

# Physique statistique

de thermodynamique d'un système ont caractérisées par des grandeurs thermo <sup>macro</sup> (U, S, F). Les grandeurs mesurables, découlent des propriétés <sup>micro</sup> des entités. La physique statistique permet de faire le lien entre grandeurs <sup>macro</sup> et <sup>micro</sup> de presque tous les temps, le nombre d'entités composant un système est de l'ordre de grandeur des nombre d'Avogadro. Le principe de la physique statistique est d'utiliser une approche probabiliste pour caractériser les propriétés des micro-entités. Les grandeurs sont décrites par des probabilités de distribution.

## Ensemble canonique

d'ensemble canonique correspond à un système pour lequel les variables T, V, N sont fixées. La seule variable thermodynamique est l'énergie libre F. Pour l'ensemble canonique, la probabilité de trouver un système dans un état quantique a d'énergie  $E_a$  est:  
 $P_{T,V,N}(E_a) \propto \exp(-\beta E_a)$  avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Par définition, la somme des probabilités doit être égale à 1 :

$$\sum_{\{E_i\}} P_{T,V,N}(E_i) = \sum_{\{E_i\}} g(E_i) P_{T,V,N}(E_i) = 1$$

↙ dégénérescence associée à  $E_a$ .

Cette condition fait apparaître une nouvelle grandeur :

$$Z = \sum_{\{E_i\}} \exp(-\beta E_i) = \sum_{\{E_i\}} g(E_i) \exp(-\beta E_i)$$

→ compétition entre facteur de Boltzmann et la dégénérescence. de premier fait tendre Z vers 0.

Z est la fonction de partition. Toutes les énergies sont référencées par rapport à l'état fondamental du système.

⚠ Cette grandeur ne dépend pas des états possibles du système car elle résulte de la somme de tous ces états. Elle dépend de T.

l'énergie moyenne du système est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\{E_i\}} E_i \exp(-\beta E_i) = \frac{1}{Z} \sum_{\{E_i\}} - \frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_i) \\ &= - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_{\{E_i\}} \exp(-\beta E_i) \right) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \end{aligned}$$

Ici, l'énergie moyenne est la somme des énergies cinétiques et potentielle microscopiques du système. l'énergie moyenne peut donc être assimilée à l'énergie interne U.  $\langle E \rangle = U$ . La relation de Gibbs-Helmholtz permet de remonter à F.

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

$$\text{Or : } \frac{\partial}{\partial T} \left( - \frac{k_B T \ln Z}{T} \right) = - \frac{U}{T^2}$$

$$\text{d'où : } F(T, V, N) = -k_B T \ln Z + T P(V, N) \quad \leftarrow 0 \text{ en fait}$$

d'accès à  $F(T, V, N)$  amène l'accès à toutes les grandeurs thermodynamiques puisqu'elle est exprimée dans ses variables canoniques.

$$S = \frac{E - F}{T} = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

→ les fonctions de partition sont des objets qui contiennent l'ensemble des propriétés à l'équilibre d'un système.

Problème :

La connaissance des niveaux énergétiques d'un système est hors de portée. On peut en réalité soit certaines approximations simplifier la fonction de partition. En supposant que l'énergie peut s'écrire sous la forme :

$$E = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{électronique}} + E_{\text{nucléaire}}$$

→ l'expression des niveaux énergétiques associés à chaque type de degré de liberté sont indépendants. Z peut alors s'écrire :

$$Z = Z_{\text{translation}} \times Z_{\text{rotation}} \times Z_{\text{vibration}} \times Z_{\text{électronique}} \times Z_{\text{nucléaire}}$$

Degré de liberté	Ecart énergétique	Fonction de partition
translation	$1 \text{ cm}^{-1}$	$Z \gg 1$
rotation	$10 \text{ cm}^{-1}$	$Z \gg 1$
vibration	$1000 \text{ cm}^{-1}$	$Z \approx 1$
électronique	$1 \text{ eV}$	$Z = 1$
nucléaire	$1 \text{ MeV}$	$Z = 1$

$k_B T \approx 210 \text{ cm}^{-1}$  à  $300 \text{ K}$ .

⚠ de température n'est pas suffisante pour peupler les états excités nucléaires.  
 ⇒ uniquement le fondamental est peuplé  
 → la sommation s'écrit au terme 1.  
 Peril pour les niveaux électroniques.

Fonctions de partition usuelles :

1. Fonction de partition de vibration

Pour un oscillateur harmonique :  $E_{\text{vibr}} = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right)$

la fonction de partition associée s'écrit donc :

$$Z_{\text{vibr}} = \sum_n \exp(-\beta E_{\text{vibr}}) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

2. Fonction de partition de translation

Pour une particule dans une boîte de dimension  $a \times b \times c$  :  $E_{\text{trans}} = \frac{h^2}{8m} \left( \left(\frac{n_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{c}\right)^2 \right)$

$$Z_{\text{trans}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp(-\beta E_{\text{trans}}) \approx \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} abc \quad (n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^3)$$

3. Fonction de partition de rotation

Pour une molécule diatomique hétéronucléaire :  $E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$

Avec J un nombre entier et  $I = \mu r_{00}^2$  le moment d'inertie associé. la dégénérescence est  $2J+1$ .

$$Z_{\text{rot}} = \sum_0^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta E_{\text{rot}}) \approx \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} = \frac{k_B T}{\beta}$$

Ensembles thermodynamiques

Ensemble	Variables f.ées	Fonction de partition	Fonction d'état relative
micro-canonique	$N, V, E$		U
canonique	$N, V, T$	Z	F
grand-canonique	$\mu, V, T$	$\Theta$	G

⚠ A la formule thermo. il y a  $\beta$  qui varie entre les ensembles.  
 $- N \rightarrow \mu$   
 $- V \rightarrow \mu$   
 $- T \rightarrow \text{constante}$   
 Pour la démo de la formule de l'état de transition on travaille dans l'ensemble canonique au lieu de grand canonique pour simplifier →  $\beta$  qui varie

## Lien entre physique statistique et équilibre chimique

Soit une réaction chimique symbolisée par:  $\sum_i \nu_i A_i = 0$

Pour un ensemble de  $N$  particules indépendantes, les énergies moléculaires s'additionnent et les fonctions de partition par molécule se multiplient donc pour obtenir la fonction de partition globale.

$$Z^0 = \sum_{\{a\}} \exp\left(-\sum_{i=1}^N \beta E_{i,a}\right) = \prod_{i=1}^N z_i$$

-  $E_{i,a}$ : énergie de la particule  $i$  dans l'état  $a$   
-  $z_i$ : fonction de partition de la particule  $i$ .

Si toutes les particules sont identiques, alors  $Z^0 = z^N$ . Cependant, cette expression introduit un double comptage: des états pour lesquels  $i$  et  $j$  sont échangés sont considérés comme différents alors que les particules sont indiscernables.

$$Z = \frac{Z^0}{N!} = \frac{z^N}{N!}$$

Formule de Stirling:  $\ln N! = N \ln N - N$

d'énergie libre est alors égale à:  $F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left(\frac{z^N}{N!}\right) = -N k_B T \ln z + k_B T \ln N!$

Ce qui permet d'en déduire l'expression du potentiel chimique:

$$= -N k_B T \ln z + k_B T \ln N! - N k_B T$$

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

Cela permet de remonter à l'activité:  $a_i = \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)$

À l'équilibre chimique:

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \mu_i &= 0 \\ \Leftrightarrow -k_B T \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{z_i}{N_i}\right) &= 0 \\ \Leftrightarrow \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{z_i}{N_i}\right) &= 0 \\ \Leftrightarrow \prod_i \left(\frac{z_i}{N_i}\right)^{\nu_i} &= 1 \\ \Leftrightarrow \prod_i z_i^{\nu_i} &= \prod_i N_i^{\nu_i} \end{aligned}$$

La constante d'équilibre sur l'échelle des pressions peut s'écrire:

$$K_p^0 = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^0}\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{N_i k_B T}{p^0 V}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{k_B T}{p^0 V}\right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i z_i^{\nu_i}$$

← Lien entre constante d'équilibre et fonction de partition.

 Problème dans la référence énergétique. On note  $z^0$  la fonction de partition calculée avec le fondamental de chaque molécule pris comme référence.

$$K_p^0 = \left(\frac{k_B T}{p^0 V}\right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i (z_i^0)^{\nu_i} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{k_B T}\right)$$

← différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des différents espèces chimiques.

$$\Delta E_0 = \Delta_r U^0(0K)$$