

Partie 6

Thermodynamique statistique classique

- I. Fonction de partition canonique classique
- II. Applications

Objectifs

- Thermodynamique statistique appliquée à un système traité par la mécanique quantique : **résolution dans l'approximation du fluide parfait**

- Rôle important des forces intermoléculaires :
 - Interaction non covalente entre molécules
 - Phases condensées
 - **Interactions plutôt traitées en mécanique classique**

- Objectif du chapitre : adapter le formalisme de la thermodynamique statistique à une description classique d'un système

Partie 6

Thermodynamique statistique classique

- I. Fonction de partition canonique classique
- II. Applications

I-1) Description classique – espace des phases

- Description classique du microétat d'un système :

- Coordonnées : $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$
- Vitesses : $\vec{v} = \{\vec{v}_i\}$ ou Impulsions : $\vec{p} = \{\vec{p}_i\}$

- Mécanique Hamiltonienne :

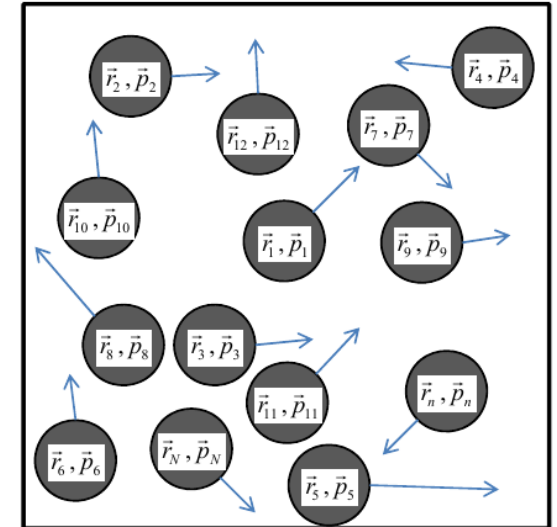
- Reformulation de la mécanique Newtonienne

- Coordonnées généralisées : $\vec{q} = \{q_i\}$

- Vitesses généralisées : $\dot{\vec{q}} = \{\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}\}$

- Impulsions : $\vec{p} = \left\{ p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right\}$ ← Lagrangien : $\mathcal{L}(\vec{q}, \dot{\vec{q}}) = \mathcal{K}(\vec{q}, \dot{\vec{q}}) - \mathcal{V}(\vec{q})$

- Hamiltonien classique (énergie) : $\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}) = \mathcal{K}(\vec{q}, \vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{q})$



I-1) Description classique – espace des phases

- Cas particulier des coordonnées cartésiennes :

- L'impulsion est égale à la quantité de mouvement : $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$
- Le hamiltonien cinétique ne dépend que des impulsions

$$\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}) = \mathcal{K}(\vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{q})$$

- Séparation des variables coordonnées/impulsions

- Espace des phases :

- Ensemble des coordonnées et impulsions possibles : $\{\vec{p}, \vec{q}\}$
- Microétat = un « point » (\vec{p}, \vec{q}) de l'espace des phases

I-2) Fonction de partition canonique classique

$$Q(N, V, T) = \sum_m \exp\left(-\frac{\epsilon_m}{k_B T}\right)$$

$$Q_{cl}(N, V, T) = A \iiint \prod_{i=1}^s dq_i dp_i \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right)$$

Constante pour adimensionner $Q_{cl}(N, V, T)$: $1/h^s$

I-2) Fonction de partition canonique classique

- Particules discernables :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

- Particules indiscernables : correction de Maxwell-Boltzmann

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

« Fonction de partition » classique en (N, V, E)

- Comment s'écrirait la « fonction de partition » classique pour l'ensemble micro-canonique (N, V, E) ?

$$\Omega_{cl}(N, V, E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \iiint \delta(\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = E) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

I-2) Fonction de partition canonique classique

- Expression :

Si indiscernables



$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}$$

- Pour le reste :
 - Tout est « pareil » qu'avec la fonction de partition quantique

I-3) Probabilité et densité de probabilité

$$Q(N, V, T) = \sum_m \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right)$$

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

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

$$\mathcal{P}(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} = \frac{\frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}{Q_{cl}(N, V, T)} = \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}{\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}$$

Densité de probabilité : probabilité « volumique »

I-4) Probabilité d'un macroétat

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



$$\mathcal{P}(x = X) = \iiint \mathcal{P}(\vec{q}, \vec{p}) \delta(x(\vec{q}, \vec{p}) = X) d\vec{q} d\vec{p}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(x = X) \\ = \frac{1}{Q_{cl}(N, V, T)} \iiint \frac{1}{h^s} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) \delta(x(\vec{q}, \vec{p}) = X) d\vec{q} d\vec{p} \end{aligned}$$

I-5) Moyenne d'ensemble

$$\bar{X} = \sum_i \mathcal{P}_m X_m$$



$$\bar{X} = \iiint X(\vec{q}, \vec{p}) \mathcal{P}(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p}$$

$$\bar{X} = \frac{\iiint X(\vec{q}, \vec{p}) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}{\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{q} d\vec{p}}$$

I-6) Coordonnées cartésiennes

- Séparation impulsions/coordonnées dans l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}) = \mathcal{K}(\vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\vec{r})$$

- N particules **indiscernables** :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}$$

- Factorisation de la fonction de partition :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \underbrace{\left(\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{K}(\vec{p})}{k_B T}\right) d\vec{p} \right)}_{\substack{\text{Partie cinétique } Q_{cin} \\ \text{Partie « idéale »}}} \underbrace{\left(\iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r})}{k_B T}\right) d\vec{r} \right)}_{\substack{\text{Intégrale} \\ \text{configurationnelle } Z_N}}$$

I-7) Changement de coordonnées

- Théorème de Liouville : l'élément de volume de l'espace des phases est invariant par changement de coordonnées :

$$d\tau = \prod_{i=1}^s dq_i dp_i = \prod_{i=1}^s dq'_i dp'_i$$

- Exemple des coordonnées sphériques/cartésiennes :

$$dx dy dz dp_x dp_y dp_z = dr d\theta d\varphi dp_r dp_\theta dp_\varphi$$

- Attention : ce n'est valable que pour l'espace des phases !

$$\prod_{i=1}^s dq_i \neq \prod_{i=1}^s dq'_i$$

$$dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

Partie 6

Thermodynamique statistique classique

- I. Fonction de partition canonique classique
- II. Applications

II-1) Fonction de partition moléculaire classique – Translation

- Hamiltonien classique de translation pour une particule :

$$\mathcal{h}_{tr}(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \mathcal{h}(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

- Fonction de partition de translation :

$$q_{tr}(V, T) = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T} - \frac{p_y^2}{2mk_B T} - \frac{p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z$$

$$\begin{array}{c} | \\ V \end{array} \qquad \qquad \qquad \begin{array}{c} | \\ \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp\right)^3 = (\sqrt{2\pi mk_B T})^3 \end{array}$$

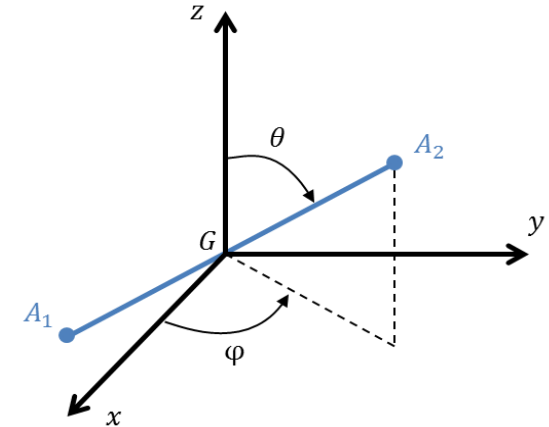
- On retrouve la fonction de partition quantique :

$$q_{tr}(V, T) = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

II-1) Fonction de partition moléculaire classique – Rotation diatomique

- 2 degrés de liberté de rotation θ et φ
- Hamiltonien de rotation :

$$\mathcal{h}_{rot} = \frac{1}{2I} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \theta} \right)$$



- Fonction de partition de rotation :

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{h^2} \int_{\theta=0}^{\pi} \left(d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} \left(d\varphi \int_{p_{\theta}=-\infty}^{\infty} \left(dp_{\theta} \int_{p_{\varphi}=-\infty}^{\infty} \exp \left(- \frac{1}{2Ik_B T} \left(p_{\theta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \theta} \right) \right) dp_{\varphi} \right) \right) \right)$$

- Attention à l'intégration : pas de séparation totale sur les coordonnées et sur les impulsions !

II-1) Fonction de partition moléculaire classique – Rotation diatomique

- Calcul de la fonction de partition :

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{h^2} \left(\int_{\theta=0}^{\pi} d\theta \int_{p_{\varphi}=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{\varphi}^2}{2I \sin^2 \theta k_B T}\right) dp_{\varphi} \right) \left(\int_{p_{\theta}=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_{\theta}^2}{2Ik_B T}\right) dp_{\theta} \right) \left(\int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \right)$$

$$\frac{\sin \theta \sqrt{2I\pi k_B T}}{\sqrt{2I\pi k_B T}} \quad \frac{\sqrt{2I\pi k_B T}}{\sqrt{2I\pi k_B T}} \quad 2\pi$$

$$2\sqrt{2I\pi k_B T}$$

$$q_{rot}(T) = \frac{2Ik_B T}{h^2}$$

- Remarques :

- On retrouve la fonction de partition quantique d'une diatomique hétéronucléaire
- L'intégration sur les impulsions a fait apparaître :
 - ✦ Un terme proportionnel à \sqrt{T} par impulsion
 - ✦ L'élément de volume « physique » $d\tau = \sin \theta d\theta d\varphi$

II-1) Fonction de partition moléculaire classique – Vibration diatomique

- Hamiltonien comportant une partie potentielle :

$$\mathcal{H}_{vib} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{kx^2}{2} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2 x^2}{2}$$

- Fonction de partition :

$$q_{vib}(T) = \frac{1}{h} \int_{p_x=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2\mu k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mu\omega^2 x^2}{2k_B T}\right) dx dp_x$$

$$q_{vib}(T) = \frac{1}{h} \times \sqrt{2\pi\mu k_B T} \times \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\mu\omega^2}} = \frac{2\pi k_B T}{h\omega} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

- Correspond à la limite haute température de la fonction de partition quantique :

$$q_{vib}^{quant}(T) = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{h\nu}$$

II-2) Equipartition de l'énergie

- Présence d'un terme quadratique dans l'hamiltonien *classique* :

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) = \underbrace{\mathcal{H}_1(p_1)}_{\alpha p_1^2} + \mathcal{H}'(q_1, \dots, q_s, p_2, \dots, p_s)$$

- Factorisation de la fonction de partition :

$$Q = Q_1 \times Q' = \underbrace{\left(\frac{1}{h^{1/2}} \int_{p_1=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha p_1^2}{k_B T}} dp_1 \right)}_{\sqrt{\frac{\pi k_B}{\alpha h}} \times \sqrt{T}} \left(\frac{1}{h^{s-1/2}} \iiint e^{-\frac{\mathcal{H}'(q_1, \dots, q_s, p_2, \dots, p_s)}{k_B T}} dp_2 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s \right)$$

Pour un système à l'équilibre thermodynamique à température T , chaque terme quadratique indépendant dans l'hamiltonien contribue pour $k_B T/2$ à l'énergie moyenne du système.

- Contribution à l'énergie interne :

$$U_1 = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q_1}{\partial T} \right) = \frac{k_B T}{2}$$

Valable dans le domaine classique, *i.e.* quand le degré de liberté est thermalisé

II-3) Energie cinétique et température

- Hamiltonien en coordonnées cartésiennes :

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{r}) = \mathcal{K}(\vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + \mathcal{V}(\vec{r})$$

- Energie cinétique moyenne :

$$\bar{\mathcal{K}} = \sum_{i=1}^N \frac{\overline{p_{ix}^2} + \overline{p_{iy}^2} + \overline{p_{iz}^2}}{2m}$$

- Théorème d'équipartition : 3 termes quadratiques par particule dans l'hamiltonien cinétique

$$\bar{\mathcal{K}} = \frac{3}{2} N k_B T$$

- Lien entre température et agitation thermique
- Formule utilisée en simulation moléculaire pour définir la température d'un système

II-4) Distribution canonique des vitesses

- Quelle est la loi de distribution des vitesses des particules ?
 - Pour des particules repérées en coordonnées cartésiennes
 - Probabilité d'observer une vitesse \vec{v} ?
 - Quelle est la vitesse moyenne d'une particule ?

II-4) Distribution canonique des vitesses

- Quelle est la loi de distribution des vitesses des particules ?

- Probabilité d'un microétat :

$$\mathcal{P}(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{p} d\vec{r} = \frac{\exp\left(-\frac{\sum_i p_i^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r})}{k_B T}\right) d\vec{p} d\vec{r}}{\iiint \exp\left(-\frac{\sum_i p_i^2}{2mk_B T}\right) \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r})}{k_B T}\right) d\vec{p} d\vec{r}}$$

- Probabilité d'observer une impulsion particulière \vec{p}_1 pour la particule 1 :
intégration sur les coordonnées et sur toutes les autres impulsions

$$\mathcal{P}(\vec{p}_1) d\vec{p}_1 = \frac{\exp\left(-\frac{p_1^2}{2mk_B T}\right) d\vec{p}_1 \times \iiint \exp\left(-\frac{\sum_{i \neq 1} p_i^2}{2mk_B T}\right) \prod_{i \neq 1} d\vec{p}_i \times \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r})}{k_B T}\right) d\vec{r}}{\int \exp\left(-\frac{p_1^2}{2mk_B T}\right) d\vec{p}_1 \times \iiint \exp\left(-\frac{\sum_{i \neq 1} p_i^2}{2mk_B T}\right) \prod_{i \neq 1} d\vec{p}_i \times \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(\vec{r})}{k_B T}\right) d\vec{r}}$$

$$\mathcal{P}(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{\exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z}{\iiint \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z}$$

Indépendant du potentiel ressenti par la particule, mais uniquement de la masse !

II-4) Distribution canonique des vitesses – vitesse selon un axe

- Probabilité d'une impulsion particulière p_x selon l'axe x ?
- Intégration sur p_y et p_z :

$$\mathcal{P}(p_x)dp_x = \frac{\exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x} = \sqrt{\frac{1}{2\pi mk_B T}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x$$

- Probabilité d'une vitesse v_x :
 - changement de variable $p_x \rightarrow v_x = p_x/m$
 - Conservation de la probabilité : $\mathcal{P}(p_x)dp_x = \mathcal{P}(v_x)dv_x$
 - $dp_x = mdv_x$

$$\mathcal{P}(v_x)dv_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times \sqrt{k_B T/m}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2k_B T/m}\right) dv_x$$

II-4) Distribution canonique des vitesses – vitesse selon un axe

- Distribution gaussienne des vitesses selon un axe :

$$\mathcal{P}(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times \sqrt{k_B T/m}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2k_B T/m}\right) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(v_x - \bar{v}_x)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$$\mathcal{G}(u) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(u - \bar{u})^2}{2\sigma^2}\right)$$

- Conséquences :

- Vecteur vitesse moyen nul : $\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$

- Norme du carré de la vitesse selon x : $\overline{v_x^2}$

$$\sigma^2 = \overline{(v_x - \bar{v}_x)^2} = \overline{v_x^2} - (\bar{v}_x)^2 = \overline{v_x^2} = k_B T/m$$

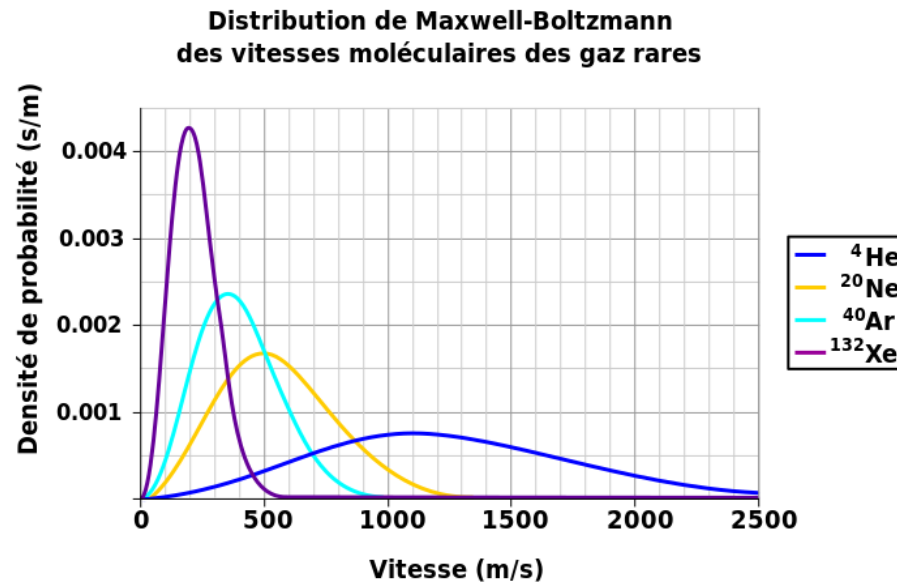
- Vitesse quadratique moyenne : $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2})}$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

II-4) Distribution canonique des vitesses – norme du vecteur vitesse

$$\mathcal{P}(v) = 4\pi \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^3 v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

Voir polycopié pour le développement mathématique



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MaxwellBoltzmann-fr.svg#/media/File:MaxwellBoltzmann-fr.svg>

Bilan / à retenir

- Description d'un système dans une approche classique
 - Utilisation du formalisme hamiltonien
 - Espace des phases : impulsions/coordonnées

- Fonction de partition canonique classique pour N particules (indiscernables) décrites par s degrés de liberté :

$$Q_{cl}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^s} \iiint \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}{k_B T}\right) \prod_{i=1}^s dq_i dp_i$$

- Coordonnées :
 - Cartésiennes : séparation des parties cinétiques et potentielles de l'hamiltonien
 - Changement de coordonnées :
 - ✦ Conservation de l'élément de volume de l'espace des phases
 - ✦ Conservation de la probabilité (et pas de la densité de probabilité)

- Fonctions de partition moléculaires : limite à haute température des expressions quantiques
- Equipartition de l'énergie
- Lien entre température et vitesse