

Chapitre 2

Etude d'un système à l'équilibre

2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'introduire une technique permettant de calculer les probabilités qu'un système physique soit dans un état donné du système. Cela étant fait, nous verrons comment extraire des informations sur les valeurs moyennes et les fluctuations des grandeurs du système. Nous verrons en particulier qu'il apparaît une grandeur qui joue un rôle essentiel : la fonction de partition du système. La méthode générale sera illustrée dans le cas du gaz parfait. Nous discuterons ensuite le lien entre le formalisme de la physique statistique et la thermodynamique classique ce qui nous permettra de réinterpréter les notions de travail et de chaleur.

2.2 Loi de probabilité pour un système isolé

Afin de déterminer la loi de probabilité que le système soit dans un état donné, on utilise le fait que l'entropie S doit être maximale. En supposant que les valeurs de la probabilité P_r que le système physique soit dans un état r sont des variables indépendantes, cette condition se traduirait par :

$$\frac{\partial S}{\partial P_r} = 0. \quad (2.1)$$

Or il se trouve que les probabilités P_r ne sont pas indépendantes puisque l'on a la relation

$$\sum_r P_r = 1. \quad (2.2)$$

On est donc confronté au problème de la recherche des valeurs de P_r qui rendent maximale l'entropie en prenant en compte la contrainte $\sum_r P_r = 1$. Le problème qui consiste à rechercher un extremum en prenant en compte des contraintes du type $f(P_1, \dots, P_r, \dots) = 0$ peut se traiter à l'aide de la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

2.2.1 Méthode des multiplicateurs de Lagrange

La technique consiste à chercher à remplacer la fonction $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ dont on cherche l'extremum en présence des contraintes $g(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$, $h(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$ par la quantité

$$f(x_1, x_2, \dots, x_N) + \lambda_1 g(x_1, x_2, \dots, x_N) + \lambda_2 h(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.3)$$

où l'on a introduit autant de paramètres supplémentaires notés λ_i qu'il y a de contraintes. Ces paramètres sont appelés multiplicateurs de Lagrange. Cela fait, on cherche à rendre maximale cette quantité en considérant que les variables x_i sont indépendantes. Le résultat obtenu dépend des multiplicateurs de Lagrange. Leur valeur est fixée par l'application des contraintes.

2.2.2 Exemple : système isolé

On peut à titre d'exemple appliquer cette méthode au cas des systèmes isolés. Il faut donc rechercher le maximum de l'entropie en présence de la contrainte $\sum_r P_r = 1$. On introduit donc la quantité

$$-k_B \sum_r P_r \ln P_r + \lambda \left(\sum_r P_r - 1 \right). \quad (2.4)$$

En dérivant par rapport à P_{r_0} , on obtient aisément

$$-k_B \ln P_{r_0} - k + \lambda = 0. \quad (2.5)$$

Ceci entraîne que P_{r_0} dépend de λ mais ne dépend pas de r . La probabilité est donc la même pour tous les états. En ajoutant la contrainte $\sum_r P_r = 1$, on obtient le résultat $P_r = 1/\Omega$ où Ω est le nombre total d'états accessibles au système. Notons au passage que la valeur du multiplicateur de Lagrange λ est fixée par la contrainte.

2.3 Système en contact avec un thermostat : ensemble canonique

Dans ce paragraphe, nous allons considérer les systèmes qui sont en contact avec un thermostat avec lequel ils peuvent échanger de la chaleur. Pour ces systèmes, l'énergie peut fluctuer autour d'une valeur moyenne. Cependant, si l'énergie n'est pas fixée, la valeur moyenne de l'énergie est fixée. Cela impose une contrainte supplémentaire sur la loi de probabilité.

2.3.1 Loi de probabilité

Afin de déterminer la loi de probabilité, nous allons chercher à rendre maximale l'entropie en prenant en compte les contraintes suivantes :

$$\sum_r P_r = 1 \quad (2.6)$$

$$\sum_r P_r E_r = \bar{E} \quad (2.7)$$

On dérive alors par rapport à P_{r_0} la quantité

$$-k_B \sum_r P_r \ln P_r + \lambda_1 \left(\sum_r P_r - 1 \right) + \lambda_2 \left(\sum_r P_r E_r - \bar{E} \right). \quad (2.8)$$

On obtient ainsi

$$-k_B \ln P_{r_0} - k + \lambda_1 + \lambda_2 E_{r_0} = 0 \quad (2.9)$$

2.3. SYSTÈME EN CONTACT AVEC UN THERMOSTAT : ENSEMBLE CANONIQUE 17

Il apparaît que la probabilité P_{r_0} dépend de l'énergie E_{r_0} et peut se mettre sous la forme :

$$P_{r_0} = \frac{\exp(-\beta E_{r_0})}{Z} \quad (2.10)$$

Dans l'expression ci-dessus, nous avons introduit un paramètre β appelé température statistique. Nous avons également introduit un facteur de normalisation noté Z et appelé fonction de partition. Par définition, il est donné par :

$$Z = \sum_r \exp(-\beta E_r) \quad (2.11)$$

Nous avons donc pu déduire du principe d'entropie maximale une forme explicite de la loi de probabilité qu'un système physique soit dans un état donné. Nous allons montrer comment mettre en oeuvre cette information.

2.3.2 Energie moyenne

La première application consiste à effectuer le calcul de l'énergie moyenne du système. Par définition, l'énergie moyenne est donnée par :

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r = \sum_r E_r \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z}. \quad (2.12)$$

En notant que le numérateur est la dérivée de la fonction de partition :

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_r E_r \exp(-\beta E_r), \quad (2.13)$$

On peut écrire l'énergie moyenne sous la forme

$$\boxed{\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}. \quad (2.14)$$

On voit apparaître ici un rôle important de la fonction de partition Z . On peut déduire des quantités physiques du système par dérivation de Z . La fonction de partition joue donc le rôle d'un potentiel. On retrouvera cette propriété à de nombreuses reprises dans ce qui suit.

2.3.3 Fluctuations de l'énergie

La connaissance de la loi de probabilité nous a permis de calculer la valeur moyenne de l'énergie. Cela étant, la connaissance de la loi de probabilité contient beaucoup plus d'informations. Il est aisé de calculer les fluctuations de l'énergie autour de la valeur moyenne. Notons que la thermodynamique classique est un cadre théorique qui ne permet de donner que les valeurs moyennes des grandeurs du système à l'équilibre. Il s'agit là de l'un des avantages de la physique statistique. Pour caractériser les fluctuations, nous allons calculer la moyenne quadratique de l'écart à l'équilibre :

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2. \quad (2.15)$$

$$\overline{E^2} = \sum_r E_r^2 \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (2.16)$$

$$\overline{E}^2 = \left(\sum_r E_r \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \right)^2 = \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \quad (2.17)$$

On en déduit :

$$\boxed{(\overline{E - \overline{E}})^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}} \quad (2.18)$$

2.3.4 Calcul de l'entropie. Identification de la température statistique

Le calcul de l'entropie est immédiat. Il suffit d'insérer l'expression de la probabilité dans la formule de l'entropie statistique.

$$S = -k - B \sum_r P_r \ln P_r = -k_B \sum_r P_r [-\beta E_r - \ln Z] = -k_B \ln Z + k_B \beta \overline{E} \quad (2.19)$$

A partir de cette expression de l'entropie on peut calculer la dérivée partielle de l'entropie par rapport à l'énergie moyenne du système. On note tout d'abord que $\ln Z$ est une fonction explicite de la température statistique β mais ne dépend pas de l'énergie moyenne \overline{E} . On obtient alors :

$$\frac{\partial S}{\partial \overline{E}} = k_B \beta. \quad (2.20)$$

Par identification avec la thermodynamique statistique, on obtient :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.21)$$

Cette forme montre que l'énergie libre s'exprime en fonction de la fonction de partition :

$$F = \overline{E} - TS = -k_B T \ln Z \quad (2.22)$$

2.3.5 Calcul de la capacité calorifique volumique c_v . Lien entre fluctuations et réponse linéaire.

Le but de cette section est de calculer la capacité calorifique d'un système définie par $c_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T}$. Nous allons voir que cette grandeur est reliée aux fluctuations de l'énergie. C'est un exemple d'une relation générale qui existe entre la réponse linéaire d'un système (au sens où pour un faible accroissement de la température ΔT correspond un accroissement d'énergie linéaire en ΔT) et les fluctuations d'un système. Partant de la définition, nous avons :

$$c_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\overline{(E - \overline{E})^2}}{k_B T^2}. \quad (2.23)$$

Il apparaît ainsi que la capacité calorifique est proportionnelle aux fluctuations d'énergie du système.

2.4 Exemple : le gaz parfait

Nous considérons dans ce paragraphe un système particulièrement simple : un gaz parfait contenant N atomes dans un volume V en contact avec un thermostat de température statistique β . Notre objectif est d'étudier ce système à l'aide des outils de la physique statistique qui viennent d'être introduits. La première étape est de se doter d'un modèle physique du système étudié.

2.4.1 Caractérisation des états

Il faut avant tout caractériser ce qu'est un état. Pour les degrés de liberté de translation, l'approximation classique est valable lorsque l'on se situe à température ambiante. Il suffit donc de connaître la position et l'impulsion de tous les atomes. De plus, l'énergie est seulement l'énergie cinétique. Les seules hypothèses que nous faisons sont : i) pas d'interaction entre les atomes, ii) pas d'énergie interne des atomes (on ignore les excitations électroniques ou nucléaires). De ce fait, *l'énergie du système est la somme des énergies cinétiques des atomes. C'est l'approximation des particules indépendantes*. Soulignons que les hypothèses du gaz parfait sont exactement celles que nous venons de faire : la seule forme d'énergie est l'énergie cinétique de translation (une molécule aurait de l'énergie de rotation et de vibration) ; les atomes n'interagissent pas entre eux ce qui est vrai à la limite des gaz très dilués. Nous avons clairement identifié les états et l'énergie de chaque état du système, nous sommes donc en mesure de calculer la fonction de partition du système.

2.4.2 Calcul de la fonction de partition

Par définition, nous avons :

$$Z = \sum_r \exp[-\beta E_r] \quad (2.24)$$

où $E_r = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m}$. Puisque l'approximation classique est valable, on peut remplacer la somme sur les états par une intégrale dans l'espace des phases.

$$Z = \prod_{n=1}^N \int \frac{dx_n dy_n dz_n dp_{x,n} dp_{y,n} dp_{z,n}}{h^3} \exp[-\beta \frac{p_n^2}{2m}] = \zeta^N. \quad (2.25)$$

où

$$\zeta = V \int \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} e^{-\beta p^2/2m} \quad (2.26)$$

Notons que c'est le fait que l'énergie soit la somme des énergies des particules individuelles (i.e. l'hypothèse de particules indépendantes) qui rend possible la factorisation. On voit que le problème se ramène au calcul d'une fonction de partition ζ correspondant à un problème à une seule particule. En utilisant le résultat $\int_0^\infty t^2 \exp(-at^2) dt = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$, on obtient

$$\zeta = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad (2.27)$$

puis

$$Z = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \quad (2.28)$$

On a introduit la fonction de partition atomique ζ calculée en sommant sur les états d'un atome unique au lieu de sommer sur les états du système complet. Dans ce calcul, nous n'avons pas tenu compte de l'indiscernabilité des particules. On montre que le résultat obtenu lorsque l'on prend cela en compte correctement est :

$$\boxed{Z = \frac{\zeta^N}{N!}} \quad (2.29)$$

2.4.3 Calcul des grandeurs thermodynamiques

Nous allons montrer que l'on peut déduire énormément d'informations sur le système une fois que la fonction de partition canonique est connue. Nous pouvons par exemple obtenir l'énergie moyenne du gaz parfait :

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta}. \quad (2.30)$$

Nous pouvons maintenant calculer l'écart quadratique moyen de l'énergie. Il est donné par l'équation 2.18.

$$\overline{E^2 - \bar{E}^2} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{3N}{2\beta^2}. \quad (2.31)$$

Les fluctuations relatives sont donc données par l'expression :

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.32)$$

Pour un système contenant une mole d'atomes, on voit que les fluctuations relatives d'énergie sont négligeables puisqu'elles sont de l'ordre de grandeur de 10^{-12} . Une fois la fonction de partition connue, nous avons pu obtenir l'énergie interne et sa fluctuation. On pourrait poursuivre et retrouver la chaleur massique, l'entropie, etc. On voit ainsi que la fonction de partition apparaît comme une véritable fonction potentielle en ce sens que toutes les propriétés du système peuvent s'en déduire par dérivation.

2.5 Interprétation microscopique de la chaleur et du travail

Nous avons développé une technique de calcul qui nous permet de retrouver l'expression de l'énergie moyenne d'un système en fonction des probabilités d'occupation et de l'énergie des états microscopiques du système. On peut alors chercher à relier cette formulation à la formulation traditionnelle de la thermodynamique classique.

2.5.1 Travail et chaleur en thermodynamique classique

Considérons plus précisément la variation d'énergie du système. Dans le cadre de la thermodynamique classique, elle s'écrit sous la forme :

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (2.33)$$

où δW représente le travail élémentaire fourni au système et δQ représente la chaleur fournie au système. U représente l'énergie interne du système. Il s'agit de la même quantité que \bar{E} . Nous la noterons U quand nous nous placerons dans le cadre de la thermodynamique

classique, \overline{E} quand nous serons dans le cadre de la physique statistique. Il est important de rappeler la forme générale que prend le travail fourni à un système. Il s'écrit toujours sous la forme du produit $\delta W = X dx$ où X est une force généralisée et x la variation de la quantité conjuguée. Cela résulte de la définition même du travail en mécanique qui est le produit d'une force par un déplacement élémentaire $\delta W = F dx$. Prenons quelques exemples : le travail effectué par des forces de pression qui s'écrit $-pdV$, le travail effectué par des forces de tension superficielle $A dS$ où A est la tension superficielle et dS la variation de surface, le travail effectué par la tension d'un élastique $T dl$ où dl est l'allongement, le travail effectué par un générateur électrique $V dq$ où dq est la variation de charge du système, le travail effectué par une variation de polarisation $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$ où \mathbf{P} est la polarisation du matériau et \mathbf{E} le champ électrique, le travail effectué par un champ magnétique : $\mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}$. De tous ces exemples, il faut retenir que **le travail se met toujours sous la forme du produit d'une force généralisée par une variation élémentaire de la quantité conjuguée**. On verra que cela permet d'obtenir les forces généralisées par dérivation partielle.

En thermodynamique classique, on montre que la chaleur échangée dans un processus réversible se met sous la forme $\delta Q = T dS$. L'entropie joue alors le rôle de la quantité échangée tandis que la température joue le rôle de la force généralisée.

2.5.2 Travail et Chaleur en physique statistique

Variation de l'énergie interne

Nous revenons maintenant à la description statistique du système. À partir de l'équation 2.12, il est facile d'écrire la variation d'énergie sous la forme :

$$\boxed{d\overline{E} = \sum_r dP_r E_r + P_r dE_r.} \quad (2.34)$$

Il se pose alors la question de savoir si l'on peut identifier cette relation avec l'expression classique de la thermodynamique donnée par l'équation 2.33. Cela est possible pour certains cas particuliers. Afin d'essayer d'interpréter ces termes, nous commençons par calculer la variation d'entropie que l'on sait relier à la chaleur échangée dans une transformation réversible sans travail.

Variation d'entropie

La variation d'entropie est donnée par :

$$dS = -k_B \sum_r d[P_r \ln(P_r)]. \quad (2.35)$$

En notant que la somme des probabilités vaut 1, on montre que $\sum_r dP_r = 0$. On obtient alors :

$$dS = -k_B \sum_r \ln(P_r) dP_r \quad (2.36)$$

En insérant l'expression de la probabilité canonique $P_r = \exp(-\beta E_r)/Z$, on obtient

$$dS = k_B \sum_r \beta E_r dP_r. \quad (2.37)$$

Nous considérons maintenant le cas d'une transformation réversible sans travail. Il est alors possible d'écrire $TdS = \delta Q$. Dans ce cas, on peut identifier le terme $\sum_r E_r dP_r$:

$$\delta Q = TdS = \sum_r E_r dP_r. \quad (2.38)$$

Il apparait ainsi que fournir de l'énergie à un système en lui fournissant de la chaleur revient à conserver les niveaux d'énergie du système mais à modifier les probabilités d'occupation. Comme la probabilité d'occupation est une loi exponentielle qui ne dépend que de la température, faire varier les probabilités revient à modifier la température.

Travail

Considérons maintenant un système pour lequel les probabilités d'occupation des états ne changent pas ($dP_r = 0$) de sorte que l'entropie est fixe. Ici, nous cherchons à comprendre ce qu'est le travail. Dans le cas d'un gaz, nous savons qu'il est donné par l'expression $-PdV$ en thermodynamique classique. Examinons cette question avec le point de vue microscopique. Pour fixer les idées, considérons le cas d'une enceinte parallélépipédique de côtés L_x, L_y, L_z , contenant des atomes. Si l'on fait varier la longueur L_x à l'aide d'un piston par exemple, les niveaux d'énergie des particules dans un puits de potentiel varient. On va donc modifier les niveaux d'énergie E_r du système. Lorsque la variation est très lente, les atomes peuvent rester dans le même état quantique de sorte que la loi de probabilité P_r n'est pas modifiée. Dans le cas d'une telle transformation, on peut identifier le travail effectué par l'opérateur qui modifie les paramètres extérieurs à la variation d'énergie du système :

$$\delta W = \sum_r P_r dE_r. \quad (2.39)$$

On voit ainsi que fournir de l'énergie au système en lui fournissant du travail revient à modifier les niveaux d'énergie E_r du système sans changer les populations P_r .

Transformation quasistatique, réversible et irréversible

Finissons par une remarque sur la comparaison entre les formes différentielles de l'énergie. Nous avons pu identifier les échanges de chaleur et le travail fourni avec les termes $\sum E_r dP_r$ et $\sum P_r dE_r$ dans des cas particuliers : travail fourni dans une transformation isentropique ou chaleur fournie sans travail.

Dans le cas général, le milieu extérieur (le réservoir) peut fournir du travail à un système en appliquant une force généralisée différente de celle du système. Par exemple, si la pression du réservoir P_R n'est pas égale à la pression P du système, le travail fourni $-P_R dV$ n'est pas égal au travail reçu par le système $-PdV$. La différence entre le travail fourni par l'extérieur δW_{op} et le travail reçu par le système δW_r servira à chauffer le système, c'est-à-dire à modifier les probabilités des états du système. On dit qu'une partie du travail fourni est dégradé en chaleur. On a alors une transformation qui n'est pas réversible.

En thermodynamique classique, cette situation est décrite de la façon suivante. Le premier principe qui exprime la conservation de l'énergie donne :

$$dU = \delta Q + \delta W_{op} = \delta Q + \delta W_r + (\delta W_{op} - \delta W_r). \quad (2.40)$$

L'identité thermodynamique donne :

$$dU = TdS + \delta W_r. \quad (2.41)$$

On en déduit :

$$TdS = dU - \delta W_r = \delta Q + (\delta W_{op} - \delta W_r) = \delta Q + TdS_{irrev}. \quad (2.42)$$

Il apparait ainsi que la création d'entropie dS_{irrev} décrivant les processus irréversibles est associée à la différence entre le travail fourni et le travail reçu. Cet écart est dû au fait que le système n'est pas en équilibre avec le milieu extérieur fournissant du travail.

Une transformation quasistatique est une transformation pour laquelle le système passe d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre. En pratique, cela revient à dire que l'on peut définir la pression, la température, etc. Ceci est possible si le système évolue sur des échelles de temps longues devant les échelles de temps nécessaires pour assurer l'équilibre au sein du système. Une transformation quasistatique réversible est une transformation pour laquelle le système est en équilibre avec le milieu extérieur au cours de la transformation, c'est-à-dire que les variables intensives du système et du réservoir sont égales lors de l'échange de grandeurs extensives. Bien évidemment, pour qu'une transformation soit possible, une égalité rigoureuse n'est pas possible. Il faut qu'il y ait un écart de température pour qu'il puisse y avoir un flux de chaleur, il faut qu'il y ait un écart de pression pour qu'un piston bouge, il faut qu'il y ait un écart de potentiel électrique pour que le courant ne soit pas nul, etc. La transformation réversible est donc une idéalisation d'une transformation irréversible lorsque les écarts tendent vers zéro.

Revenons maintenant à l'identité obtenue en physique statistique. En partant des équations (2.34) et (2.37), on obtient :

$$d\bar{E} = TdS + \sum_r E_r dP_r. \quad (2.43)$$

Le second terme est donc égal au travail reçu. C'est identique au travail fourni pour une transformation réversible. En résumé,

$$\begin{aligned} \sum_r E_r dP_r &= TdS \\ \sum_r P_r dE_r &= \delta W_{rev}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

2.5.3 Travail et force généralisée. Equation d'état.

Nous allons montrer qu'il est possible de calculer des forces généralisées à partir de la fonction de partition. La démarche consiste à comparer deux expressions différentes du travail fourni à un système. D'une part, comme on l'a discuté plus haut, le travail fourni peut se mettre sous la forme du produit d'une force généralisée x et d'une variation de la quantité conjuguée dX , $\delta W = x dX$.

Nous avons vu que pour une transformation quasi-statique, les probabilités des états ne changent pas de sorte que l'on a :

$$d\bar{E} = \sum_r P_r dE_r = \delta W. \quad (2.45)$$

De cette égalité, on peut tirer l'expression explicite des forces généralisées x caractérisant le système telles que pression, tension superficielle, tension électrique, etc. En effet, le travail se met toujours sous la forme $x dX$. La variation dX entraîne une variation des niveaux

d'énergie $dE_r = \partial E_r / \partial X dX$. On peut donc écrire :

$$\delta W = x dX \quad (2.46)$$

$$= \sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial X} dX \quad (2.47)$$

$$= \sum_r \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z} \frac{\partial E_r}{\partial X} dX \quad (2.48)$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial X} dX \quad (2.49)$$

On en tire finalement :

$$x = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial X} \quad (2.50)$$

Cette expression relie la force généralisée à sa variable conjuguée. La fonction de partition est ici une fonction explicite de la variable conjuguée X . La relation obtenue est donc une équation d'état du système reliant les deux variables conjuguées x et X .

2.5.4 Application au gaz parfait

Nous allons illustrer les développements qui précèdent dans le cas du gaz parfait. Le travail reçu est de la forme $-PdV$. La force généralisée est $-P$, la quantité extensive échangée est le volume. Supposons que la variation de volume soit de la forme $dV = SdL_x$ où S est la section de l'enceinte $S = L_y L_z$. On sait que les niveaux d'énergie d'une particule dans une boîte de côtés L_x, L_y, L_z , dépendent des valeurs des côtés :

$$E_{k,l,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\frac{k^2}{L_x^2} + \frac{l^2}{L_y^2} + \frac{m^2}{L_z^2} \right]. \quad (2.51)$$

Il est clair sur cet exemple que si l'on fait varier la taille de la boîte, on fait varier l'énergie de chaque état. Une transformation adiabatique consiste à maintenir les particules dans les mêmes états (les mêmes nombres quantiques (k, l, m)) tout en faisant varier l'énergie de chacun de ces états. C'est cela qui constitue une transformation réversible. La variation d'énergie associée est alors seulement due au travail. On peut alors écrire dans le cas du gaz :

$$d\bar{E} = \sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial L_x} dL_x = \sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial V} dV. \quad (2.52)$$

On reconnaît dans cette somme l'expression de la dérivée de $\ln Z$:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{Z} \frac{\partial \sum_r \exp(-\beta E_r)}{\partial V} = -\beta \sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial V} \quad (2.53)$$

En identifiant ce résultat avec l'expression classique du travail $-PdV$ on obtient :

$$P = -\beta \sum_r P_r \frac{\partial E_r}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (2.54)$$

Seule la dépendance en V de $\ln Z$ est importante ici puisque l'on dérive par rapport à V . On trouve immédiatement que $\ln Z = N \ln V + \text{constante}$. Il s'ensuit :

$$P = \frac{N}{\beta V} \quad (2.55)$$

Cette relation nous permet ici aussi d'identifier la température statistique avec la température de la thermodynamique classique :

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}. \quad (2.56)$$