

Cours 14 – Fonction de partition

La thermodynamique nous a permis d'effectuer des prédictions pour des systèmes macroscopiques, basées sur la conservation de l'énergie et l'augmentation de l'entropie. La mécanique statistique nous permet de calculer certains paramètres thermodynamiques à partir de l'information microscopique sur le système.

Postulats de base de la mécanique statistique:

- Tous les états accessibles à un système isolé à l'équilibre sont équiprobables.
 - o États accessibles: états pour lesquels l'énergie du système se situe entre E et $E + \Delta E$
- La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque associé au système est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de systèmes ergodiques.
 - o ergodiques: préparés de la même façon
 - o exemple: on s'attend à obtenir la même distribution si on lance une pièce de monnaie à toutes les secondes pendant une heure ou si on lance 3600 pièces.

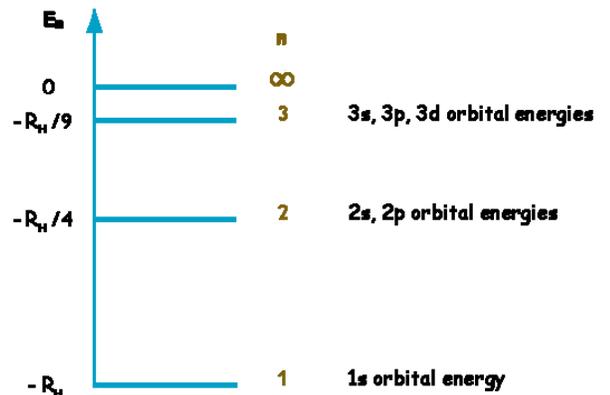
Survol

- ensemble micro-canonique
- ensemble canonique
 - o fonction de partition
- ensemble "grand" canonique

Ensemble micro-canonique

Soit un système isolé à l'équilibre:

- Soit $\Omega(E_i) = g_i$ le nombre d'états accessibles tels que $E < E_i < E + \Delta E$
- g_i correspond à la dégénérescence du système à l'énergie E_i
 - o exemple de dégénérescence: l'atome d'hydrogène
- l'entropie est simplement $S(E, V, N) = k \ln \Omega(E)$



Ensemble canonique

Soit un système A en contact avec un réservoir A'. Par définition d'un réservoir, $E \ll E'$. Le système A+A' est isolé, donc $E_0 = E + E'$ est constant. La probabilité que le système A se trouve dans l'état i d'énergie E_i dépend du nombre d'états accessibles à A' à cette énergie:

$$P_i = C \Omega'(E_0 - E_i) \Omega(E_i)$$

où C est tel que $\sum_i P_i = 1$.

Mais $\Omega(E_i) = g_i$, donc $P_i = C \Omega'(E_0 - E_i) g_i$. Puisque $E \ll E'$, on peut faire une expansion en série de $\ln \Omega(E)$ autour de E_0

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(E_0 - E_i) \approx \ln \Omega'(E_0) - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E_0}}_{1/kT' = 1/kT} E_i$$

donc $\Omega'(E') \approx \Omega'(E_0) e^{-E_i/kT}$

Pour simplifier, considérons $g_i = 1$, comme E_0 est constant, $\Omega'(E_0)$ l'est aussi, donc

$$P_i = K \Omega'(E_0) e^{-E_i/kT} = C e^{-E_i/kT}, \quad C^{-1} = \sum_i e^{-E_i/kT} \Rightarrow \sum_i P_i = 1$$

et ainsi
$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

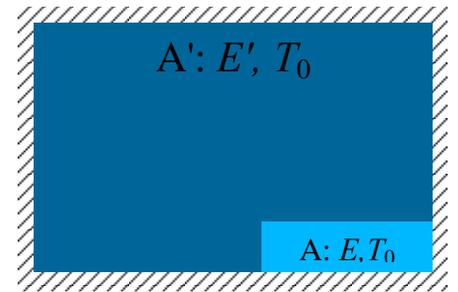
Le terme $e^{-E/kT}$ s'appelle le facteur de Boltzmann. Sa forme est une conséquence de notre définition de la température. Il implique un équilibre thermique avec un réservoir à température T .

On peut ainsi calculer la probabilité d'un état uniquement en connaissant l'énergie de cet état, ainsi que de tous les autres états dans la sommation. Pour plusieurs systèmes, cette dernière restriction n'est pas trop contraignante, car en général on connaît bien la liste des états d'énergie*. L'équation fonctionne à condition que le système soit en équilibre thermodynamique avec son environnement (réservoir).

exemples: spin, atome d'hydrogène, puits quantique, potentiel harmonique

On peut alors calculer la moyenne d'une variable quelconque selon la valeur que la variable prend à chaque énergie

$$\bar{y} = \frac{\sum_i y_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$



* e.g. quantique: états propres

exemple: paramagnétisme

- pour chaque état, $E_i = -gm\mu B$, avec $g = 2$ et
 - o $m = +1/2$ pour un spin parallèle
 - o $m = -1/2$ pour un spin antiparallèles
- donc

$$P_{\uparrow} = Ce^{-E_{\uparrow}/kT} = Ce^{\mu B/kT}, \quad P_{\downarrow} = Ce^{-E_{\downarrow}/kT} = Ce^{-\mu B/kT}$$

et le moment magnétique moyen pour chaque spin

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= \sum_i m_i \mu P_i = \mu P_{\uparrow} - \mu P_{\downarrow} = \mu C (e^{\mu B/kT} - e^{-\mu B/kT}) \\ &= \mu \frac{e^{\mu B/kT} - e^{-\mu B/kT}}{e^{\mu B/kT} + e^{-\mu B/kT}} = \mu \tanh(\mu B/kT)\end{aligned}$$

Ainsi, pour l'aimantation $M = N\bar{\mu} = N\mu \tanh(\mu B/kT)$

et $E = -MB = -N\mu B \tanh(\mu B/kT)$

Fonction de partition et moyenne de l'énergie

Nous avons donc vu comment calculer la probabilité qu'une seule particule, qu'on considère en équilibre avec un réservoir, soit dans un état d'énergie donné. Nous pouvons nous servir de la somme sur les probabilités pour calculer une moyenne, par exemple sur l'énergie.

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

On peut réduire l'expression précédente sous une forme beaucoup plus simple

$$\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z, \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

La moyenne devient donc

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Z est la fonction de partition. Elle est désignée par cette lettre à cause de son appellation allemande *Zustandsumme* qui signifie "somme sur les états".

{ notes manuscrites }

Quelques constatations supplémentaires...

- 1) À la limite de $T \rightarrow 0$, seuls les termes avec E_i les plus petits auront de l'importance dans la somme. La fonction de partition se réduira à $Z \rightarrow \Omega_0 e^{-\beta E_0}$ où E_0 est l'énergie du niveau fondamental et $\Omega_0 = g_0$ est la dégénérescence du niveau fondamental. Pour l'énergie moyenne,

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{\Omega_0 e^{-\beta E_0} E_0}{\Omega_0 e^{-\beta E_0}} = E_0$$

et pour l'entropie

$$\begin{aligned} S &= k(\ln Z + \beta \bar{E}) = k(\ln(\Omega_0 e^{-\beta E_0}) + \beta \bar{E}) \\ &= k(\ln \Omega_0 - \beta E_0) + \beta \bar{E} = k \ln \Omega_0 \end{aligned}$$

donc le système tend vers une valeur limite unique du nombre d'états : troisième principe de la thermodynamique

- 2) Soit A constitué de deux systèmes A_1 et A_2 qui interagissent faiblement, $E_{i,j}^{tot} = E_{1,i} + E_{2,j}$ selon l'état dans lequel se trouvent A_1 (état i) et A_2 (état j). Pour la fonction de partition

$$\begin{aligned} Z^{tot} &= \sum_{i,j} e^{-\beta E_{i,j}} = \sum_{i,j} e^{-\beta(E_{1,i} + E_{2,j})} = \sum_{i,j} e^{-\beta E_{1,i}} e^{-\beta E_{2,j}} \\ &= \left(\sum_i e^{-\beta E_{1,i}} \right) \left(\sum_j e^{-\beta E_{2,j}} \right) = ZZ' \end{aligned}$$

Ainsi, $\ln Z^{tot} = \ln Z + \ln Z'$. On peut aussi montrer de la même façon que $\bar{E}^{tot} = \bar{E} + \bar{E}'$ et $S^{tot} = S + S'$.

- 3) Potentiel chimique: {notes manuscrites}

Ensemble Grand canonique

On considère maintenant un système A capable également d'échanger des particules avec le réservoir A'. On a donc maintenant $E_0 = E + E'$, $E \ll E'$ et $N_0 = N + N'$, $N \ll N'$

Le nombre d'états accessibles à A' lorsque le système A est dans l'état i d'énergie E_i et de nombre de particule N_i est
$$\Omega_{tot}(E_0, N_0) = \underbrace{\Omega(E_i, N_i)}_{=g_i} \Omega'(E', N') = \Omega(E_i, N_i) e^{\ln \Omega'(E_0 - E_i, N_0 - N_i)}$$

Comme pour l'ensemble canonique, on fait une expansion en série du terme en exposant, cette fois autour de E_0 et N_0

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E', N') &= \ln \Omega'(E_0 - E_i, N_0 - N_i) \\ &\approx \ln \Omega'(E_0, N_0) - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)_{E_0}}_{1/kT'} E_i - \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'} \right)_{N_0}}_{-\mu'/kT'} N_i \\ \Rightarrow \Omega'(E', N') &\approx \Omega'(E_0, N_0) e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} \end{aligned}$$

Cette fois, le terme $e^{-\beta(E - \mu N)}$ s'appelle facteur de Gibbs, et la grande fonction de partition sera $Z = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$

À retenir

- ce qu'on entend par ensemble canonique
- l'outil mathématique qu'est la fonction de partition
- la définition des paramètres en fonction de celle-ci

