

# Partie 3

## Les ensembles statistiques

---

- I. Equilibre entre deux systèmes
- II. Ensemble canonique  $(N, V, T)$
- III. Etude des systèmes ouverts – l'ensemble grand-canonique  $(\mu, V, T)$
- IV. Pression constante – l'ensemble isotherme-isobare  $(N, p, T)$

## Objectifs

- Machinerie de la thermodynamique statistique mise en place pour un système isolé : ensemble microcanonique
- Le plus souvent, système d'intérêt n'est pas isolé mais échange chaleur/travail/énergie/des particules avec le milieu extérieur
- Objectifs de cette partie :
  - Comment « adapter » ce qui a été vu dans l'ensemble canonique à un système non-isolé (à l'équilibre) ?
  - Etude de différentes situations expérimentales en fonction des contraintes imposées au système

# Partie 3

## Les ensembles statistiques

---

- I. Equilibre entre deux systèmes
- II. Ensemble canonique  $(N, V, T)$
- III. Etude des systèmes ouverts – l'ensemble grand-canonique  $(\mu, V, T)$
- IV. Pression constante – l'ensemble isotherme-isobare  $(N, p, T)$

## I-1) Equilibre entre deux systèmes

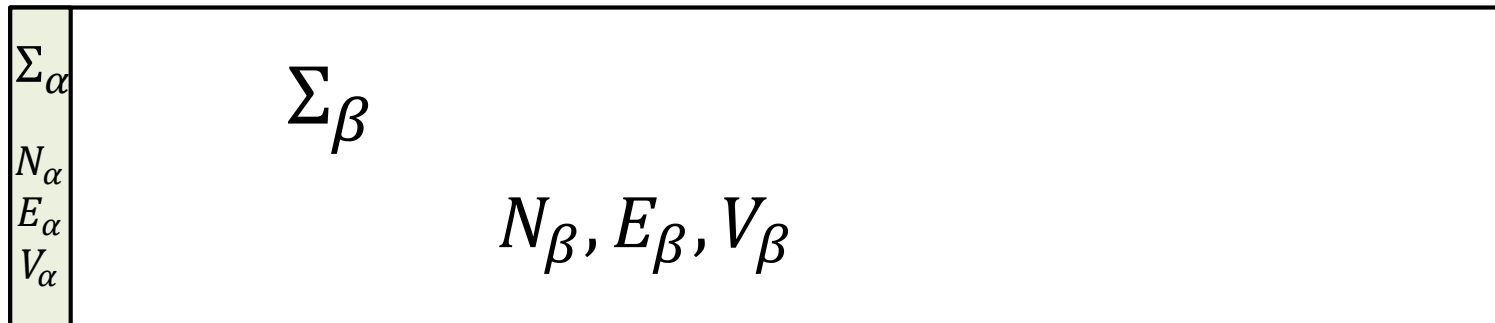
$$\Sigma = \Sigma_{\alpha} \cup \Sigma_{\beta}$$

$\Sigma_{\alpha}$  $N_{\alpha}, E_{\alpha}, V_{\alpha}$	$\Sigma_{\beta}$  $N_{\beta}, E_{\beta}, V_{\beta}$
---	---

- Système entier  $\Sigma$  isolé :  
Conservation de  $N = N_{\alpha} + N_{\beta}$ ,  $V = V_{\alpha} + V_{\beta}$ , et  $E = E_{\alpha} + E_{\beta}$
- Condition d'équilibre de  $\Sigma$  – principe d'entropie maximum :  $dS = 0$
- Conséquences :
  - Equilibre thermique :  $T_{\alpha} = T_{\beta} = T$
  - Equilibre mécanique :  $p_{\alpha} = p_{\beta} = p$
  - Equilibre chimique :  $\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} = \mu$

## I-2) Thermostats / Réservoirs

- Système  $\Sigma_\beta$  beaucoup plus grand que  $\Sigma_\alpha$



$$N_\beta \gg N_\alpha$$

$$E_\beta \gg E_\alpha$$

$$V_\beta \gg V_\alpha$$

- Echange d'énergie entre les deux sous-systèmes : variation de  $E_\beta$  négligeable
- $N_\beta, E_\beta$ , et  $V_\beta$  peuvent être considérés fixes : traitement microcanonique de  $\Sigma_\beta$
- Température de  $\Sigma_\beta$  considérée fixée à sa valeur microcanonique :

$$\frac{1}{T_\beta} = \left( \frac{\partial S_\beta}{\partial E_\beta} \right)_{N_\beta, V_\beta}$$

- Température de  $\Sigma_\alpha$  imposée par  $\Sigma_\beta$  à l'équilibre.  $\Sigma_\beta$  est appelé thermostat

- Notion de thermostat/réservoir d'énergie : système pouvant échanger de l'énergie sans que sa température ne varie

# Partie 3

## Les ensembles statistiques

---

- I. Equilibre entre deux systèmes
- II. Ensemble canonique  $(N, V, T)$
- III. Etude des systèmes ouverts – l'ensemble grand-canonique  $(\mu, V, T)$
- IV. Pression constante – l'ensemble isotherme-isobare  $(N, p, T)$

## II-1) Microétats de l'ensemble canonique

- Situation correspondant à l'ensemble canonique :
  - Système en équilibre avec un thermostat avec parois indéformables et imperméables aux particules
  - Paramètres extérieurs :  $N, V, T$
- Microétats  $m$  accessibles :
  - Volume et nombre de particules fixés :  $V_m = V$  et  $N_m = N$
  - Energie  $\varepsilon_m$  pouvant varier d'un microétat à l'autre

Ensemble canonique ( $N, V, T$ )

$N, V, E_1, \Psi_1$

$N, V, E_2, \Psi_2$

$N, V, E_3, \Psi_3$

$N, V, E_4, \Psi_4$

## II-2) Loi de distribution et fonction de partition canonique

- Fonction de partition canonique :

$$Q(N, V, T) = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{-\beta \varepsilon_m} = \sum_{m=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

- Remarques sur la fonction de partition :

- Facteur de normalisation de la loi de distribution :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}}{Q(N, V, T)}$$

- Le sens physique sera contenu dans  $\ln Q(N, V, T)$  (cf plus tard)
- $Q(N, V, T)$  est une constante pour  $(N, V, T)$  fixés et ne dépend pas des microétats !!



## II-2) Loi de distribution et fonction de partition canonique

- Loi de distribution :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}}{\sum_{l=1}^{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon_l}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}}{Q(N, V, T)}$$

- Interprétation physique : Un microétat est d'autant plus probable (important) que son énergie est basse
- Rapport des probabilités entre deux microétats  $i$  et  $j$  :

$$\frac{\mathcal{P}_j}{\mathcal{P}_i} = e^{-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{k_B T}}$$

Si  $\Delta\varepsilon_{ij} \gg k_B T$  :  $i$  est beaucoup plus probable que  $j$

- Ordres de grandeur :
  - $k_B T \simeq 2.4 \text{ kJ.mol}^{-1} \simeq 0.025 \text{ eV} \simeq 200 \text{ cm}^{-1}$
  - $\Delta\varepsilon_{el} \simeq 0.1 - 1 \text{ eV}$  ;  $\Delta\varepsilon_{vib} \simeq 1000 \text{ cm}^{-1}$  ;  $\Delta\varepsilon_{rot} \simeq 1 - 100 \text{ cm}^{-1}$
  - Conséquence : la probabilité de se trouver dans un état électronique/vibrationnel excité à température ambiante est très faible !! Mais pas pour les états rotationnels

## II-2) Valeur du multiplicateur de Lagrange $\beta$

- Principe général de la démarche : retrouver une formule de thermodynamique classique  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N,V}$

$$U = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m \quad S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m$$

$$dU_{N,V} = \sum_{m=1}^{\Omega} \varepsilon_m d\mathcal{P}_m + \underbrace{\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m d\varepsilon_m}_{0 \text{ car } \varepsilon_m = f(N,V)} = \sum_{m=1}^{\Omega} \varepsilon_m d\mathcal{P}_m$$

$$dS_{N,V} = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \ln \mathcal{P}_m d\mathcal{P}_m - k_B \underbrace{\sum_{m=1}^{\Omega} d\mathcal{P}_m}_{0 \text{ car } \sum \mathcal{P}_m = 1} \stackrel{\mathcal{P}_m = e^{-\beta \varepsilon_m} / Q(N,V,T)}{\downarrow} = k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \beta \varepsilon_m d\mathcal{P}_m + k_B \underbrace{\sum_{m=1}^{\Omega} Q(N,V,T) d\mathcal{P}_m}_{0 \text{ car } \sum \mathcal{P}_m = 1} = k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \beta \varepsilon_m d\mathcal{P}_m$$

- Bilan :  $\frac{dU_{N,V}}{dS_{N,V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N,V} = \frac{1}{k_B \beta} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$

## II-2) Probabilité d'un macroétat

- Macroétat = « collection de microétats » partageant une caractéristique commune  $x = X$
- Probabilité d'un macroétat = « somme des probabilités des microétats » :

$$\mathcal{P}(x = X) = \sum_{m \text{ tq } x=X} \mathcal{P}_m = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_{m \text{ tq } x=X} e^{-\frac{\varepsilon_m(x=X)}{k_B T}}$$

- Exemple : probabilité d'un niveau d'énergie  $E$

$$\mathcal{P}(E) = \sum_{m \text{ tq } \varepsilon_m=E} \mathcal{P}_m = \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{Q(N, V, T)} \times \left( \sum_{m \text{ tq } \varepsilon_m=E} 1 \right)$$

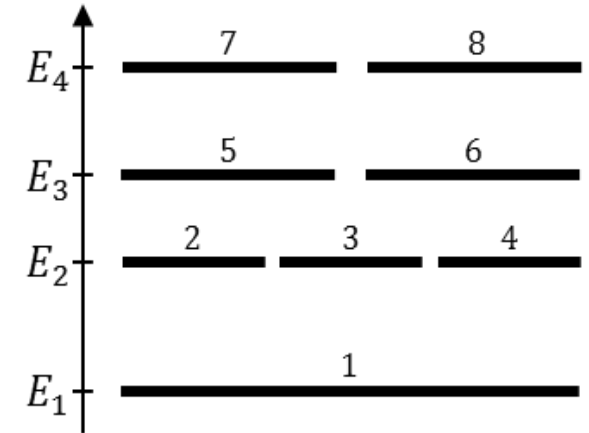
Dégénérescence du niveau  
d'énergie :  $\Omega(N, V, E)$

$$\mathcal{P}(E) = \frac{\Omega(N, V, E) e^{-\frac{E}{k_B T}}}{Q(N, V, T)}$$

## II-3) Fonction de partition canonique et dégénérescence

- Système avec 8 microétats pour 4 niveaux d'énergie
- $Q(N, V, T)$  : Somme sur les microétats

$$Q(N, V, T) = \sum_{m=1}^8 e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$



- Développement de  $Q(N, V, T)$  :

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_4}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_5}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_6}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_7}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_8}{k_B T}}$$

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + e^{-\frac{E_3}{k_B T}} + e^{-\frac{E_3}{k_B T}} + e^{-\frac{E_4}{k_B T}} + e^{-\frac{E_4}{k_B T}}$$

- Factorisation « sur les énergies » :

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + 3 e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + 2 e^{-\frac{E_3}{k_B T}} + 2 e^{-\frac{E_4}{k_B T}}$$

- $Q(N, V, T)$  : Somme sur les énergies

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

## II-3) Fonction de partition canonique et dégénérescence

- 2 façons de calculer la fonction de partition :

- Somme sur les microétats :

$$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\epsilon_m}{k_B T}}$$

- Somme sur les niveaux d'énergie – « inclusion » de la dégénérescence

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

- Si l'énergie est une grandeur continue :

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \longrightarrow Q(N, V, T) = \int_E e^{-\frac{E}{k_B T}} \underbrace{\rho(E) dE}_{\text{Nombre d'états d'énergie } E}$$

## II-4) Obtention des grandeurs macroscopiques

- Formule générale :

$$X = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m X_m = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_{m=1}^{\Omega} X_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

- Energie interne  $U$  :

$$U = \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_{m=1}^{\Omega} \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

$$\left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N, V} = \sum_{m=1}^{\Omega} \frac{1}{k_B T^2} \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

$$U = k_B T^2 \frac{1}{Q(N, V, T)} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N, V} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

## II-4) Obtention des grandeurs macroscopiques

- Obtention de l'entropie :

$$S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m \quad \Rightarrow \quad S = -k_B \left[ \underbrace{-\frac{1}{k_B T} \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m}_{U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}} - \ln Q(N, V, T) \underbrace{\sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m}_{1} \right]$$

$$S = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B \ln Q$$

- Potentiel thermodynamique : Energie libre  $F = U - TS$

$$F = U - TS = -k_B T \ln Q(N, V, T)$$

Relation générale : le potentiel thermodynamique est proportionnel au logarithme de la fonction de partition dans tous les ensembles statistiques

## II-4) Fonction de partition et variables d'état

- Utilisation de la différentielle du potentiel thermodynamique :

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

- Pression :

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

- Potentiel chimique :

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V}$$



## II-4) Fonction de partition et variables d'état

- On peut aussi retrouver les expressions de l'entropie et de l'énergie interne par ce biais.

- Entropie :

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

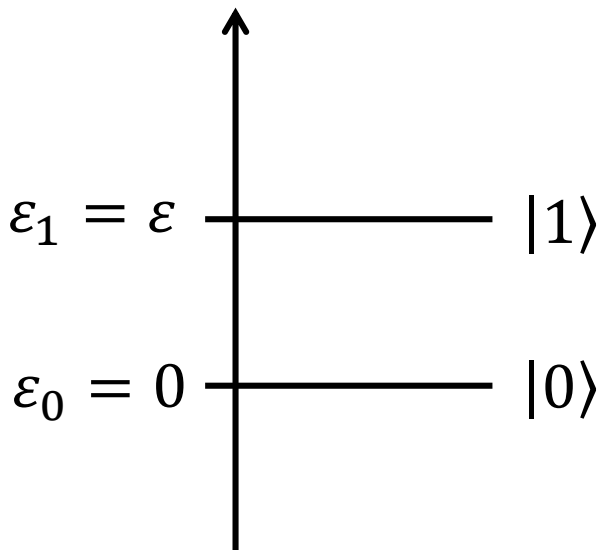
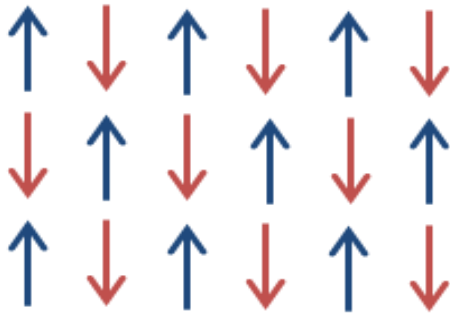
- Energie interne :

$$U = F + TS = -k_B T \ln Q + T \left[ k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \right]$$

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Il suffit juste de connaître le lien entre  $F$  et  $Q$  et la différentielle de  $F$  pour retrouver toutes les formules

## II-5) Modèle à deux niveaux : cristal paramagnétique



- Cristal paramagnétique :
  - Molécules portant un moment magnétique localisées aux nœuds d'un réseau cristallin
  - Interaction entre les centres magnétiques lève la dégénérescence des états de spin
- Modélisation classique de type champ moyen
  - modèle à deux niveaux séparés de  $\varepsilon$
  - pas d'interaction entre les particules

$$E = \sum_i \varepsilon_i = N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 = N_1 \varepsilon$$

- Exemple : sel de  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\varepsilon \sim 10^{-5} \text{ eV}$
- Question : quelle est la contribution à l'énergie interne et à la capacité calorifique de la levée de dégénérescence ?

## II-5) Modèle à deux niveaux : fonction de partition

- Calcul de la fonction de partition :

$$Q(N, V, T) = \sum_E g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

- Energie d'un microétat :

$$E = N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 = N_1 \varepsilon$$

- Dégénérescence d'un niveau d'énergie : nombre de possibilités d'avoir  $N_1$  particules dans l'état  $|1\rangle$  :

$$g(E) = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$$

$$Q(N, V, T) = \sum_{N_1} \binom{N}{N_1} e^{-\frac{N_1 \varepsilon}{k_B T}} = \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)^N$$

## II-5) Modèle à deux niveaux : Energie interne $U$

- Fonction de partition

$$Q(N, V, T) = \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)^N$$

- Energie interne :

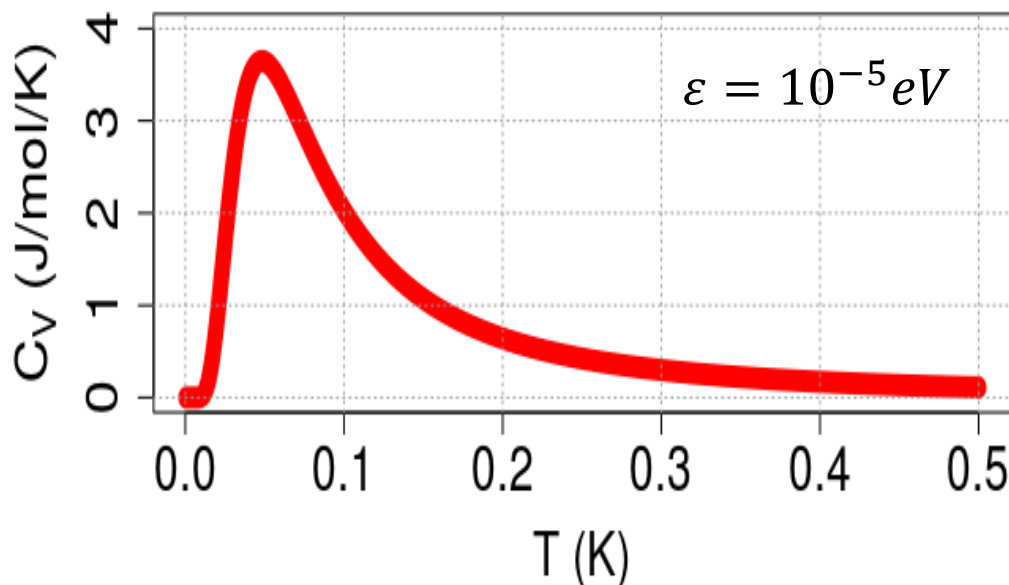
$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{N \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)} = \frac{N \varepsilon}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)}$$

- Limites à basse et haute température :

- Basse température :  $U \rightarrow 0$  / Seul l'état fondamental est peuplé
- Haute température :  $U \rightarrow \frac{N\varepsilon}{2}$  / Les 2 niveaux deviennent quasiment équiprobables

## II-5) Modèle à deux niveaux : Capacité calorifique $C_V$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{N \varepsilon^2 e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{\left( 1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)^2}$$



- Présence d'un maximum :
  - Basse température : il faut apporter de l'énergie pour faire passer des spins à l'état excité  $|1\rangle$ .
  - « Haute » température : pas de niveau excité disponible pour absorber de l'énergie
  
- Application des cristaux paramagnétiques : thermostats à basse température

# Partie 3

## Les ensembles statistiques

---

- I. Equilibre entre deux systèmes
- II. Ensemble canonique  $(N, V, T)$
- III. Etude des systèmes ouverts – l'ensemble grand-canonique  $(\mu, V, T)$
- IV. Pression constante – l'ensemble isotherme-isobare  $(N, p, T)$

### III-1) L'ensemble grand-canonique – Systèmes ouverts

- Situation correspondant à l'ensemble canonique :
  - Système en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules avec parois indéformables
  - Paramètres extérieurs :  $\mu, V, T$
- Microétats  $m$  accessibles :
  - Volume fixé :  $V_m = V$
  - Energie  $\varepsilon_m$  et nombre de particules  $N_m$  pouvant varier d'un microétat à l'autre

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

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

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

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

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

## III-2,3) Loi de distribution et fonction de partition grand-canonique

- Fonction à maximiser :

$$\Psi(\{\mathcal{P}_m\}) = - \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \ln \mathcal{P}_m - \alpha \left[ \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m - 1 \right] - \beta \left[ \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m \varepsilon_m - U \right] - \gamma \left[ \sum_{m=1}^{\Omega} \mathcal{P}_m N_m - N \right]$$

- Loi de distribution obtenue :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{-\beta \varepsilon_m - \gamma N_m}}{\sum_l e^{-\beta \varepsilon_l - \gamma N_l}}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \gamma = -\frac{\mu}{k_B T}$$

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{\frac{-\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}}{\sum_l e^{\frac{-\varepsilon_l + \gamma N_l}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{-\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}}{\mathcal{E}(\mu, V, T)}$$

- Fonction de partition grand-canonique :

$$\mathcal{E}(\mu, V, T) = \sum_m e^{\frac{-\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}$$

Construction de la loi de distribution similaire à l'ensemble canonique :

$$\mathcal{P}_m = \frac{\text{terme de la fonction de partition de } m}{\text{Fonction de partition}}$$



## III-2,3) Loi de distribution et fonction de partition grand-canonique

- Lien avec l'ensemble canonique :

$$\mathcal{E}(\mu, V, T) = \sum_N Q(N, V, T) e^{\frac{\mu N}{k_B T}}$$

### III-3) Probabilité d'un macroétat

- Probabilité du macroétat avec  $N$  particules

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{\frac{-\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}}}{\mathcal{E}(\mu, V, T)}$$

### III-4) Fonctions thermodynamiques

- Potentiel thermodynamique : Grand-potentiel  $J = U - TS - \mu N$

$$J = -k_B T \ln \Xi(\mu, V, T)$$

- Autres fonctions : dérivées partielles de  $J$

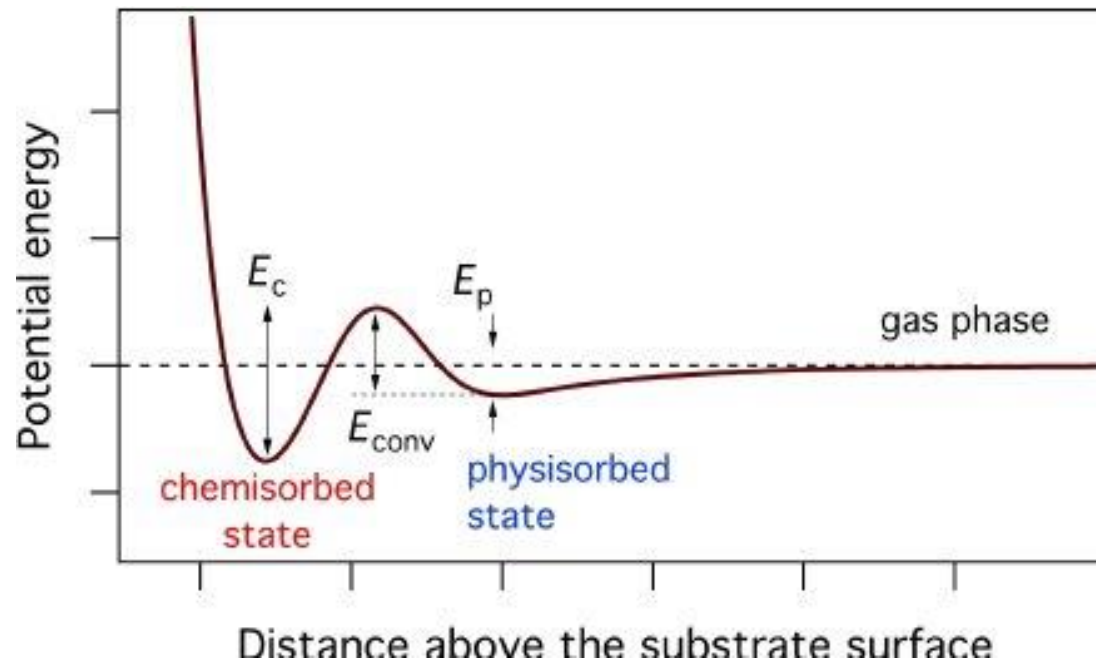
$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_B \ln \Xi + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad U = J + TS + \mu N$$

### III-5) Exemple d'application : adsorption d'un gaz sur un solide

- Approche d'une molécule à la surface d'un solide :

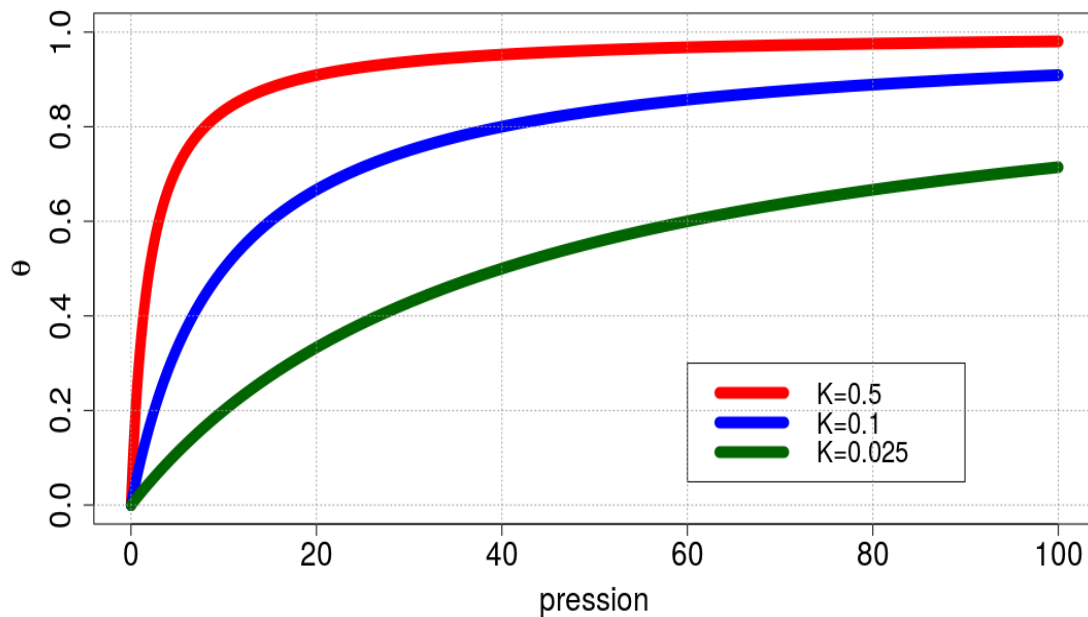


- Il existe toujours « une couche » de molécules adsorbée à la surface d'un solide

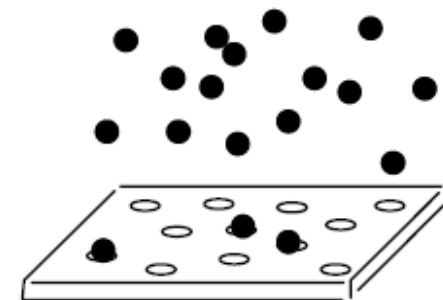
### III-5) Exemple d'application : adsorption d'un gaz sur un solide

- Isotherme d'adsorption : quantité de molécules adsorbées en fonction de la pression à température fixée
- Isothermes de Langmuir :

$$\theta = \frac{N_a}{N_{max}} = \frac{V_a}{V_{max}} = \frac{Kp}{1 + Kp}$$



- Modèle physique :
  - $A$  sites d'adsorption indépendants
  - Adsorption d'une molécule dans un site : énergie diminuée de  $\varepsilon_0$



$$E = -N_a \varepsilon_0$$

## III-5) Exemple d'application : adsorption d'un gaz sur un solide

- Ensemble grand-canonique bien adapté car :
  - Nombre de molécules adsorbées variable (processus dynamique à l'échelle moléculaire)
  - Température fixée
  - Notion de volume remplacée par nombre de sites de fixation (fixé)
- Définition d'un microétat : nombre de particules fixées ET position des sites remplis
- Fonction de partition grand-canonique :

## III-5) Exemple d'application : adsorption d'un gaz sur un solide

- Ensemble grand-canonique bien adapté car :
  - Nombre de molécules adsorbées variable (processus dynamique à l'échelle moléculaire)
  - Température fixée
  - Notion de volume remplacée par nombre de sites de fixation (fixé)
- Définition d'un microétat : nombre de particules fixées ET position des sites remplis
- Fonction de partition grand-canonique :

$$\Xi(\mu, A, T) = \sum_{N_a=0}^A \left( \sum_{m \text{ tq } N_m=N_a} e^{\frac{-\varepsilon_m(N_a)+\mu N_a}{k_B T}} \right) = \dots = \left( 1 + e^{\frac{\mu+\varepsilon_0}{k_B T}} \right)^A$$

### III-5) Exemple d'application : adsorption d'un gaz sur un solide

- Nombre moyen de particules adsorbées :  $\bar{N}_a = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{A,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{A,T}$

$$\bar{N}_a = \frac{A e^{\frac{(\mu + \varepsilon_0)}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\mu + \varepsilon_0}{k_B T}}\right)} = \frac{A}{\left(1 + e^{-\frac{\mu + \varepsilon_0}{k_B T}}\right)} \quad \Rightarrow \quad \theta = \frac{\bar{N}_a}{A} = \frac{e^{\frac{(\mu + \varepsilon_0)}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{\mu + \varepsilon_0}{k_B T}}\right)}$$

- Potentiel chimique fixé par la phase vapeur à l'équilibre :

$$\mu = \mu^0(T) + k_B T \ln p/p^0$$

- Isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{\frac{p}{p^0} e^{\frac{\mu^0 + \varepsilon_0}{k_B T}}}{1 + \frac{p}{p^0} e^{\frac{\mu^0 + \varepsilon_0}{k_B T}}} = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \text{avec} \quad K(T) = \frac{e^{\frac{\mu^0 + \varepsilon_0}{k_B T}}}{p^0}$$



# Partie 3

## Les ensembles statistiques

---

- I. Equilibre entre deux systèmes
- II. Ensemble canonique  $(N, V, T)$
- III. Etude des systèmes ouverts – l'ensemble grand-canonique  $(\mu, V, T)$
- IV. Pression constante – l'ensemble isotherme-isobare  $(N, p, T)$

## IV-1) L'ensemble isotherme-isobare

- Situation correspondante à l'ensemble canonique :
  - Système en équilibre avec un thermostat et un barostat avec parois imperméables aux particules
  - Paramètres extérieurs :  $N, p, T$
- Microétats  $m$  accessibles :
  - Volume et nombre de particules fixés :  $N_m = N$
  - Energie  $\varepsilon_m$  et volume  $V_m$  pouvant varier d'un microétat à l'autre

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

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

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

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

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

## IV-2,3,4) L'ensemble isotherme-isobare

- Loi de distribution de probabilités :

$$\mathcal{P}_m = \frac{e^{\frac{-\varepsilon_m - pV_m}{k_B T}}}{\sum_l e^{\frac{-\varepsilon_l - pV_l}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{-\varepsilon_m - pV_m}{k_B T}}}{\Delta(N, p, T)}$$

- Fonction de partition isotherme-isobare :

$$\Delta(N, p, T) = \sum_m e^{\frac{-\varepsilon_m - pV_m}{k_B T}} = \int_0^\infty e^{-\frac{pV}{k_B T}} \left[ \sum_{m \text{ tq } V_m=V} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right] dV$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{Q(N, V, T)}$

Construction de la loi de distribution similaire à l'ensemble canonique :

$$\mathcal{P}_m = \frac{\text{terme de la fonction de partition de } m}{\text{Fonction de partition}}$$

- Potentiel thermodynamique :  $G = U + pV - TS = -k_B T \ln \Delta(N, p, T)$
- Autres fonctions thermodynamiques obtenues par dérivation de  $G$
- Applications de l'ensemble isotherme-isobare :
  - Souvent rencontré expérimentalement
  - peu utilisé pour des résolutions analytiques mais beaucoup dans les approches numériques (simulations moléculaires)

## Bilan / à retenir

- L'ensemble statistique adapté à l'étude d'un système dépend des paramètres extérieurs imposés
- Loi de distribution des microétats :
  - Maximisation de l'entropie sous contrainte (méthode des multiplicateurs de Lagrange)

Ensemble statistique	Fonction de partition	Potentiel thermodynamique et sa différentielle
Microcanonique ( $N, V, E$ )	$\Omega(N, V, E)$	$S = k_B \ln \Omega$ $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$
Canonique ( $N, V, T$ )	$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = \sum_{\varepsilon} \Omega(N, V, E) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$	$F = U - TS = -k_B T \ln Q$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$
Grand-canonique ( $\mu, V, T$ )	$\Xi(\mu, V, T) = \sum_m e^{\frac{-\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Q(N, V, T)$	$J = U - TS - \mu N = -k_B T \ln \Xi$ $dJ = -SdT - pdV + Nd\mu$
Isotherme-isobare ( $N, p, T$ )	$\Delta(N, p, T) = \sum_m e^{\frac{-\varepsilon_m - pV_m}{k_B T}} = \sum_V e^{\frac{-pV}{k_B T}} Q(N, V, T)$	$G = U - TS + pV = -k_B T \ln \Delta$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

## Bilan / à retenir

- L'ensemble statistique adapté à l'étude d'un système dépend des paramètres extérieurs imposés
- Loi de distribution des microétats :
  - Maximisation de l'entropie sous contrainte (méthode des multiplicateurs de Lagrange)
  - Construction « générique » de la loi de distribution et de la fonction de partition :

$$Z = \sum_m \zeta_m \quad \mathcal{P}_m = \frac{\zeta_m}{Z} \quad \zeta_m = e^{\frac{X_m}{k_B T}}$$

- Relation entre potentiel thermodynamique et fonction de partition :

$$\Phi = -k_B T \ln Z$$

- Lien entre les ensembles statistiques :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_m e^{\frac{-\varepsilon_m + \mu N_m}{k_B T}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Q(N, V, T) = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

## Le programme de la suite

- Application de la thermodynamique statistique aux systèmes moléculaires dans l'approximation du fluide parfait
- Retour sur les différents ensembles statistiques – étude des fluctuations
- Formalisme classique de la thermodynamique statistique
- Etude analytique de la phase condensée : transitions de phase
- Approches numériques de la thermodynamique statistique numérique : introduction aux simulations moléculaires