ont la même longueur, l :

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n l^2 = nl^2$$

Soit

$$\langle \vec{r}^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} l$$



✓ Distribution de r

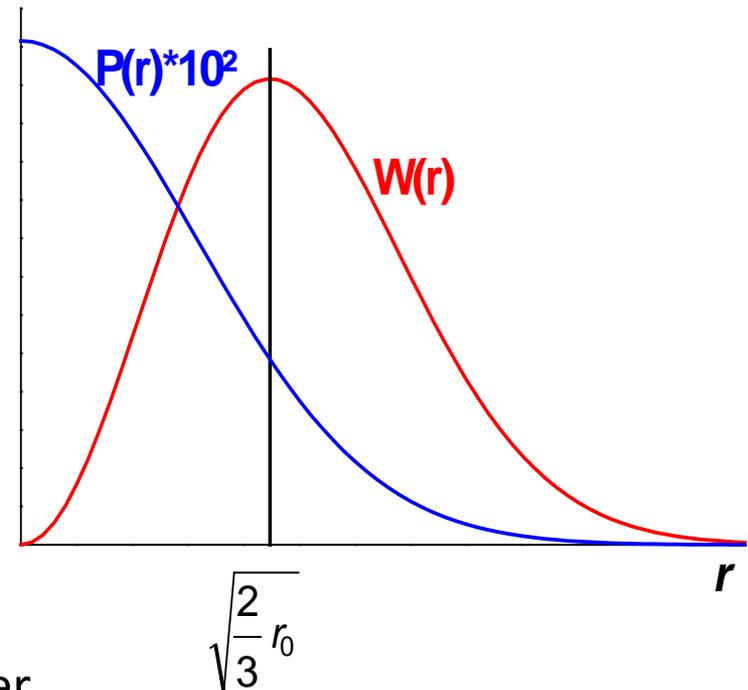
La distribution de r se traduit par tracer la probabilité $P(r)$ de trouver une chaîne avec une distance entre extrémités donnée, r .

$$P(r) = \left(\frac{3}{2\pi r_0^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2r_0^2} r^2 \right)$$

Cette distribution peut également s'exprimer par tracer la probabilité de trouver une extrémité donnée à une distance r de l'origine.

Ce qui revient en fait à exprimer $P(r)$ en coordonnées polaires:

$$W(r) = 4\pi r^2 P(r)$$



✓ Remarques

Une chaîne a généralement tendance à se ramasser sur elle-même, prenant ainsi une allure de "pelote" (*coil*).

De ce fait, pour une meilleure description d'un tel comportement, il est préférable d'introduire le rayon de giration, avec \vec{r}_i le vecteur repérant l'UR i par rapport au barycentre de la chaîne:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \vec{r}_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad \text{si toutes les UR ont la même masse} \quad \vec{R}_{cm} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2 \rangle = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \rangle$$

Soit $\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \frac{n(n+2)}{n+1} l^2$ Pour des grandes longueurs de chaînes

Intérêts de l'introduction du rayon de giration:

- il donne l'extension de la chaîne dans l'espace
- il est simplement relié à la distance bout-à-bout
- il est accessible à l'expérience (SANS)

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle$$

✓ Modèle réel

La marche au hasard permet de rendre compte du mouvement d'une chaîne linéaire. On peut en fait assimiler son étude à celle du gaz parfait.

Elle correspond en effet à une référence.

✓ Effets des rotations restreintes

– Modèle de la rotation libre

Seuls les angles de liaisons sont fixés

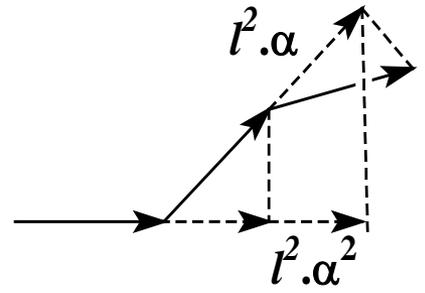
$$\langle \vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+k} \rangle = l^2 \alpha^k$$

avec $\alpha = \cos(\vec{l}_i, \vec{l}_{i+1})$

Soit $\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2l^2 \sum_{i < j} \alpha^{j-i}$

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

On retrouve: $\langle r^2 \rangle \propto nl^2$



– Modèle de la rotation gênée

Si la fonction d'énergie potentielle est symétrique et si les rotations des liaisons sont indépendantes l'une de l'autre, on trouve:

$$\langle r^2 \rangle_0 = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}$$

l représente la longueur de la chaîne dans l'état non perturbé qui correspond à l'état de référence

avec $\eta = \overline{\cos \varphi}$

– Remarque

Autant θ a une signification physique car on peut trouver une valeur moyenne des angles de valence, autant η ne signifie pas grand chose. Il faut en effet connaître la forme de la fonction d'énergie potentielle: il est ainsi nécessaire d'introduire des simplifications.

– Nous pouvons à présent introduire véritablement le fameux modèle RIS qui va permettre d'obtenir η .

✓ Définition

RIS: *Rotational Isomeric States*

Une liaison se trouve dans un des états rotamériques, c'est-à-dire un état de conformation d'énergie minimale.

Les fluctuations autour de ces états correspondent en moyenne à ces états.

La fraction de liaisons dans chaque conformation peut être alors calculée en considérant la différence d'énergie entre les états conformationnels.

✓ Exemple

Cas du PE:

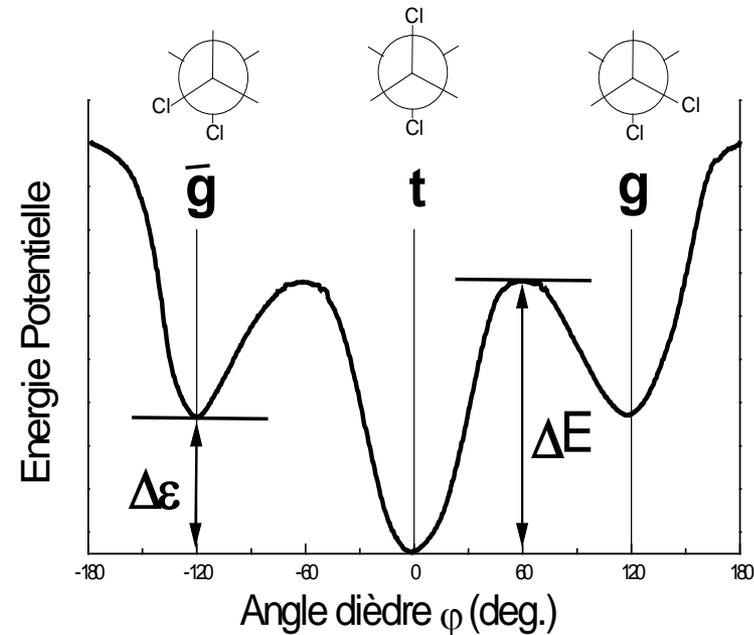
Il existe 3 états rotamériques: t , g^+ et g^- . Il y aura plus de liaisons dans l'état t que dans les deux autres états.

✓ Fonction de partition

$$z = 1 + \sigma + \sigma$$

poids statistique:

$$u_g = \sigma = \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$



Une chaîne présente une configuration donnée, $\{\varphi\}$ correspond alors à un ensemble d'états

Il existe $(n-2)$ ensembles $\{n_\eta\}$

$$Z = \sum_{\{n_\eta\}} \frac{(n-2)!}{n_1! \dots n_v!} u_1^{n_1} \dots u_v^{n_v}$$

- ✓ **Cas d'un homopolymère**
monomère à 1 ! liaison interne

$$Z = z^{n-2}$$

- ✓ **Fraction de liaisons internes dans l'état η**

$$p_\eta = \frac{n_\eta}{n-2}$$

$$= \frac{u_\eta}{z}$$

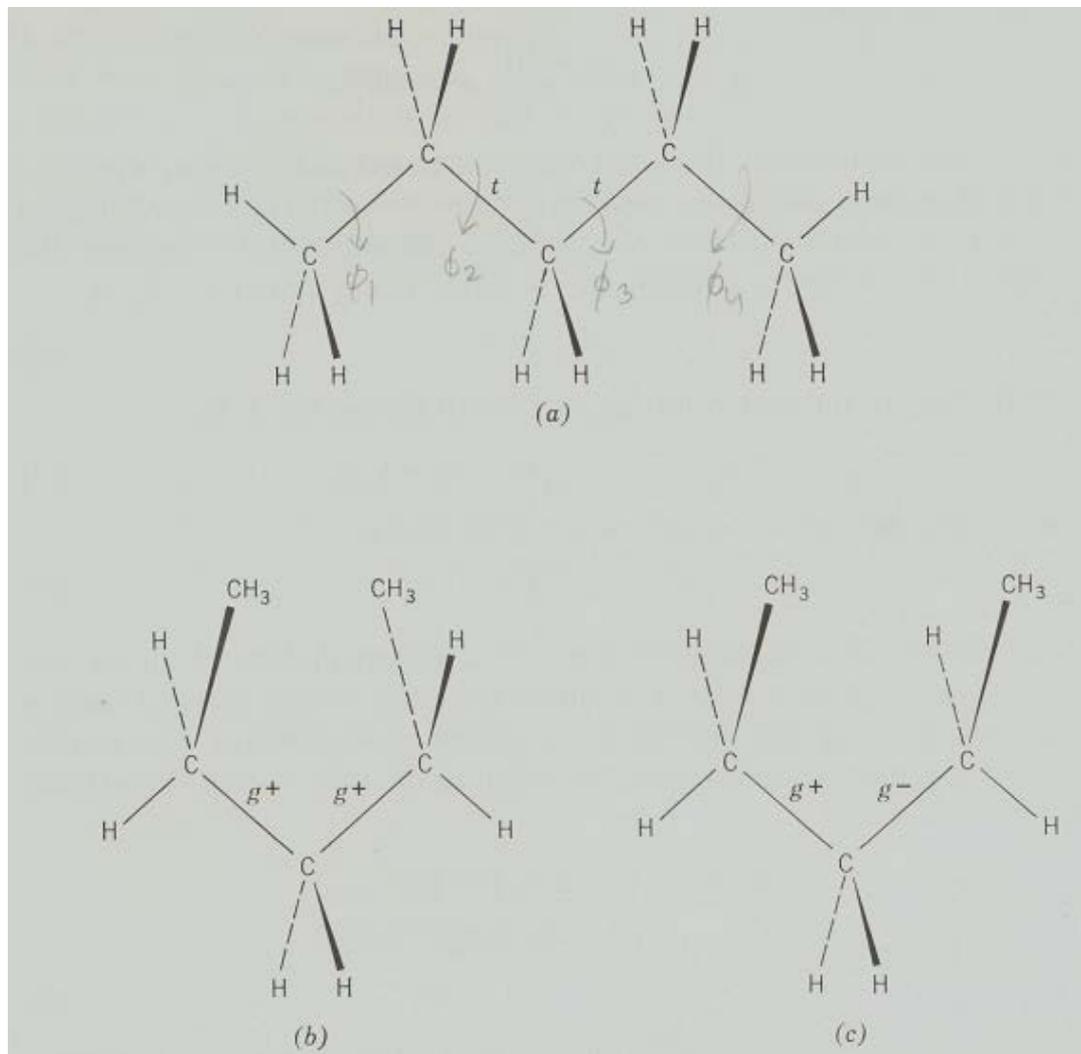
- ✓ **Valeur de $\langle A \rangle$**

$$\langle A \rangle = \frac{1}{z} \sum_{\eta} u_{\eta} A(\varphi_{\eta})$$

✓ Énergie

~~$$E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_i)$$~~

Effet PENTANE



✓ Énergie

À cause de l'effet pentane:
$$E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_i(\varphi_{i-1}, \varphi_i)$$

Notation de Flory:
$$E\{\varphi\} = \sum_{i=2}^{n-1} E_{\xi\eta;i}$$

✓ Poids statistique
$$u_{\xi\eta;i} = \exp\left(-\frac{E_{\xi\eta;i}}{RT}\right)$$

✓ Matrice de poids statistique

$$U_i = \begin{bmatrix} u_{\xi\eta} \end{bmatrix}_i$$

lignes: liaison i-1 colonnes: liaison i

- ✓ Poids statistique d'une configuration de chaîne donnée $\{\varphi\}$

$$\Omega_{\{\varphi\}} = \prod_{i=2}^{n-1} u_{\xi\eta;i}$$

- ✓ Fonction de partition totale

$$Z = \mathbf{I} \prod_i (U_i) \mathbf{J} \quad \mathbf{I} = [1 \ 0 \ 0] \quad \mathbf{J} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

- ✓ Cas du PE:

$$\begin{bmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{bmatrix}$$

✓ Probabilités

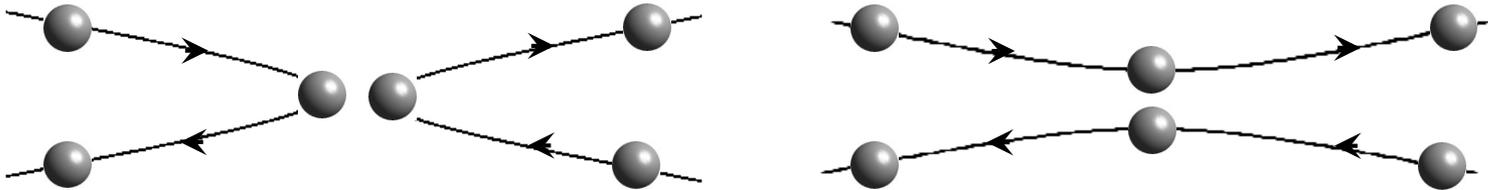
- probabilité d'une configuration donnée $\{\varphi\}$

$$p_{\{\varphi\}} = \frac{1}{Z} \prod_i u_{\xi\eta;i}$$

- probabilité conditionnelle

$$q_{\xi\eta;i} = \frac{p_{\xi\eta;i}}{u_{\xi;i-1}} \quad \sum_{\eta} q_{\xi\eta} = 1$$

Les Particules Identiques

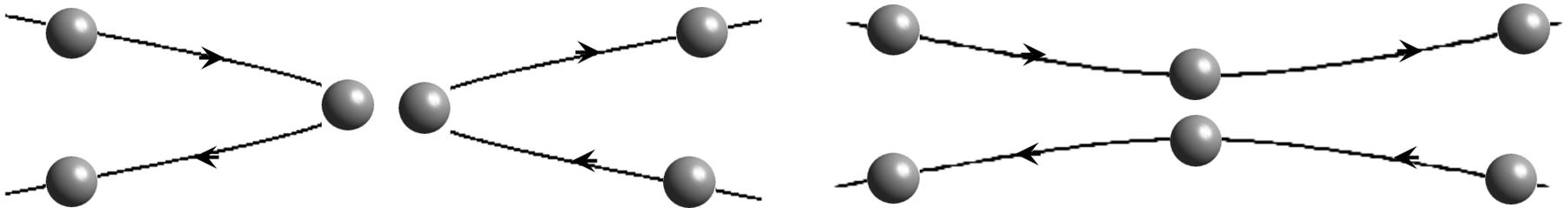


✓ Positionnement du problème

Calcul de la fonction de partition implique une somme sur des états quantiques indépendants de N particules au sein d'un système. Quand les particules sont indiscernables, les problèmes deviennent plus compliqués ! Il est en effet plus difficile d'identifier les états quantiques indépendants.

- Classique: toute particule peut être identifiée par sa position exacte; de ce fait, chaque particule peut être observée de manière continue

Cela ne devient plus exact quand va intervenir le principe d'incertitude



✓ Fonctions d'onde symétrique ou anti-symétrique

- Symétrie d'échange: état quantique est soit symétrique soit anti-symétrique par rapport à la permutation de 2 particules

– Soit une fonction d'onde, $\varphi(x_1, x_2)$: la particule i se trouve dans la position x_i

Cette fonction d'onde, réelle, décrit un certain état quantique

- Soit la fonction d'onde, $\varphi(x_2, x_1)$: la particule 1 se trouve dans la position x_2 et *vice versa*

On décrit un nouvel état quantique

- $|\varphi(x_1, x_2)|^2 d^3x_1 d^3x_2$ va décrire la probabilité de trouver les particules autour de x_1 et x_2
- Indiscernabilité: $|\varphi(x_1, x_2)|^2 = |\varphi(x_2, x_1)|^2$

d'où: $\varphi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \varphi(x_2, x_1)$

α : facteur de phase \rightarrow détermine la symétrie

- fonction d'onde symétrique: $\alpha = 0 \rightarrow \varphi(x_1, x_2) = \varphi(x_2, x_1)$
 - fonction d'onde antisymétrique: $\alpha = \pi \rightarrow \varphi(x_1, x_2) = -\varphi(x_2, x_1)$
- Si un hamiltonien est symétrique au départ, il va rester symétrique (et inversement) \rightarrow particules possèdent donc une fonction soit symétrique soit antisymétrique
- **Bosons**: fonction d'onde symétrique; photons, et mésons, particules α .
 - **Fermions**: fonction d'onde antisymétrique; électrons, neutrinos, et protons, ^3He

Symétrie de
diverses particules

Particle	Symmetry	Generic Name	Spin (s)
Electron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Positron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Proton	Antisymmetric	Fermion	1/2
Neutron	Antisymmetric	Fermion	1/2
Muon	Antisymmetric	Fermion	1/2
α particle	Symmetric	Boson	0
He atom (ground state)	Symmetric	Boson	0
π meson	Symmetric	Boson	0
Photon	Symmetric	Boson	1
Deuteron	Symmetric	Boson	1

✓ Bosons

- Fonction d'onde non-normalisée à 2 particules: $\varphi_{Bose}(x_1, x_2) = \phi_i(x_1)\phi_j(x_2) + \phi_i(x_2)\phi_j(x_1)$
- Pour des particules non-interagissantes, la valeur propre de l'énergie pour cette fonction d'onde: $E_{ij} = \varepsilon_i + \varepsilon_j$ il n'existe qu'un seul état quantique

- Supposons que l'on n'a pas la symétrie d'échange, on peut alors construire 2 fonctions d'onde:

$$\chi_1(x_1, x_2) = \phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \quad \chi_2(x_1, x_2) = \phi_i(x_2)\phi_j(x_1)$$

Chacune présente une énergie: $\varepsilon_i + \varepsilon_j$

Mais, ces 2 fonctions d'onde ne satisfont pas la symétrie d'échange → donc si on avait inclu les 2 états quantiques, on les aurait comptés en double lors du calcul de la fonction de partition

- Nous pourrions effectuer le même développement pour 3 particules
- De plus, on peut construire une fonction d'onde qui permette à 2 particules d'exister dans le même état:

$$\varphi_1(x_1, x_2) = \phi_i(x_1)\phi_i(x_2)$$

- En fait, chaque état quantique peut contenir un nombre indéterminé de particules → $\phi_i(x)$
 $\varphi_i = |n_1, n_2, n_3 \dots\rangle$ n_i : nombre de particules dans l'état à une seule particule
ces n_i donnent une description complète de l'état quantique du système.

L'énergie est, pour des particules qui n'inter-agissent pas:

$$E_i = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \dots$$

✓ Fermions

- Fonction d'onde non-normalisée à 2 particules: $\varphi_{Fermi}(x_1, x_2) = \phi_i(x_1)\phi_j(x_2) - \phi_i(x_2)\phi_j(x_1)$
- Si on permute x_1 et x_2 , alors la fonction résultante est bien l'opposée de l'originelle
- Si $i=j$, ... \rightarrow effet d'interférence de 2 ondes

– En fait,

$$\varphi_{Fermi}(x_1, x_2) = \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) \end{vmatrix}$$

- Extension à 3 ou plus de particules:

$$\varphi_{Fermi}(x_1, x_2, x_3) = \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \phi_k(x_2) \\ \phi_i(x_3) & \phi_j(x_3) & \phi_k(x_3) \end{vmatrix}$$

- Comme dans le cas des bosons,

$$\varphi_i = |n_1, n_2, n_3 \dots\rangle$$

Mais dans le cas des fermions, $n_i = 0$ ou 1 (principe d'exclusion de Pauli)

- De même,
- $$E_i = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + n_3 \varepsilon_3 + \dots$$

- Remarque: importance du principe d'exclusion de Pauli
 - restriction du nombre de structures possibles
 - génération de régularités parmi les structures possibles

✓ Fonction de partition pour des particules identiques

Nous allons illustrer ce calcul en considérant un très simple problème de 2 atomes identiques et mobiles, dont chaque atome présente 3 états non-dégénérés 0, ε , et 2ε .

Soit une particule se trouvant dans un état d'énergie ε_i , et l'autre dans l'état d'énergie ε_j .

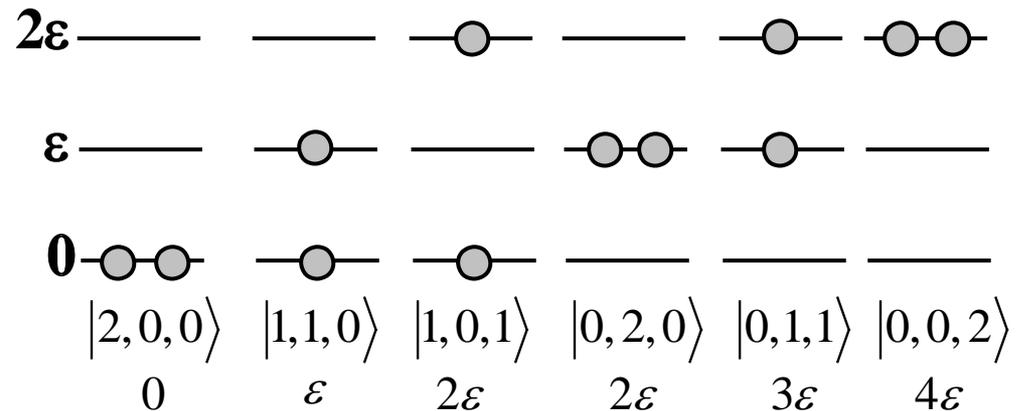
Donc l'énergie totale est: $E_{ij} = \varepsilon_i + \varepsilon_j$

On considère que les 2 atomes sont en contact avec un bain thermostaté.

À présent on va calculer Z ...

✓ Bosons et Z

Les atomes sont des bosons:



$$Z_{Bose} = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon}$$

✓ Fermions et Z : $Z_{Fermi} = e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon}$

Les atomes sont des fermions, états accessibles: $|1,1,0\rangle$ $|1,0,1\rangle$ $|0,1,1\rangle$

- ✓ **Généralisation: grand nombre de niveaux d'énergie**
 - Soient 2 particules identiques, fermions ou bosons.
 - Énergie totale d'un état quantique est: $E_{ij} = \varepsilon_i + \varepsilon_j$
 - L'état quantique correspondant est:

$$\varphi_\alpha(x_1, x_2) = \phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \pm \phi_i(x_2)\phi_j(x_1)$$

$$\varphi_\alpha = |0, 0, \dots, 1, 0, \dots, 1, 0, \dots\rangle$$

- Les fonctions de partition:

$$\begin{aligned} Z_{Bose} &= e^{-2\beta\varepsilon_1} + e^{-2\beta\varepsilon_2} + e^{-2\beta\varepsilon_3} + \dots \\ &\quad + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_4)} + \dots \\ &\quad + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_4)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_5)} + \dots \\ Z_{Fermi} &= e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_4)} + \dots \\ &\quad + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_3)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_4)} + e^{-\beta(\varepsilon_2+\varepsilon_5)} + \dots \end{aligned}$$

- Si les particules sont discernables, l'énergie est la somme de termes contenant les nombres quantiques \rightarrow factorisation de Z . Exemple, pour 2 particules:

$$Z_2 = \left(\sum_{i=0}^N e^{-\beta\varepsilon_i} \right) \left(\sum_{j=0}^N e^{-\beta\varepsilon_j} \right)$$

$$Z_2 = e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-2\beta\epsilon_2} + e^{-2\beta\epsilon_3} + \dots$$

$$+ 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_3)} + 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_4)} + \dots$$

$$+ 2e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_3)} + 2e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_4)} + 2e^{-\beta(\epsilon_2+\epsilon_5)} + \dots$$

- Mais pour les particules indiscernables → seulement 1 état quantique
- À part les termes $i=j$, la différence avec les fonctions de particules indiscernables est un facteur 2 !
- Supposons alors qu'il y a tant d'états que la probabilité de trouver 2 particules dans le même est négligeable
- On peut effectuer le même raisonnement pour N particules → facteur N !

- Pour un gaz dilué: $Z_N \simeq \frac{z_1^N}{N!}$

- Si gaz monoatomique avec des particules sans spin: $z_1 = z_{trans}$

Soit: $Z = \frac{(z_{trans})^N}{N!}$

- Énergie libre: $A = -NkT \left\{ \ln(z_{trans}) - \ln(N) + 1 \right\}$

$$A = -NkT \left\{ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2mkT\pi}{h^2}\right) + 1 \right\}$$

$$\left[z_{trans} = V \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

Krypton

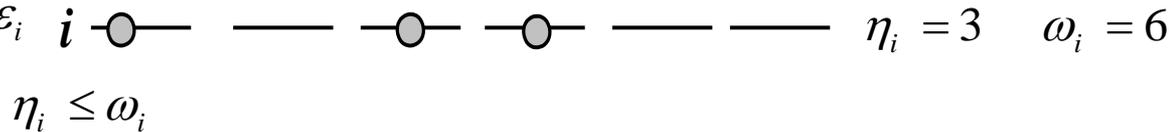
- Entropie:

Formule de Sackur-Tetrode $S = Nk \left\{ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2mkT\pi}{h^2}\right) + \frac{5}{2} \right\}$

$$\left. \begin{aligned} S_{\text{exp}} &= 144.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ S_{\text{SK}} &= 145.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \right\}$$

✓ **Distribution de Fermi-Dirac**

- La statistique de Boltzmann est applicable au cas de particules discernables
- À présent on effectue 2 hypothèses concernant les particules:
 - elles sont identiques et indiscernables
 - elles obéissent au principe d'exclusion de Pauli
- Une des applications de cette distribution: comportement des électrons libres dans un métal et SC
- Soit η_i particules se trouvant dans ω_i différents états quantiques ε_i d'énergie ε_i



- fermions $\rightarrow \Omega_i = \frac{\omega_i!}{\eta_i!(\omega_i - \eta_i)!}$
- Pour un état i , il existe 2 sous-groupes: 1 comprenant les particules, l'autre non \rightarrow même problème que les lancers de pièces

$$\Omega_{FD} = \prod_{i=1}^N \frac{\omega_i!}{\eta_i!(\omega_i - \eta_i)!} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} \text{procédure de Lagrange pour la} \\ \text{maximisation} \\ \sum_i \eta_i = N \quad \sum_i \varepsilon_i \eta_i = U \end{array}$$

– soit:

– On trouve alors:

$$\frac{\eta_i}{\omega_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) + 1}$$

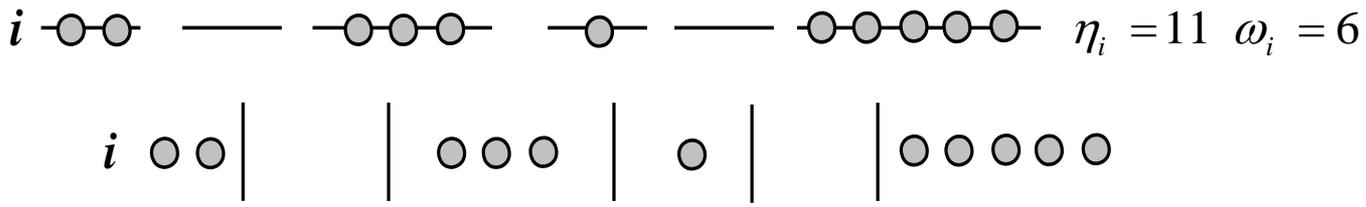
$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

– Distribution de Fermi-Dirac: $f_i = \frac{\eta_i}{\omega_i} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}$

– Pour un spectre d'énergie continue: $f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1}$

✓ **Distribution de Bose-Einstein**

- Le principe d'exclusion de Pauli non applicable, uniquement l'indiscernabilité



- Pour compter les micro-états, plus compliqué que FD → autre représentation:

$$\Omega_i = \frac{(\eta_i + \omega_i - 1)!}{\eta_i! (\omega_i - 1)!} \quad \longrightarrow \quad \Omega_{BE} = \prod_{i=1}^N \frac{(\eta_i + \omega_i - 1)!}{\eta_i! (\omega_i - 1)!}$$

- On compte les micro-états en déplaçant les lignes et les points !

$$f_i = \frac{\eta_i}{\omega_i} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}$$

- Méthode de Lagrange ...

$$\longrightarrow \quad f(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{kT}\right) - 1}$$

✓ **Distribution de Maxwell-Boltzmann → Gaz dilué**

- Particules élémentaires: spin entier ou demi-entier → particules d'un gaz sont soit des fermions soit des bosons
- Gaz dilué: pour tous les niveaux d'énergie, les nombres d'occupation sont très petits devant le nombre possible d'états quantique:

$$\eta_i \ll \omega_i \quad \forall i$$

- Cette condition est satisfaite pour des gaz réels sauf à basses températures
- De ce fait, il est fort peu probable qu'un état donné soit occupé par plus d'une particule → les statistiques FD et BE doivent être comparables:

$$\Omega_{FD} = \prod_{i=1}^N \frac{\omega_i!}{\eta_i!(\omega_i - \eta_i)!} \approx \prod_{i=1}^N \frac{\omega_i^{\eta_i}}{\eta_i!} = \Omega_{MB}$$

$$\Omega_{FD} = \prod_{i=1}^N \frac{(\eta_i + \omega_i - 1)!}{\eta_i!(\omega_i - 1)!} \approx \prod_{i=1}^N \frac{\omega_i^{\eta_i}}{\eta_i!} = \Omega_{MB}$$

- Pour un gaz dilué, FD et BE donnent la même probabilité → cette limite classique est la *statistique de Maxwell-Boltzmann* $\Omega_B = N! \Omega_{MB}$

- Méthode de Lagrange ... $f_i = \frac{\eta_i}{\omega_i} = \frac{N \exp(-\beta \epsilon_i)}{Z}$

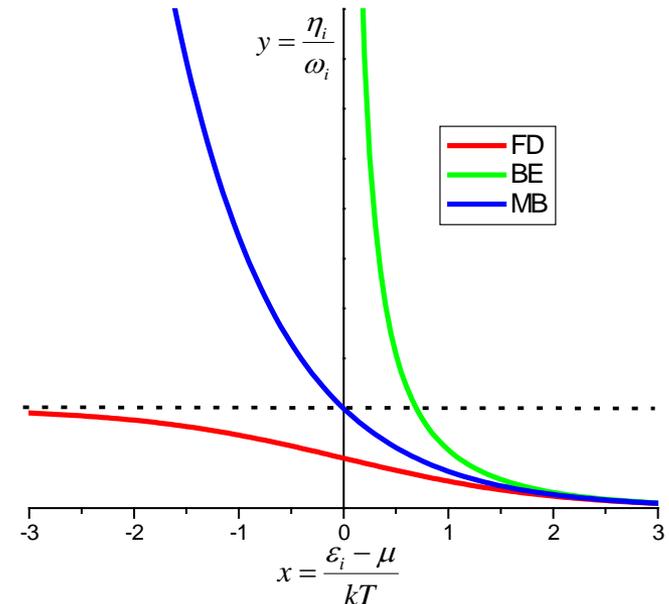
✓ Utilisation des statistiques

- Statistiques de B → particules discernables (ou localisables) → applications limitées (solides et certains liquides)
- Statistiques de FD ou BE → pour les gaz selon le spin des particules
- Statistiques de MB → approximation très utile pour les gaz dilués, et est un très bon model pour la plupart des gaz

✓ Comparaison des distributions

- Les fonctions de distribution pour des particules indiscernables identiques peuvent être représentées par:

$$\frac{\eta_i}{\omega_i} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{kT}} + a} \quad a = \begin{cases} +1 & \text{FD} \\ -1 & \text{BE} \\ 0 & \text{MB} \end{cases}$$



	Boltzmann	Bose	Fermi
Basic characteristic	Applies to distinguishable particles	Applies to indistinguishable particles not obeying the exclusion principle	Applies to indistinguishable particles obeying the exclusion principle
Example of system	Distinguishable particles, or approximation to quantum distributions at $\mathcal{E} \gg kT$	Bosons—identical particles of zero or integral spin	Fermions—identical particles of odd half integral spin
Eigenfunctions of particles	No symmetry requirements	Symmetric under exchange of particle labels	Antisymmetric under exchange of particle labels
Distribution function	$Ae^{-\mathcal{E}/kT}$	$\frac{1}{e^{\alpha} e^{\mathcal{E}/kT} - 1}$	$\frac{1}{e^{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/kT} + 1}$
Behavior of distribution function versus \mathcal{E}/kT	Exponential	For $\mathcal{E} \gg kT$, exponential For $\mathcal{E} \ll kT$, lies above Boltzmann	For $\mathcal{E} \gg kT$, exponential where $\mathcal{E} \gg \mathcal{E}_F$ If $\mathcal{E}_F \gg kT$, decreases abruptly near \mathcal{E}_F
Specific problems applied to in this chapter	Gases at essentially any temperature; modes of vibration in an isothermal enclosure	Photon gas (cavity radiation); phonon gas (heat capacity); liquid helium	Electron gas (electronic specific heat, contact potential, thermionic emission)

✓ Spin

- Qu'en est-il des particules avec spin ?
- Selon la mécanique quantique, le nombre quantique de moment angulaire (spin) peut présenter uniquement les valeurs suivantes:

$$0, \hbar/2, \hbar, 3\hbar/2, 3\hbar, \dots$$

- Expérimentalement, bosons \rightarrow spin entier, fermions \rightarrow spin demi-entier
- En fait pour montrer un tel lien \rightarrow théorie quantique relativiste
- On peut négliger le spin \rightarrow bosons, mais difficile pour les fermions
- Soient 2 fermions, $\psi_{totale} = \phi_{espace} \chi_{spin}$
- Cette fonction d'onde totale doit préserver la symétrie associée à celle des fermions
- Pour les 2 fermions, on trouve 4 fonctions d'onde de spin possibles

$$\begin{aligned} \chi_1 &= |\uparrow, \uparrow\rangle & \chi_3 &= |\downarrow, \downarrow\rangle \\ \chi_\alpha &= |\uparrow, \downarrow\rangle & \chi_\beta &= |\downarrow, \uparrow\rangle \end{aligned}$$

- On peut aussi créer des combinaisons: $\chi_2 = |\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle$ $\chi_4 = |\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle$
- triplet, spin de 1, symétrique: χ_1, χ_2, χ_3
- singulet, spin de 0, anti-symétrique: χ_4

- Principe de Pauli applicable aux fermions
 → si la fonction d'onde de spin est symétrique, la fonction d'onde d'espace doit être antisymétrique (et *vice versa*)
- Par exemple,
$$\psi_{Fermi}(1,2) = [\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) - \phi_i(x_2)\phi_j(x_1)](|\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle)$$
- Mais aussi,
$$\psi_{Fermi}(1,2) = [\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) + \phi_i(x_2)\phi_j(x_1)](|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle)$$

Où nous pouvons avoir $i=j$

✓ Particules identiques localisées sur des sites de réseau

- Dans des solides, il est peu probable que 2 particules puissent être interchangeées, tel que l'on peut le voir dans les liquides ou les gaz
- Les statistiques de Fermi et de Bose vont jouer un rôle dans les liquides et les gaz
- Considérons 2 systèmes l'un obéissant à la statistique BE, ^4He , l'autre à la statistique FD, ^3He
- Particules légères → fonctions d'onde étendues
- Compte tenu, au sein d'un liquide, de la possibilité d'échange → le comportement des 2 He est différent
- Ce n'est plus le cas dans les solides; par contre les spins (et donc la dégénérescence) vont affecter la thermodynamique des solides BE ou FD

- Comment traiter la statistique des spins situés dans des sites d'un réseau ?
- S'il n'y a pas de possibilité d'échange, dans le cas de ^3He ,

$$Z_N = Z_1^N$$

En effet, chaque particule est discernable d'une autre

✓ Particules identiques dans une molécules

- Soit une molécule que l'on tourne de 180 degrés → les particules sont échangées
- La fonction d'onde va donc être changée d'un facteur $(-1)^l$, où l est le nombre quantique du moment angulaire
- Une orbitale s est inchangée par une telle rotation
- Une orbitale p change de signe
- Soit la molécule de CO_2 , avec 2 atomes ^{16}O , tournant d'un angle de 180°
- Les noyaux de ^{16}O sont des bosons avec un spin de 0 → la fonction d'onde de spin est symétrique; de ce fait les valeurs paires de l sont permises

$$Z = \sum_{l=\text{paire}}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT}}$$

– Autre exemple, la molécule d'hydrogène, H₂

Le noyau de chaque atome: proton, fermion, spin de ½

La fonction d'onde totale des protons doit changer de signe par une rotation de 180 deg.

- spin total de 0: 1 état de spin des protons $\chi_4 = |\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle$

antisymétrique par échange de protons

La fonction d'onde orbitale des protons doit préserver le signe suite à l'échange → $l = 0, 2 \dots$

On parle de *para-hydrogène*

- spin total de 1: 3 états de spin

$$\chi_1 = |\uparrow, \uparrow\rangle \quad \chi_3 = |\downarrow, \downarrow\rangle \quad \chi_2 = |\uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow\rangle$$

symétriques par échange de protons

La fonction d'onde orbitale des protons doit changer de signe suite à l'échange → $l = 1, 3 \dots$

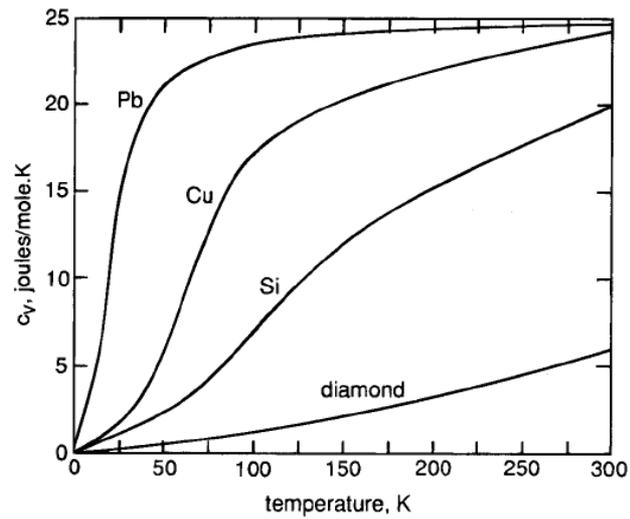
On parle de *ortho-hydrogène*

– De manière régulière, la molécule d'hydrogène est un mélange des 2 types d'hydrogène

$$Z = \sum_{l=\text{paire}}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT}} + 3 \sum_{l=\text{impaire}}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT}}$$

L'équilibre chimique est lentement atteint sans catalyseur → 2 capacités calorifiques

Les Solides



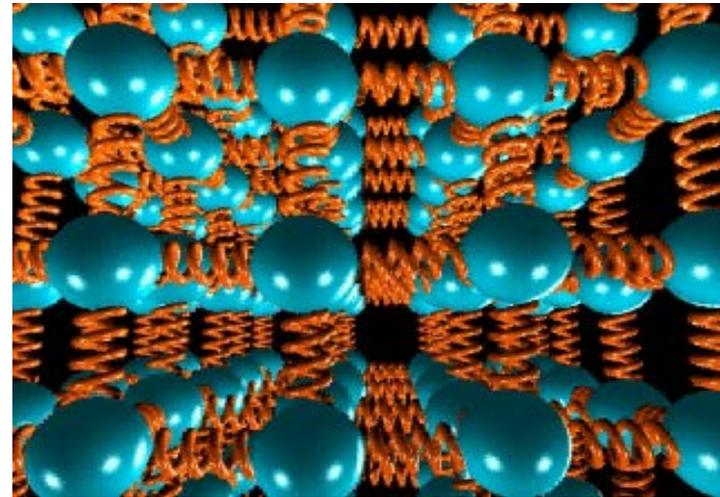
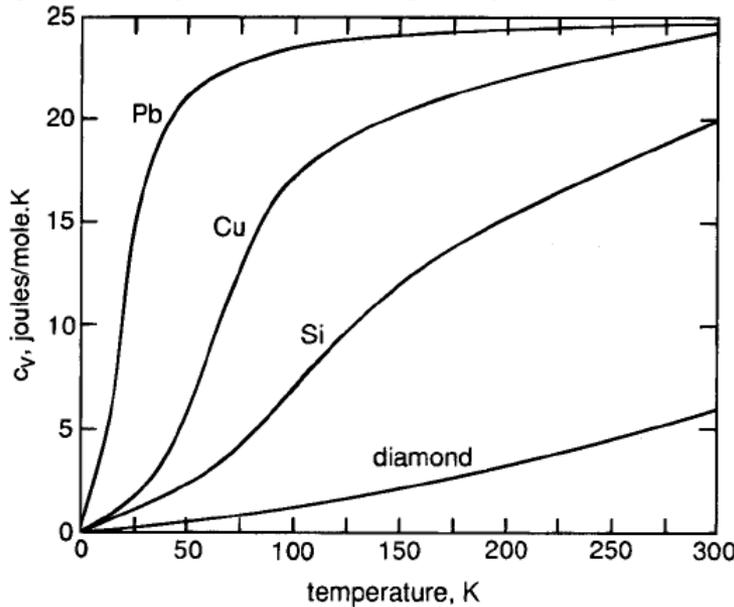
✓ Positionnement du problème

- 1819: Dulong et Petit (T_{ambiante}) $\rightarrow C_V \approx 24.9 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Explication: équipartition de l'énergie: chaque atome du solide est un oscillateur linéaire avec 6 degrés de liberté:

$$C_V = 6 \times \frac{1}{2} R = 3R = 24.93 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- Mais, abaissement de T , C_V tend vers 0 de manière continue, ce qui ne peut s'expliquer par le gel de degrés de liberté (descente

$C_V < 3R$



✓ Théorie d'Einstein de la capacité calorifique d'un solide

- Hypothèse: la structure en réseau du cristal comprenant N atomes peut être traité comme une assemblée de $3N$ oscillateurs unidimensionnels discernables
→

$$C_V = 3N \frac{h^2 \nu^2}{kT^2} \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right)^2}$$

Soit

$$C_V = 3N \frac{\theta_v^2}{T^2} \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1\right)^2}$$

$$T \gg \theta_v \Rightarrow C_V \approx 3Nk = 3nR$$

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow C_V \approx C_V = 3N \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_v}{T}}$$

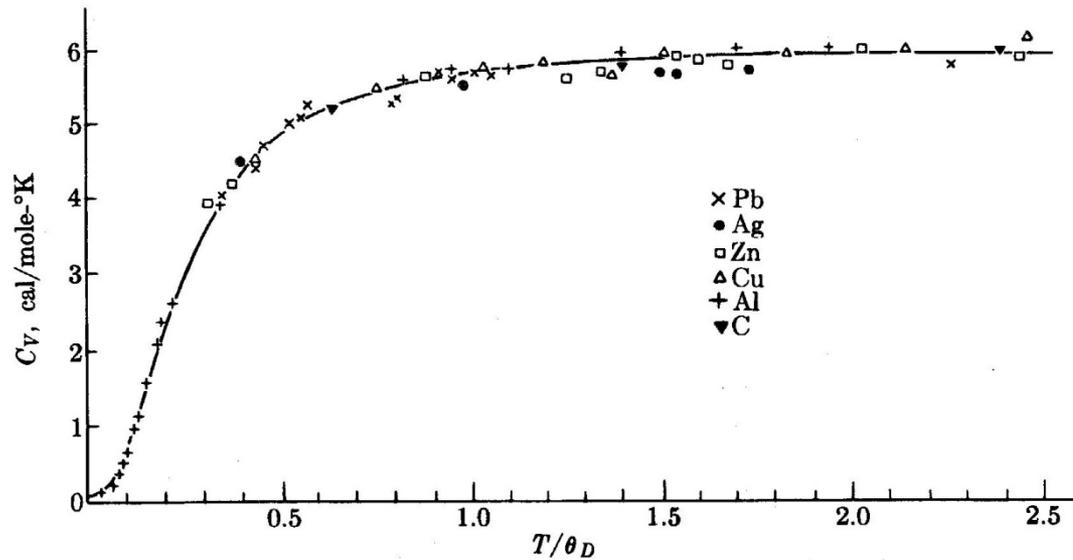
- Outre le fait d'expliquer le comportement de C_V , la théorie explique la faible capacité calorifique de certains éléments:

$$\theta_v = \frac{h\nu}{k} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Exemple: diamant: $\theta_v = 1450 \text{ K}$

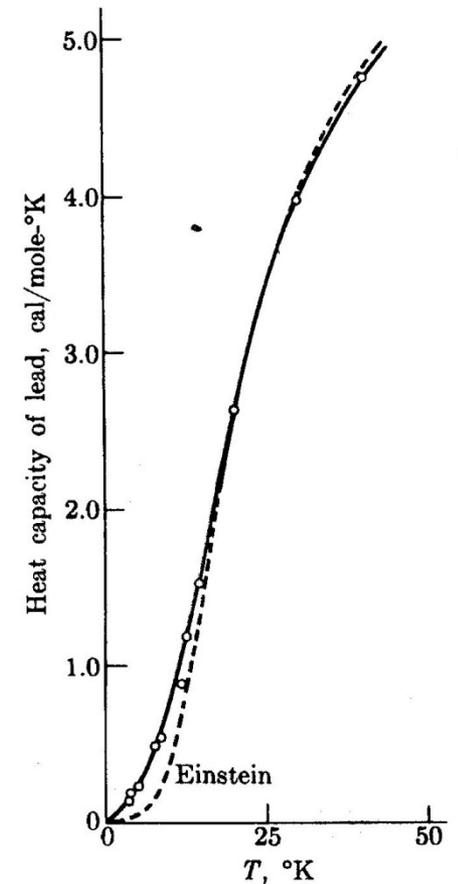
- Remarque: $\frac{C_V}{N}$ ne dépend que de $\frac{\theta_v}{T}$ une seule valeur → détermination de toutes les valeurs

– États correspondants



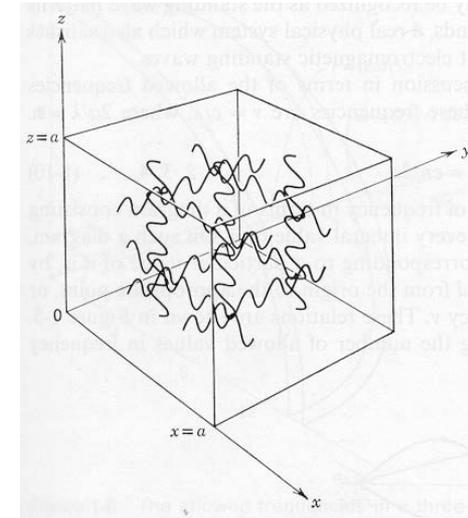
$$\theta_v/T$$

– Toutefois à de faibles températures, dans le domaine de transition le modèle d'Einstein sous-estime la capacité calorifique



✓ La théorie de Debye

- Problème dans la théorie d'Einstein: une seule fréquence caractérise tous les $3N$ oscillateurs
- Debye: considération des vibrations du corps dans sa globalité \rightarrow solide élastique
- Chaque mode de vibration est traité comme un degré de liberté
- Solide = gaz de phonons
- Ondes vibrationnelles = ondes de matière \rightarrow 1 particule (phonon avec la caractéristique d'un photon) est associée à une onde de de Broglie
- En appliquant la distribution de Boltzmann:

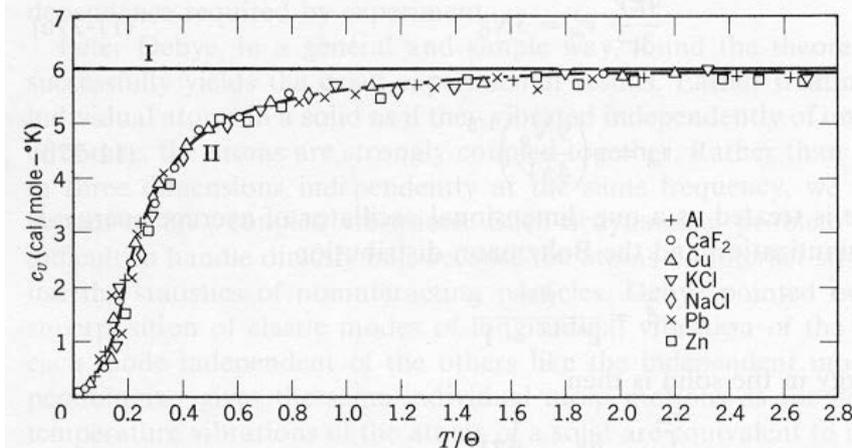


$$x = \frac{h\nu}{kT}$$

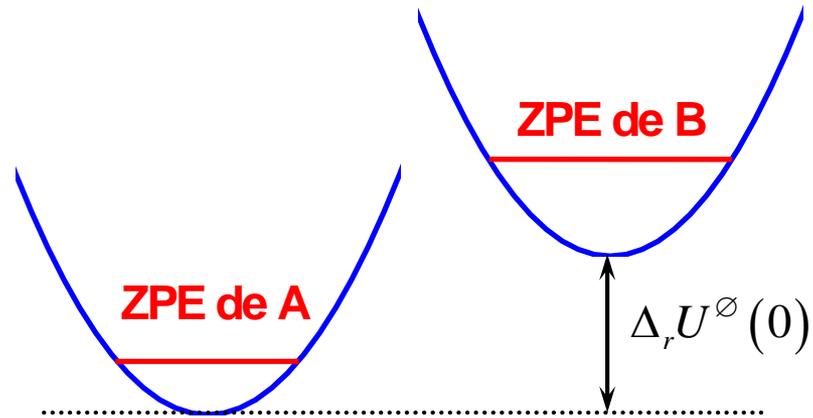
$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \left[3 \frac{T^3}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right]$$

I = Loi de Dulong-Petit

II = Théorie de Debye



L'Équilibre Chimique



✓ Thermodynamique de molécules de gaz

- Dans le cas de molécules polyatomiques avec m modes de vibration, la fonction de partition de vibration moléculaire est alors:

$$z_{vib} = \prod_m \frac{e^{-\frac{\beta h \nu_m}{2}}}{1 - e^{-\beta h \nu_m}}$$

- Remarque: l'équation précédente peut être appliquée également aux solide, avec les vibrations correspondant aux modes de vibration des phonons

✓ Énergie libre de Gibbs

- Les variables naturelles de G sont P et T . En fait on peut calculer G à partir de

$$A: \quad G = A + pV$$

- Si on considère un gaz parfait de n moles: $G = A + nRT$

- Or, à l'état fondamental, les 2 énergies libres sont égales à la ZPE, d'où:

$$G - G_0 = -kT \ln(Z) + nRT$$

- Si N molécules de gaz dont les particules sont indiscernables:

$$G - G_0 = -kT \ln\left(\frac{z^N}{N!}\right) + nRT \quad \Rightarrow \quad G - G_0 = -nRT \ln\left(\frac{z}{N}\right) \quad (Nk = nR)$$

- Remarque sur le rapport: $\left(\frac{z}{N}\right)$

On considère z comme la composante translationnelle de la fonction de partition, alors:

$$z_{trans} = V \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{NkT}{p} \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Soit: $\frac{z}{N} = \frac{kT}{p} \left(\frac{2mkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \neq f(\text{nombre de moles})$

Ce rapport est donc intensif

- D'où: $G - G_0 = -nRT \ln \left(\frac{\bar{z}}{N_A} \right)$

✓ L'énergie libre de Gibbs standard

- Soit une substance J, l'énergie libre de Gibbs standard à la pression standard p^\ominus de 1 bar est définie par:

$$G_J^\ominus - G_J^\ominus(0) = -nRT \ln \left(\frac{\bar{z}_J^\ominus}{N_A} \right)$$

- En fait, $G_J^\ominus(0) = U_J^\ominus(0)$

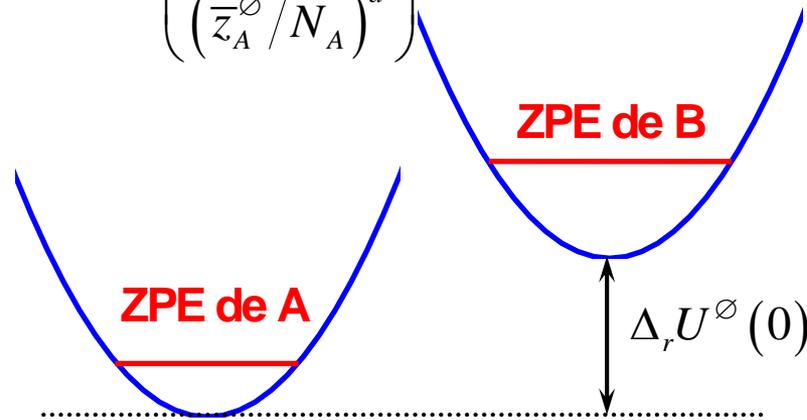
- D'où: $G_J^\ominus = U_J^\ominus(0) - nRT \ln \left(\frac{\bar{z}_J^\ominus}{N_A} \right)$

✓ Application à l'équilibre

– Soit l'équation: $aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$

– Énergie libre standard de la réaction: $\Delta_r G^\ominus = bG_B^\ominus - aG_A^\ominus$

– Soit: $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r U^\ominus(0) - nRT \ln \left(\frac{(\bar{z}_B^\ominus / N_A)^b}{(\bar{z}_A^\ominus / N_A)^a} \right)$

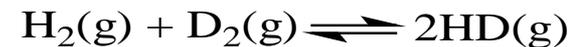


– Généralisation: $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r U^\ominus(0) - nRT \ln \left[\prod_J (\bar{z}_J^\ominus / N_A)^{\nu_J} \right]$

✓ La constante d'équilibre

- On sait que: $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K_p)$
- D'où:
$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r \bar{U}^\ominus(0)}{RT} - \ln \left[\prod_J \left(\bar{z}_J^\ominus / N_A \right)^{\nu_J} \right]$$
- Soit:
$$K_p = \prod_J \left(\bar{z}_J^\ominus / N_A \right)^{\nu_J} \exp \left(-\frac{\Delta_r \bar{U}^\ominus(0)}{RT} \right)$$

✓ Application



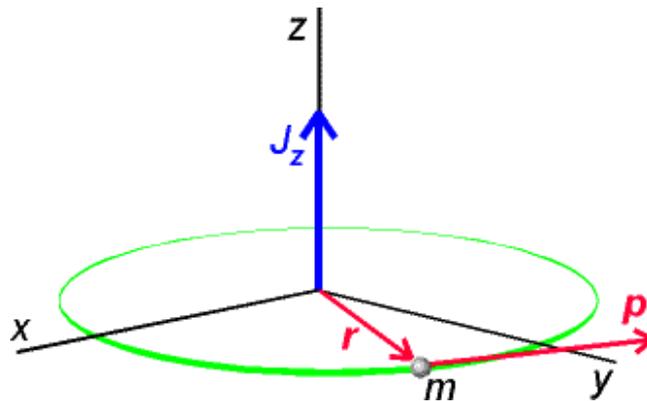
- Calcul de la constante d'équilibre de l'échange isotopique:
à 800 K et à une pression 200 000 Pa, étant donné:

	B	v	En diss.
	(cm^{-1})	(cm^{-1})	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H ₂	60,864	4400,39	432,06
D ₂	30,442	3118,46	439,6
HD	45,638	3811,46	435,5

$$M_H = 1.008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_D = 2.014 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

supplément: Magnétisme



✓ **Mouvement de rotation (12.6 Atkins 6^e éd.)**

– En classique

$$E = T$$

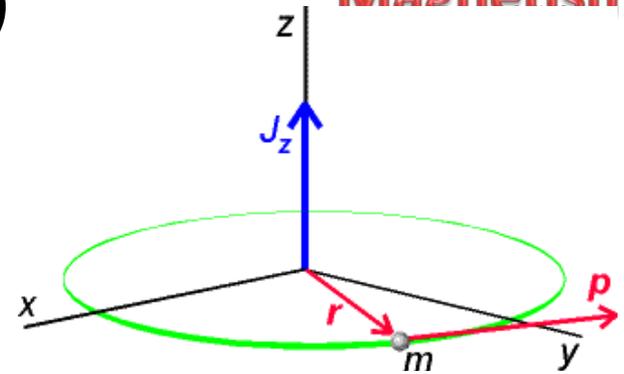
$$E = \frac{p^2}{2m} \rightarrow E = \frac{J_z^2}{2I}$$

moment angulaire (cinétique)

$$J_z = \pm pr$$

$$I = mr^2$$

moment d'inertie

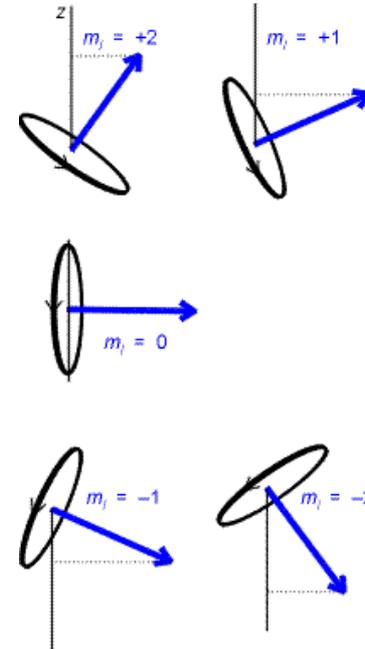


– En quantique

$$J_z = m_l \hbar$$

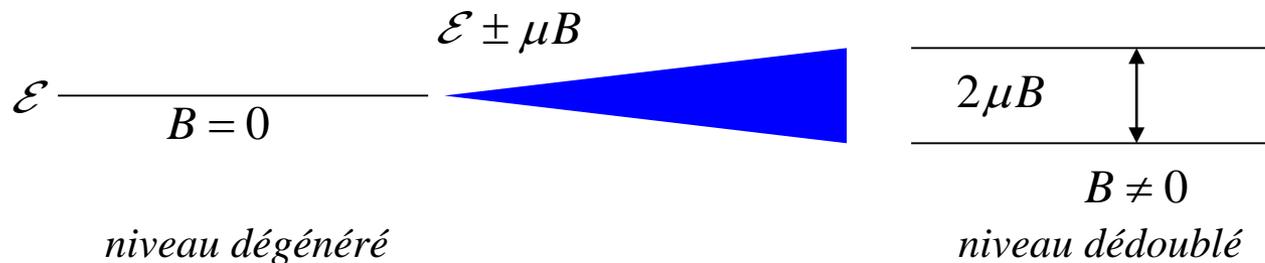
nombre quantique $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

$$E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$



✓ Magnétisme

- Soit une molécule ayant un moment magnétique μ non nul.
- En l'absence de champ magnétique externe cette molécule se trouve dans un certain niveau d'énergie.
- Si champ magnétique externe B , énergie magnétique de la molécule va se révéler avec le moment magnétique nucléaire orientée dans la direction du champ B .
- Si il y a un spin électronique, STERN et GERLACH ont montré que la molécule s'oriente dans deux directions opposées.



✓ Au niveau de l'atome

- 2 moments magnétiques différents:
 - moment diamagnétique: perturbation de nuage électronique créé par le champ extérieur (moment de distorsion);
 - moment paramagnétique: orienté par le champ extérieur (moment magnétique propre), dont les origines sont:
 - la rotation des électrons sur leur orbite (moment orbital) ;
 - la rotation des électrons sur eux-mêmes (moment de spin).
- électrons non appariés

✓ Spin

– Expérience de Stern et Gerlach $\rightarrow l = \frac{1}{2} ! (l \in \mathbb{N}) \rightarrow$ moment angulaire dû à la rotation de l'électron sur lui-même et non à la rotation de l'électron autour du noyau \rightarrow moment angulaire de l'électron est le spin

– Pour un électron, $m_s = I, I-1, \dots, -I$

$$I = \frac{1}{2} \rightarrow m_s = \pm \frac{1}{2} \quad m_s = +\frac{1}{2} \rightarrow \alpha \text{ ou } \uparrow$$

$$m_s = -\frac{1}{2} \rightarrow \beta \text{ ou } \downarrow$$

✓ Paramagnétisme

- Charge en rotation \rightarrow moment angulaire \rightarrow nombre quantique de spin, l
- Nombre de spin, l , détermine le nombre d'orientations possibles qu'un noyau peut adopter en présence de H
- Le noyau peut prendre $2l+1$ orientations

Bibliographie



✓ Ouvrages de références

- K.A. Dill et S. Bromberg, « Molecular Driving Forces », Garland Science, 2010 (2nd edition)
Livre pour le cours
- R. Bowley et M. Sanchez, "Introductory Statistical Mechanics", OUP, 2003
Très bonne introduction à la thermodynamique statistique, avec une partie plus tournée physique
- A.H. Carter, "Classical and Statistical Thermodynamics", Prentice Hall, 2001
Lien entre la thermodynamique classique et statistique
- D.A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", University Science Books, 2000
Un classique mais peut-être trop de mathématique pour ce cours ! Toutefois, il reste mon préféré!
- J.M. Seddon et J.D. Gale, "Thermodynamics and Statistical Mechanics", Wiley-Interscience, 2002
Très simple, trop peut-être ...
- L.L Nash, "Elements of Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley Publishing Company, 1973
Didacticiel. Éléments du cours tirés de ce livre.

✓ Ouvrages complémentaires

- D. Chandler, "Introduction to Modern Statistical Mechanics", OUP, 1987
Ouvrage de référence, avec un regard très instructif sur la thermodynamique en général
- F. Mandl, "Statistical Physics", Wiley, 1988
Bon livre de thermodynamique statistique
- D.V. Schroeder, "An introduction to Thermal Physics" Addison Wesley, 200
Quelques éléments intéressants pour le cours
- M. Le Bellac et F. Mortessagne, "Thermodynamique Statistique", Dunod, 2001
Seul ouvrage en français, mais un peu avancé pour ce cours d'introduction

✓ Ouvrages avancés

- F. Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics", McGraw Hill, 1965
- H.B. Callen, "Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics", John Wiley and Sons, 1985
- C. Kittel et H. Kroemer, "Thermal Physics", W.H. Freeman and Company, 2003
- C. Garrod, "Statistical Mechanics and Thermodynamics", OUP, 1995