

# Partie 1

## Les concepts de la thermodynamique statistique

---

- I. Description d'un système
- II. Le lien micro/macro et le principe ergodique
- III. Les ensembles statistiques

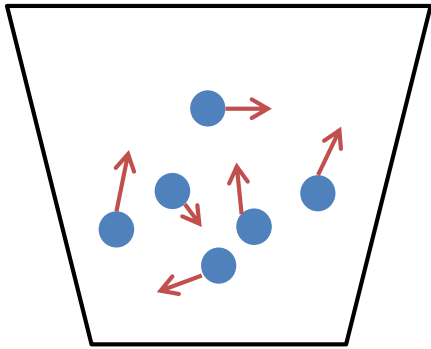
# Partie 1

## Les concepts de la thermodynamique statistique

---

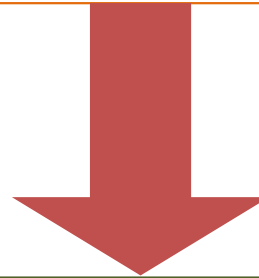
- I. Description d'un système
- II. Le lien micro/macro et le principe ergodique
- III. Les ensembles statistiques

## I - Descriptions microscopique et macroscopique

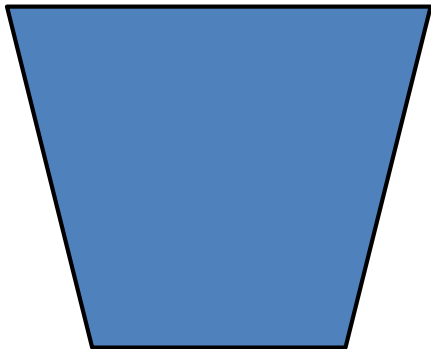


### Description microscopique : Microétat

- Lois de la mécanique (quantique ou classique) : fonction d'onde (nombres quantiques) ou {positions / vitesses (ou impulsions)}
- Evolution temporelle déterministe (équations de Schrödinger ou de Newton)
- Nombre de variables gigantesque (de l'ordre de  $\mathcal{N}_a$ )



Mécanique statistique  
Thermodynamique statistique  
Physique statistique

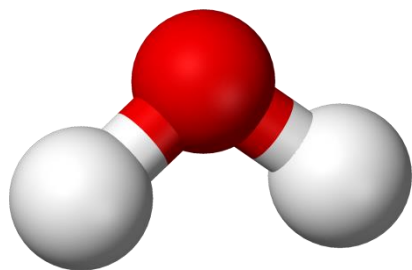


### Description macroscopique : Macroétat

- Lois de la thermodynamique
- Pas d'évolution apparente du système au cours du temps
- Nombre de variables (d'état) réduit :  $p$ ,  $T$ ,  $n$  (ou nombre de molécules  $N$ )
- Un macroétat correspond à une « collection » / un ensemble de microétats

## I – Objectif de la thermodynamique statistique

- Faire le lien entre la description microscopique (paramètres moléculaires) et la description thermodynamique macroscopique
- Exemple : données de thermodynamique calculées par les logiciels de chimie quantique



Grandeurs thermodynamiques

- Thermochemistry -		Paramètres moléculaires		
Temperature	298.150 Kelvin.	Pressure	1.00000 Atm.	
Atom	1 has atomic number 1 and mass 1.00783			
Atom	2 has atomic number 8 and mass 15.99491			
Atom	3 has atomic number 1 and mass 1.00783			
Molecular mass: 18.01056 amu.				
Principal axes and moments of inertia in atomic units:				
		1	2	3
Eigenvalues --		2.27144	4.14871	6.42014
X		1.00000	0.00000	0.00000
Y		0.00000	1.00000	0.00000
Z		0.00000	0.00000	1.00000
This molecule is an asymmetric top.				
Rotational symmetry number 1.				
Rotational temperatures (Kelvin)		38.13174	20.87731	13.49095
Rotational constants (GHZ):		794.53750	435.01305	281.10612
Zero-point vibrational energy		56104.5 (Joules/Mol)		
		13.40930 (Kcal/Mol)		
Vibrational temperatures:		2395.87	5468.52	5631.24
	(Kelvin)			
Zero-point correction=				0.021369
(Hartree/Particle)				
Thermal correction to Energy=			0.024204	
Thermal correction to Enthalpy=			0.025148	
Thermal correction to Gibbs Free Energy=			0.003058	
Sum of electronic and zero-point Energies=				-76.398368
Sum of electronic and thermal Energies=				-76.395533
Sum of electronic and thermal Enthalpies=				-76.394588
Sum of electronic and thermal Free Energies=				-76.416679
	E (Thermal)	CV	S	
	KCal/Mol	Cal/Mol-Kelvin	Cal/Mol-Kelvin	
Total	15.188	6.003	46.493	
Electronic	0.000	0.000	0.000	
Translational	0.889	2.981	34.608	
Rotational	0.889	2.981	11.879	
Vibrational	13.411	0.042	0.006	
	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)	
Total Bot	0.392225D-01	-1.406465	-3.238505	
Total V=0	0.264614D+09	8.422612	19.393781	
Vib (Bot)	0.148274D-09	-9.828936	-22.631962	
Vib (V=0)	0.100032D+01	0.000141	0.000324	
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000	
Translational	0.300432D+07	6.477746	14.915562	
Rotational	0.880492D+02	1.944725	4.477896	

## I – Objectif de la thermodynamique statistique

-----  
 - Thermochemistry -  
 -----

## Paramètres moléculaires

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.  
 Atom 1 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Atom 2 has atomic number 8 and mass 15.99491  
 Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783  
 Molecular mass: 18.01056 amu.  
 Principal axes and moments of inertia in atomic units:

	1	2	3
Eigenvalues --	2.27144	4.14871	6.42014
X	1.00000	0.00000	0.00000
Y	0.00000	1.00000	0.00000
Z	0.00000	0.00000	1.00000

This molecule is an asymmetric top.

Rotational symmetry number 1.

Rotational temperatures (Kelvin)

Rotational constants (GHZ):

Zero-point vibrational energy

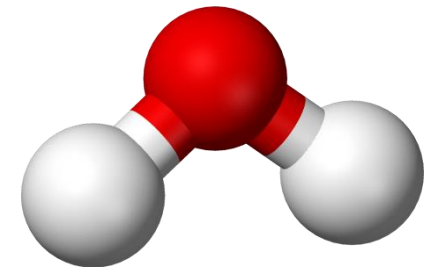
56104.5 (Joules/Mol)  
 13.40930 (Kcal/Mol)

Vibrational temperatures:  
 (Kelvin)

3 fréquences de vibration

$$\theta_{vib,i} = hv_i/k_B$$

Diagonalisation de  
 la matrice d'inertie

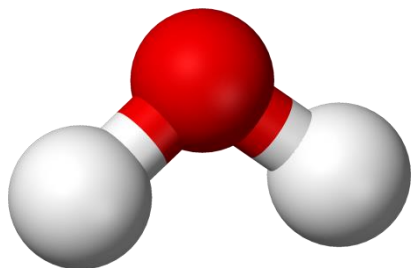


3 axes de rotation  $\theta_{rot,i} = \hbar^2/(2I_i k_B)$

38.13174 20.87731 13.49095

794.53750 435.01305 281.10612

# I – Objectif de la thermodynamique statistique



## Grandeurs thermodynamiques

Séparation en différentes contributions

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	15.188	6.003	46.493
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	34.608
Rotational	0.889	2.981	11.879
Vibrational	13.411	0.042	0.006

	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)
Total Bot	0.392225D-01	-1.406465	-3.238505
Total V=0	0.264614D+09	8.422612	19.393781
Vib (Bot)	0.148274D-09	-9.828936	-22.631962
Vib (V=0)	0.100032D+01	0.000141	0.000324
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.300432D+07	6.477746	14.915562
Rotational	0.880492D+02	1.944725	4.477896

$3R/2$

Fonction de partition

Pourquoi  $\ln(Q)$  ?

# Partie 1

## Les concepts de la thermodynamique statistique

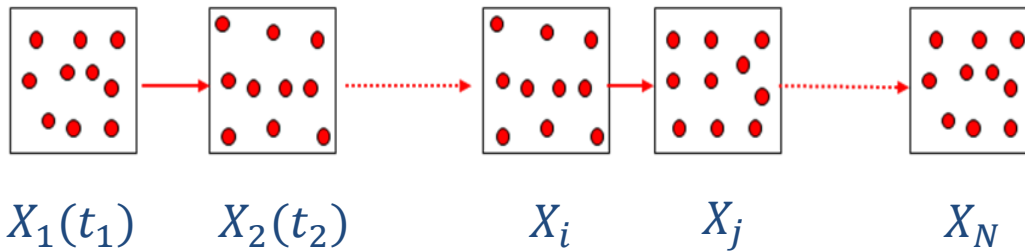
---

- I. Description d'un système
- II. Le lien micro/macro et le principe ergodique
- III. Les ensembles statistiques

## II-1) La mesure expérimentale – moyenne temporelle

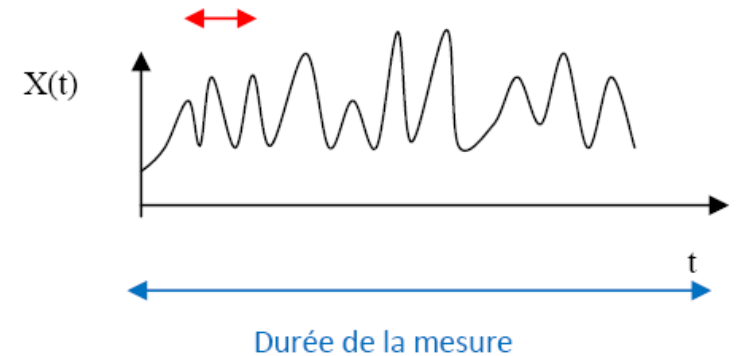
- Mesure expérimentale d'une grandeur macroscopique  $X$  : moyenne temporelle d'une grandeur microscopique associée  $X_m$

Initial  
Configuration



$$\langle X_m(t) \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} X_m(t) dt$$

Temps caractéristique d'une fluctuation  
= temps de la dynamique à l'échelle  
moléculaire



- Temps « infiniment long » : indépendance à la configuration initiale

$$\langle X(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{\tau} \int_0^\tau X(t) dt \right)$$

- Exemples :

énergie interne

$$U = \langle \varepsilon(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \varepsilon(t) dt \right)$$

volume

$$V = \langle v(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{\tau} \int_0^\tau v(t) dt \right)$$



## II-1) La mesure expérimentale – moyenne temporelle

- Système à 3 états :

- ① d'énergie  $\varepsilon_1$
- ② d'énergie  $\varepsilon_2$
- ③ d'énergie  $\varepsilon_3$



Ceci est une illustration, pas une démonstration

- Observation temporelle de  $N$  événements :

① → ② → ① → ③ → ① → ① → ② → ① → → → → → ...

- Moyenne temporelle :

$$\langle \varepsilon(t) \rangle = \frac{1}{N\delta t} (\varepsilon_1\delta t + \varepsilon_2\delta t + \varepsilon_1\delta t + \varepsilon_3\delta t + \varepsilon_1\delta t + \varepsilon_1\delta t + \varepsilon_2\delta t + \varepsilon_1\delta t + \dots)$$

- L'ordre dans la somme n'a pas d'importance :

$$\langle \varepsilon(t) \rangle = \frac{1}{N} (N_1 \times \varepsilon_1 + N_2 \times \varepsilon_2 + N_3 \times \varepsilon_3) = \frac{N_1}{N} \varepsilon_1 + \frac{N_2}{N} \varepsilon_2 + \frac{N_3}{N} \varepsilon_3$$

- Si  $N \rightarrow \infty$ , alors  $N_m/N \rightarrow \mathcal{P}_m$ , et on trouve une **moyenne statistique** :

$$\langle \varepsilon(t) \rangle \rightarrow \sum_{m=1}^3 \mathcal{P}_m \varepsilon_m = \bar{\varepsilon}$$

## II-2) Moyenne d'ensemble : le principe ergodique

- Description statistique :
  - Il y a  $\Omega$  microétats possibles du système
  - Pour chaque microétat  $m$  :
    - ✦ Une valeur de la grandeur  $X_m$
    - ✦ Une probabilité du microétat  $\mathcal{P}_m$
- Moyenne statistique ou moyenne d'ensemble :

$$\bar{X} = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m$$

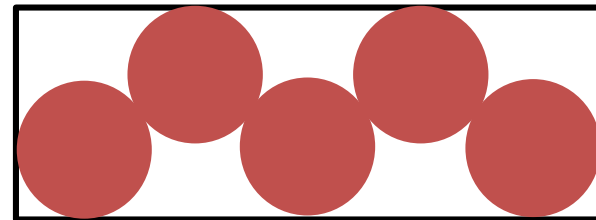
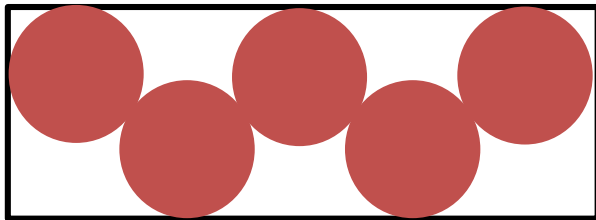
- Principe ergodique : équivalence des moyennes temporelles et statistiques

$$\langle X(t) \rangle = \bar{X} = X$$

## II-2) Le principe ergodique – validité

- Contre-exemple :

- Système très « compressé » :



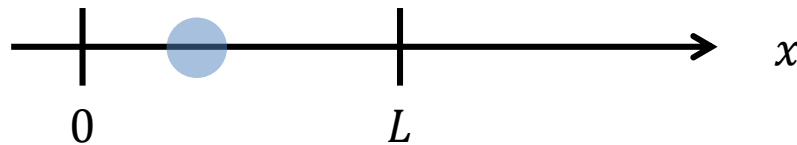
- La probabilité de passer de l'une à l'autre configuration est quasi-nulle
  - Si on mesure la position moyenne de la première bille, on a un résultat différent selon la configuration initiale
  - Pourtant, statistiquement, la position moyenne est la moitié de l'arête de la boîte
- Condition « intuitive » d'application du principe ergodique : durant le temps de l'expérience, le système a le temps de visiter tous les microétats possibles du système
  - Le principe ergodique est à la base de la thermodynamique statistique mais ne peut pas être démontré !

## II-3) Moyenne statistique – définition des microétats

- On veut calculer des moyennes du type :

$$\bar{X} = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m$$

- Il faut donc pouvoir compter les microétats et donc **bien les définir !!**
- Définition d'un microétat : « Liste » des variables et de leurs valeurs qui définissent entièrement un microétat
  - Atome d'hydrogène (état électronique uniquement)
  - Balle (particule classique) pouvant se déplacer uniquement sur un segment  $[0; L]$  sur un axe  $x$



## II-3) Moyenne statistique – somme sur les microétats

- En pratique, c'est bien souvent une somme multiple sur les différents indices (nombres quantiques) définissant les microétats

Atome d'hydrogène

$$\sum_m A_m \Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} \left( \sum_{l=0}^{n-1} \left( \sum_{m_l=-l}^l \left( \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} A(n, l, m_l, m_s) \right) \right) \right)$$

- L'ordre des sommes peut être important ou pas selon les dépendances entre les nombres quantiques

$$\sum_m A_m \Leftrightarrow \sum_{n=1}^{\infty} \left( \sum_{l=0}^{n-1} \left( \sum_{m_l=-l}^l \left( \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} A(n, l, m_l, m_s) \right) \right) \right) \Leftrightarrow \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \left( \sum_{n=1}^{\infty} \left( \sum_{l=0}^{n-1} \left( \sum_{m_l=-l}^l A(n, l, m_l, m_s) \right) \right) \right)$$

- Systèmes classiques décrits par des variables continues (ex : positions / impulsions)

Particule se déplaçant sur un segment  $[0; L]$

$$\sum_m A_m \Leftrightarrow \int_{p_x=-\infty}^{\infty} \left( dp_x \int_{x=0}^L A(x, p_x) dx \right)$$

- Séparation des sommes ou intégrales lorsque les indices/variables sont indépendantes et que la grandeur  $A$  est « séparable »

$$A(x, p_x) = A_x(x) \times A_p(p_x) \quad \sum_m A_m \Leftrightarrow \int_{p_x=-\infty}^{\infty} \left( dp_x \int_{x=0}^L A(x, p_x) dx \right) \Leftrightarrow \left( \int_{p_x=-\infty}^{\infty} A_p(p_x) dp_x \right) \times \left( \int_{x=0}^L A_x(x) dx \right)$$

# Partie 1

## Les concepts de la thermodynamique statistique

---

- I. Description d'un système
- II. Le lien micro/macro et le principe ergodique
- III. Les ensembles statistiques

### III – Les ensembles statistiques

- Moyenne statistique ou d'ensemble :

$$\bar{X} = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m$$

- Il faut répondre à 2 questions :

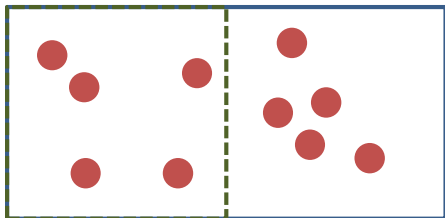
- Que « vaut »  $\Omega$  ? – Quels sont les microétats possibles du système
- Que valent les  $\mathcal{P}_m$  ?

- La réponse dépend des conditions expérimentales :

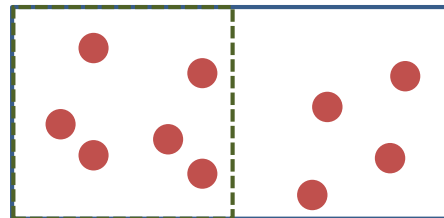
$\Omega$  est l'ensemble des microétats compatibles avec les contraintes imposées au système

### III – Les ensembles statistiques : conditions externes

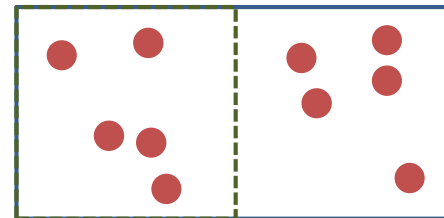
- **Système isolé** : dans une enceinte indéformable avec des parois adiabatiques et imperméables aux particules, pas d'échange
  - Parois indéformables → volume fixé :  $V_m = c^{te} = V$
  - Parois indéformables **et** adiabatiques → énergie fixée :  $\varepsilon_m = c^{te} = U = E$
  - Paroi imperméable aux particules → nombre de molécules fixé :  $N_m = c^{te} = N$
- Tous les microétats accessibles ont donc exactement le même nombre de particules, le même volume, et la même énergie
- Les autres variables d'état (thermodynamiques) sont connues par le biais d'équations d'état (par ex.  $U = 3Nk_B T/2$  pour un GP monoatomique)
- Les autres variables d'état sont définies **en moyenne** mais leurs équivalents microscopiques instantanés peuvent fluctuer :
  - $N^g$  varie d'un microétat à l'autre
  - Mais la valeur moyenne  $\overline{N^g} = \sum_m \mathcal{P}_m N_m^g$  est bien définie par la donnée de  $(N, V, E)$



$$N^g = 5$$



$$N^g = 6$$



$$N^g = 5$$

$$\overline{N^g} = 5$$



## III-1) Variables internes et paramètres extérieurs

- Différents types de variables d'état :
  - Variables d'état « primitives » : variables « mécaniques » extensives ayant un équivalent « direct » à l'échelle microscopique :  $N, V, U$
  - Variables conjuguées aux variables primitives (intensives) :  $\mu, p, T$
- Paramètre extérieur :
  - variable macroscopique dont la valeur est fixée par les conditions externes
  - Peut être une variable extensive ( $N, V, U$ ) ou intensive ( $T, p, \mu$ )
  - Si paramètre extérieur = variable primitive : équivalent microscopique fixé
  - Si paramètre extérieur = variable intensive : variable primitive conjuguée fluctuante à l'échelle microscopique
  - Variable primitive fluctuante = variable interne
- La nature et la valeur des paramètres extérieurs fixe l'ensemble des microétats accessibles au système : ensemble statistique

## III-2) Les ensembles statistiques usuels

### Ensemble microcanonique ( $N, V, E$ )

$$N, V, E, \Psi_1$$

$$N, V, E, \Psi_2$$

$$N, V, E, \Psi_3$$

$$N, V, E, \Psi_4$$

- Conditions expérimentales : système isolé du milieu extérieur
  - Pas d'échange de travail  $\delta W = 0 \Rightarrow V_m$  fixé
  - Pas d'échange de chaleur  $\delta Q = 0 \Rightarrow \varepsilon_m$  fixée
  - Pas d'échange de particules  $\delta N = 0 \Rightarrow N_m$  fixé
- Variables primitives fluctuantes : aucune
- Potentiel thermodynamique : entropie  $S$

## III-2) Les ensembles statistiques usuels

### Ensemble canonique ( $N, V, T$ )

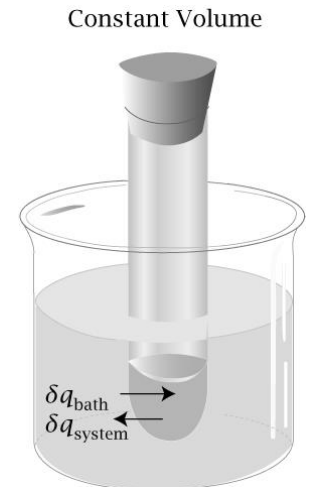
$$N, V, E_1, \Psi_1$$

$$N, V, E_2, \Psi_2$$

$$N, V, E_3, \Psi_3$$

$$N, V, E_4, \Psi_4$$

- Conditions expérimentales : système en équilibre avec un thermostat, avec des parois indéformables et imperméables aux particules
  - Pas d'échange de travail  $\delta W = 0 \Rightarrow V_m$  fixé
  - **Echange de chaleur  $\delta Q \Rightarrow \varepsilon_m$  fluctuant**
  - Pas d'échange de particules  $\delta N = 0 \Rightarrow N_m$  fixé
- Variables primitives fluctuantes :  $\varepsilon_m$
- Potentiel thermodynamique : énergie libre  $F = U - TS$



## III-2) Les ensembles statistiques usuels

### Ensemble grand-canonique ( $\mu, V, T$ )

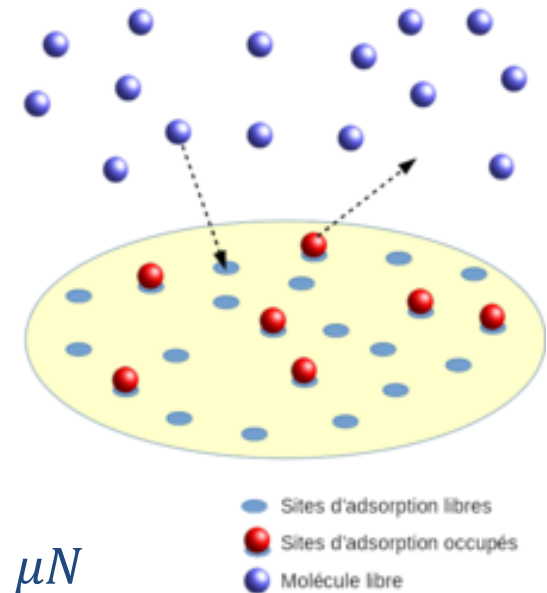
$$N_1, V, E_1, \Psi_1$$

$$N_2, V, E_2, \Psi_2$$

$$N_3, V, E_3, \Psi_3$$

$$N_4, V, E_4, \Psi_4$$

- Conditions expérimentales : système en équilibre avec un thermostat, avec des parois indéformables mais perméables aux particules
  - Pas d'échange de travail  $\delta W = 0 \Rightarrow V_m$  fixé
  - Echange de chaleur  $\delta Q \Rightarrow \varepsilon_m$  fluctuant
  - Echange de particules  $\delta N \Rightarrow N_m$  fluctuant
- Variables primitives fluctuantes :  $\varepsilon_m, N_m$
- Potentiel thermodynamique : grand-potentiel  $J = U - TS - \mu N$



## III-2) Les ensembles statistiques usuels

### Ensemble isotherme-isobare ( $N, p, T$ )

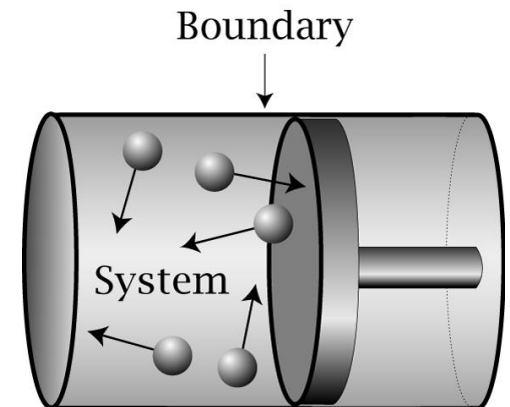
$$N, V_1, E_1, \Psi_1$$

$$N, V_2, E_2, \Psi_2$$

$$N, V_3, E_3, \Psi_3$$

$$N, V_4, E_4, \Psi_4$$

- Conditions expérimentales : système en équilibre avec un thermostat et un barostat, avec des parois déformables et perméables aux particules
  - Echange de travail  $\delta W \Rightarrow V_m$  fluctuant
  - Echange de chaleur  $\delta Q \Rightarrow \varepsilon_m$  fluctuant
  - Pas d'échange de particules  $\delta N = 0 \Rightarrow N_m$  fixé
- Variables primitives fluctuantes :  $\varepsilon_m, V_m$
- Potentiel thermodynamique : enthalpie libre  $G = U - TS + pV$



### III-3) Interprétation microscopique du travail et de la chaleur

- 1<sup>er</sup> principe appliqué à un système en transformation réversible :

- Fermé ( $N$  constant)
- Subissant le seul travail des forces de pression :  $\delta W = -pdV$

$$dU = \delta W + \delta Q = -pdV + \delta Q$$

- Approche statistique :

- Différentielle de l'énergie interne :

$$U = \sum_m \mathcal{P}_m \varepsilon_m \quad \Rightarrow \quad dU = \sum_m \mathcal{P}_m d\varepsilon_m + \sum_m \varepsilon_m d\mathcal{P}_m$$

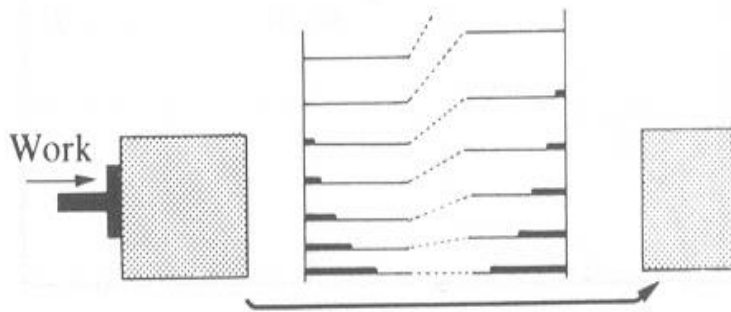
- L'énergie d'un microétat (donnée par la mécanique) ne dépend que de  $V$  et  $N$

$$d\varepsilon_m = \left( \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V} \right)_N dV + \left( \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial N} \right)_V dN = \boxed{\left( \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V} \right)_N} dV = -p_m dV$$

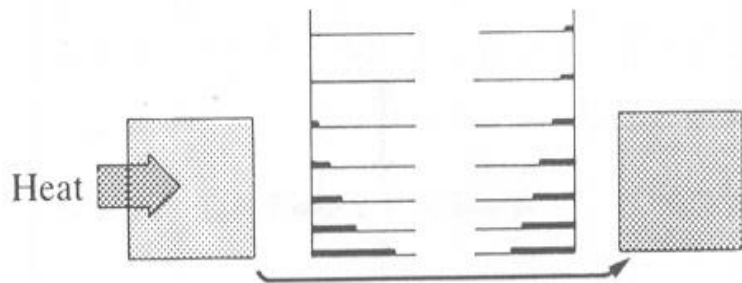
Equivalent microscopique de la pression :  $p_m = - \left( \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial V} \right)_N$

## III-3) Interprétation microscopique du travail et de la chaleur

$$dU = - \left( \sum_m \mathcal{P}_m p_m \right) dV + \sum_m \varepsilon_m d\mathcal{P}_m = -pdV + \sum_m \varepsilon_m d\mathcal{P}_m = \delta W + \delta Q$$



- Echange de travail :  
Modification des niveaux d'énergie des microétats mais probabilité (occupation) constante



- Echange de chaleur :  
Niveaux d'énergie des microétats inchangés mais modification de leur probabilité (occupation)

Transformation adiabatique : pas de changement d'état du système (cf vocabulaire en mécanique quantique)

## Bilan / à retenir

- Postulat initial de la thermodynamique statistique :  
Les grandeurs thermodynamiques sont des moyennes statistiques de grandeurs microscopiques associées

$$X = \bar{X} = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m$$

Principe d'ergodicité

- Les microétats et leurs probabilités  $\mathcal{P}_m$  dépendent des conditions expérimentales / de l'ensemble statistique
  - Importance de bien caractériser le système étudié !
  - Importance de connaître les ensembles statistiques et les potentiels thermodynamiques associés
- Ce qu'il reste à faire :
  - Connaître l'expression des  $\mathcal{P}_m$
  - Savoir compter les microétats