

Cours de Physique Statistique

Éric Brunet, Jérôme Beugnon, Élie Wandersman

8 septembre 2015

*On sait en quoi consiste ce MOUVEMENT BROWNIEN. Quand on observe au microscope une particule inanimée quelconque au sein d'un fluide « en équilibre » contenu dans une petite cuve immobile et fermée, on constate que cette particule ne demeure jamais en repos : elle va, vient, monte, descend, remonte, tournoie, dans une agitation parfaitement irrégulière, qui, à température constante, garde indéfiniment la même activité moyenne, et qui est d'autant plus vive que la particule est plus petite. Nulle cause extérieure n'intervient, et l'on est forcé de conclure avec Wiener (1863) que l'agitation est causée « par des mouvements internes caractéristiques de l'état fluide », que la particule suit d'autant plus fidèlement qu'elle est plus petite. **C'est là un caractère profond de ce qu'on appelle un fluide en équilibre. Son repos apparent n'est qu'une illusion due à l'imperfection de nos sens et correspond à un certain régime permanent d'agitation intime, violente et désordonnée.***

Notice sur les travaux scientifique de M. JEAN PERRIN, 1923
http://www.academie-sciences.fr/activite/archive/dossiers/Perrin/Perrin_pdf/Perrin_oeuvre.pdf

Ces notes de cours ont été rédigées au fil des années par Claire Lhuillier jusqu'en 2007, puis ont été reprises par Éric Brunet.

Si vous souhaitez compléter vos connaissances, la bibliographie sur la thermodynamique et la physique statistique est immense. Voici néanmoins quelques titres

- C. Lhuillier et J. Rous, *Introduction à la thermodynamique*, Dunod, 1994,
- B. Jancovici, *Thermodynamique et Physique Statistique*, collection 128, Nathan, 1996,
- Hung T. Diep, *Physique statistique*, ellipses, 2006 (une mine d'exercices),
- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann 1989 (une référence très complète et très dense),
- D. L. Goodstein, *States of Matter* Englewood Cliffs, 1975 (en anglais, niveau plus élevé).

Table des matières

1	Introduction	7
1.1	Un verre d'eau	7
1.2	Perspective historique	8
1.3	Du microscopique au macroscopique	8
1.3.1	Définition élémentaire de la température	9
1.3.2	Pression	10
1.3.3	Énergie potentielle : l'exemple de l'atmosphère isotherme	10
1.4	Remarques finales	12
1.5	Annexe : la pression d'un gaz parfait	12
2	Notions de combinatoire et de probabilités	14
2.1	La combinatoire	14
2.1.1	Addition, multiplication, puissance	14
2.1.2	La factorielle	15
2.1.3	Les arrangements et les combinaisons	15
2.1.4	Le raisonnement combinatoire	17
2.2	Probabilités	18
2.2.1	Probabilités discrètes	18
2.2.2	Variations aléatoires et espérance	19
2.2.3	Variance et écart type	20
2.2.4	Probabilités continues	21
2.2.5	La distribution gaussienne	22
2.2.6	Le théorème central limite	23
2.3	Réponses aux questions	23
3	Rappels de thermodynamique	26
3.1	Introduction	26
3.2	L'énergie interne	27
3.3	L'entropie et le deuxième principe de la thermodynamique	28
3.4	Différentielles et dérivées partielles	29
3.5	Autres potentiels thermodynamiques	29
3.6	Exemple du gaz parfait	30
4	Ensemble microcanonique	31
4.1	Un exemple : une assemblée de spins	31
4.2	Les hypothèses microcanoniques	33
4.3	Retour à l'assemblée de spins	35
4.4	Conclusion du chapitre	39

5	Retour sur le deuxième principe de la thermodynamique	40
5.1	Loi de distribution d'une variable interne	40
5.1.1	Un premier exemple très simple	40
5.1.2	Théorie générale	42
5.1.3	Fluctuations autour de l'équilibre	44
5.1.4	Caractérisation thermodynamique de l'état le plus probable	45
5.2	Retour sur le deuxième principe	46
5.2.1	Comportement de l'entropie de Boltzmann	46
5.2.2	Évolution d'un système au voisinage de l'état d'équilibre	47
5.3	Conclusion du chapitre	47
6	Le gaz parfait monoatomique dans la description microcanonique	49
6.1	Calcul classique	49
6.1.1	Calcul de $W_{\text{positions}}$	50
6.1.2	Calcul de $W_{\text{impulsions}}$	51
6.1.3	Résultat du calcul classique	53
6.2	Calcul quantique	53
6.2.1	États propres d'une particule libre	53
6.2.2	Système de N particules libres	54
7	Ensemble canonique	57
7.1	Loi de probabilité dans l'ensemble canonique	58
7.2	Propriétés thermodynamiques dans l'ensemble canonique	59
7.2.1	L'énergie interne	59
7.2.2	L'énergie libre	61
7.2.3	L'entropie, la pression, le potentiel chimique	62
7.3	Factorisation de Z pour des particules sans interaction	62
7.3.1	Un premier exemple	63
7.3.2	Cas général	63
7.3.3	Particules discernables et indiscernables	64
7.4	Premier exemple : l'assemblée de N spins	65
7.5	Deuxième exemple : les oscillateurs harmoniques	66
7.6	Généralisation de la factorisation	66
7.6.1	Molécule diatomique	67
7.6.2	Solide paramagnétique	67
7.7	La limite classique	68
7.7.1	Énergie cinétique moyenne	68
7.7.2	Théorème d'équipartition de l'énergie	69
7.8	Système gelés (ou, à la Arrhénius, thermiquement activé)	70
7.9	Conclusion du chapitre	71
8	Thermodynamique des gaz atomiques et moléculaires	72
8.1	Calcul de la fonction de partition associée à la translation	72
8.1.1	Introduction de la densité d'états	74
8.1.2	Longueur d'onde thermique de de Broglie	74
8.2	Propriétés thermodynamiques du gaz parfait monoatomique	75
8.3	Thermodynamique des gaz parfaits diatomiques	77
8.3.1	Contribution des termes de vibration	78
8.3.2	Contribution des termes de rotation	79
8.3.3	Allure générale du résultat final	81

8.4	Généralisation aux molécules de plus de deux atomes	81
8.5	Conclusion du chapitre	82
9	Gaz réels en champ moyen, transition de phases	83
9.1	Gaz réels	83
9.1.1	Le potentiel de Lennard-Jones	83
9.1.2	La fonction de partition	84
9.2	L'équation de van der Waals	87
9.3	Transitions et diagrammes de phases d'un corps pur	90
9.3.1	Diagramme de Clapeyron	90
9.3.2	Diagramme de phases	91
9.3.3	Condition d'équilibre d'un corps pur sous différentes phases	92
9.3.4	Compréhension qualitative de la forme du diagramme des phases	93
9.3.5	Équation des courbes de coexistence du diagramme de phases	93
9.3.6	Chaleur latente de changement de phase, relation de Clapeyron	94
10	Gaz de photons, rayonnement du corps noir	95
10.1	Énergie contenue dans un four	95
10.2	Le rayonnement du corps noir	100
10.3	Conclusion	101
11	Vibrations du réseau cristallin des solides, phonons	102
11.1	Le modèle classique	103
11.2	Modèle d'Einstein	104
11.3	Modèle de Debye	105
11.3.1	Décomposition en modes propres	105
11.3.2	Trois approximations	108
11.3.3	Résultat final	110
11.4	Conclusion	111
12	Ensemble grand-canonique, statistiques quantiques	113
12.1	Loi de probabilité grand-canonique	114
12.2	Factorisation de la grande fonction de partition	116
12.3	Statistiques quantiques des gaz parfaits	117
12.4	Limite classique	118
12.5	Équation d'état	118
13	Le gaz parfait de fermions	120
13.1	Le taux d'occupation d'un état quantique	120
13.2	Le gaz parfait de fermions à température nulle	121
13.3	Corrections à température non nulle	123
13.4	Conclusion	124
14	Le gaz parfait de bosons massifs	125
14.1	Signe du potentiel chimique	125
14.2	Physique du gaz de bosons en dessous de la transition de Bose-Einstein	126
14.3	Conclusion	128

Chapitre 1

Introduction

1.1 Un verre d'eau

Considérons un verre contenant 10 cl d'eau pure. L'eau pèse 100 g, se trouve à une pression ambiante de 1 atm et à une température de 20 °C. Elle est constituée de $3,3 \cdot 10^{24}$ particules¹ (des molécules de H_2O qui font environ un angström, soit 10^{-10} m) qui tournent, vibrent et se déplacent dans tous les sens. Leur vitesse est de l'ordre de 640 m/s, mais comme il n'y a que quelques angströms entre deux particules, les chocs sont très fréquents.

|| **Exercice** : Recalculer ces nombres (nombre de particules, vitesse, distance entre deux particules). Pour la vitesse, on peut utiliser l'équation (1.5).

Il est bien sûr hors de question d'essayer de suivre ces molécules d'eau indépendamment et de connaître l'état microscopique du système. Mais l'expérience quotidienne est que pour un verre d'eau *au repos, à l'équilibre*, il n'est pas utile de connaître cet état microscopique ; pour connaître les propriétés *macroscopiques* du fluide (par exemple, combien d'énergie dois-je lui fournir pour augmenter sa température de 1 °C, va-t-il ou non s'évaporer si je le laisse à l'air libre, etc.) il suffit de connaître quatre nombres

- le nombre N de particules (ou le nombre de moles, ou la masse totale),
- le volume V occupé,
- la pression p du liquide,
- la température T .

Et encore, un de ces quatre nombres est redondant : on sait que dans les conditions normales de température et de pression, un litre d'eau pèse un kilogramme, ce qui nous donne le nombre de particules. Plus généralement, il existe une *fonction d'état*, $N = \text{Fonction}(V, p, T)$, qui permet de calculer l'un de ces nombres en fonction des trois autres.

C'est donc deux images distinctes qu'il faut avoir de ce verre d'eau : dans l'une, 10^{24} particules tournent, vibrent et s'agitent dans tous les sens en faisant des collisions incessantes. Dans l'autre, on a un fluide au repos, entièrement décrit par quatre nombres *macroscopiques*. L'objet de la thermodynamique est de décrire les objets du seul point de vue macroscopique à partir de quantités comme la fonction d'état, l'énergie interne ou l'entropie. **L'objet de la mécanique statistique est d'expliquer les propriétés macroscopiques à partir des propriétés microscopiques des constituants du système.** Ces deux théories concernent essentiellement des systèmes qui, laissés à eux-mêmes, n'évoluent plus de manière macroscopique ; on dit qu'ils sont à *l'équilibre thermodynamique*. (Microscopiquement, bien sûr, ça continue à tourner, vibrer et bouger dans tous

1. On appellera de manière générique les objets microscopiques que l'on étudie des « particules ». Selon le contexte, ces particules peuvent être des atomes, des ions, des molécules, des moments magnétiques, des électrons, etc.

les sens.) Strictement parlant, le verre d'eau n'est pas à l'équilibre thermodynamique parce que si on le laisse à l'air libre, il va finir par s'évaporer. Il suffit cependant de mettre un couvercle sur le verre pour que l'eau à l'intérieur atteigne un état d'équilibre. Mais en pratique, l'évaporation est suffisamment lente pour que le verre d'eau sans couvercle ressemble énormément, par ses propriétés physiques, au verre d'eau avec couvercle et que l'on puisse le considérer comme un système à l'équilibre.

1.2 Perspective historique

- 1597. Invention du thermomètre (Galilée),
- XVII^e et XVIII^e siècle. Les premières machines et les réflexions des chimistes : D. Papin (1647–1712 : travaux sur le vide, les hautes pressions, la machine à vapeur), Laplace (1749–1827 : transformations adiabatiques), Lavoisier (1743–1794 : oxygène, combustion, conservation de la masse),
- XIX^e siècle. La thermodynamique macroscopique : Carnot (1796–1832 : cycles, moteurs, réversibilité), Joule (1818–1889 : équivalence chaleur/travail, conservation de l'énergie), Mayer (1814–1878 : conservation de l'énergie), Clapeyron (1799–1864 : réversibilité, chaleur latente, deuxième principe), Clausius (1822–1888 : deuxième principe, entropie, théorie cinétique des gaz), W. Thomson alias Lord Kelvin (1824–1907 : deuxième principe, échelle absolue de température),
- fin du XIX^e et début du XX^e siècle. Le développement de la théorie cinétique des gaz : Clausius, et surtout Maxwell (1831–1879) et Boltzmann (1844–1906)
- XX^e siècle. La formulation de la mécanique statistique classique : Boltzmann (formulation de l'entropie statistique) et Gibbs (1902), puis de la mécanique statistique quantique : Einstein, Planck, Fermi, Dirac, ...

Les premières applications de la mécanique statistique remontent à la fin du XIX^e siècle (théorie cinétique des gaz), celles qui conduisent à la compréhension du comportement des métaux à la décennie précédant la seconde guerre mondiale, la compréhension des supraconducteurs à la seconde moitié du XX^e siècle.

Ces théories sont des théories de l'équilibre thermodynamique. La mécanique statistique hors d'équilibre commence durant la seconde moitié du XX^e siècle.

1.3 Du microscopique au macroscopique

Un atome ou une molécule fait quelques angströms.

Dans les conditions standard de température et de pression (STP : 0 °C et 1 atm), la distance typique entre deux atomes est également de quelques angströms dans les phases denses (liquide et solide).

Pour un gaz dans les conditions STP, la densité particulaire (ou densité moléculaire, ou densité numérique, ou densité ; c'est le nombre de particules par mètre cube) est $n = N/V \approx 2,6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$. On en déduit que la distance typique entre deux molécules est d'environ trois nanomètres ($3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$). Le *libre parcours moyen* (distance typique entre deux chocs) est environ 10^{-6} m .

|| **Exercice :** 1) Recalculer la densité particulaire. 2) En supposant que chaque particule est une bille de 1 Å de diamètre, calculer le rapport du volume occupé par les particules et du volume libre. 3) Quelle est la distance typique que peut parcourir une particule avant de faire un choc ? 4) En déduire le temps typique entre deux collisions.

On peut considérer qu'un système est macroscopique dès qu'il contient environ 10^8 particules, soit un volume de diamètre de quelques microns (10^{-6} m) ou plus de n'importe quel matériau.

1.3.1 Définition élémentaire de la température

La température est une quantité macroscopique : on ne peut pas parler de la température *d'une* particule. La température est une quantité qui n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique. Classiquement, la température est une mesure de l'agitation microscopique des particules constituant la matière.

Considérons une assemblée de N particules de masse m et de vitesses² \mathbf{v}_i . On suppose que le système est à l'équilibre thermodynamique et qu'il est immobile dans le référentiel du laboratoire :

$$\bar{\mathbf{v}} = \mathbf{0}. \quad (1.1)$$

La barre au dessus du \mathbf{v} signifie « valeur moyenne ». Ici, il s'agit de la moyenne arithmétique prise sur toutes les particules du système :

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i. \quad (1.2)$$

L'équation (1.1) signifie donc que le centre de gravité du système est immobile.

À l'équilibre thermodynamique, la température absolue du système peut être définie par l'égalité :

$$\boxed{\frac{3}{2}k_B T = \bar{\epsilon}_c} \quad (1.3)$$

où T est la température absolue mesurée en kelvin (unité notée K), $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann³, et $\bar{\epsilon}_c$ est l'énergie cinétique moyenne de translation des particules :

$$\bar{\epsilon}_c = \frac{1}{2}m\bar{\mathbf{v}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\mathbf{v}_i^2. \quad (1.4)$$

Correcte pour les gaz, les liquides, les verres et les solides dans une très large gamme de température et de pression, cette définition devient inappropriée à basse température (voir la partie du cours de cette année portant sur les statistiques quantiques).

Pour fixer les ordres de grandeur, on définit une vitesse typique appelée **vitesse quadratique moyenne** et notée v_q qui est la vitesse qu'aurait une particule ayant une énergie cinétique de translation $\bar{\epsilon}_c$:

$$\frac{1}{2}mv_q^2 = \bar{\epsilon}_c = \frac{3}{2}k_B T. \quad (1.5)$$

Dit autrement, v_q^2 est la moyenne des carrés des vitesses des particules :

$$v_q^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2. \quad (1.6)$$

Ordre de grandeur, à $T = 300 \text{ K}$, on a $\frac{3}{2}k_B T \approx 6 \cdot 10^{-21} \text{ J} \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$. La vitesse quadratique moyenne d'une molécule de diazote (28 g/mol) est alors $v_q \approx 520 \text{ m/s}$. Celle d'une molécule de dihydrogène (2 g/mol) est $v_q \approx 1900 \text{ m/s}$.

|| **Exercice** : Recalculer ces nombres.

2. Dans ce cours, on notera les quantités vectorielles en gras

3. Pour mémoire, le nombre d'Avogadro est $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$ particules par mole et la constante des gaz parfaits est $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = \mathcal{N} \times k_B$. Dans ce cours nous raisonnons toujours au niveau des particules, d'où l'usage exclusif de k_B plutôt que R dans nos formules littérales. Cependant il est souvent commode pour faire les applications numériques d'utiliser les quantités molaires et R .

On peut en général considérer que l'espace est isotrope. Comme $\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, on obtient, pour une espèce chimique

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}k_B T \quad (1.7)$$

Si le système est constitué de plusieurs types de particules, (par exemple un mélange de diazote et de dihydrogène, comme dans l'air), **la relation (1.3) reste vraie pour tous les constituants du mélange**. Autrement dit :

$$\frac{1}{2}m_{O_2}\overline{v_{O_2}^2} = \frac{1}{2}m_{N_2}\overline{v_{N_2}^2} = \frac{3}{2}k_B T \quad (1.8)$$

Ces deux dernières relation sont des cas particuliers du principe très général d'équipartition de l'énergie à l'équilibre thermodynamique : le système « met » autant d'énergie dans la direction des x que dans la direction des y que dans la direction des z , et il « met » autant d'énergie dans une molécule de N_2 que dans une molécule de O_2 .

1.3.2 Pression

Dans un fluide, on définit macroscopiquement la pression comme la force par unité de surface que le fluide exerce sur sa paroi. La pression est une quantité *scalaire* (la force est toujours perpendiculaire à la surface) et s'exprime en pascal :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 \text{ (force par surface)} = 1 \text{ J/m}^3 \text{ (énergie par volume)}. \quad (1.9)$$

La pression atmosphérique au sol est environ 10^5 Pa.

D'un point de vue microscopique, la pression est due aux chocs des particules du fluide sur la surface considérée. Un calcul de mécanique classique élémentaire permet d'établir que dans un gaz parfait la pression est donnée par

$$p = \frac{1}{3}mnv_q^2 = \frac{2}{3}n\overline{\epsilon_c} \quad (1.10)$$

où $n = N/V$ est le nombre de particules par unité de volume. Comme plus haut, m est la masse d'une particule et v_q la vitesse quadratique moyenne. Le calcul menant à (1.10) est présenté en annexe de ce chapitre.

En faisant intervenir la température avec l'équation (1.5), on en **déduit** l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p = nk_B T \quad \text{ou} \quad pV = Nk_B T. \quad (1.11)$$

Au passage, (1.11) n'est valable que pour des gaz parfaits classiques (à température suffisamment élevée) et devient fausse pour les gaz parfaits quantiques (très refroidis). Il se trouve que (1.10) reste exacte dans le cas quantique.

1.3.3 Énergie potentielle : l'exemple de l'atmosphère isotherme

Par définition, l'énergie cinétique de translation moyenne par particule est $\frac{3}{2}k_B T$. Étudions sur un modèle simple l'énergie potentielle moyenne par particule.

On considère un gaz isotherme à la température T à l'équilibre dans un champ de pesanteur uniforme. L'équilibre mécanique d'une tranche de gaz de surface S , d'épaisseur dz à la cote z (axe des z orienté vers le haut selon la verticale du lieu), résulte de la compensation sur le volume $S dz$ de la force de pesanteur et des forces de pression exercées sur les surfaces du volume par les tranches de gaz avoisinantes.

Dans cette tranche de gaz où la densité particulière est $n(z)$, la masse de gaz est $mn(z)S dz$ (où m est la masse moyenne des molécules composant l'air) et la force de pesanteur (projetée sur l'axe

z) vaut $-gmn(z)S dz$ (où g est la valeur absolue de l'accélération de la pesanteur). Cette force de pesanteur doit s'opposer aux forces de pression, dont le bilan (toujours projeté sur l'axe z) est

$$Sp(z) - Sp(z + dz) = -S \frac{dp}{dz} dz = -S k_B T \frac{dn}{dz} dz, \quad (1.12)$$

(en utilisant l'équation des gaz parfaits pour la dernière égalité.)

On en déduit l'équation d'équilibre du gaz :

$$\frac{dn}{dz} = -\frac{mg}{k_B T} n(z), \quad (1.13)$$

qui s'intègre en :

$$\boxed{n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)} \quad (1.14)$$

où n_0 est la densité de particules au sol. En utilisant la loi des gaz parfaits, on trouve immédiatement que $p(z) = p_0 \exp[-mgz/(k_B T)]$.

Exercice : 1) Calculer la diminution de pression entre le sol et le premier étage. Doit-on prendre ce phénomène en compte dans des expériences de laboratoire ou peut-on considérer la pression comme uniforme ? 2) Calculer la diminution de la densité de l'air dans ce modèle entre le niveau de la mer et l'altitude du Mont Blanc ($\sim 5\,000$ m). 3) Donner un ordre de grandeur de la hauteur de l'atmosphère.

Une manière de reformuler (1.14) est de remarquer qu'une particule prise au hasard a une probabilité d'être à l'altitude z qui est proportionnelle à $\exp[-(\text{énergie potentielle})/(k_B T)]$. Ce résultat est le premier contact avec le **facteur de Boltzmann** qui, comme nous allons le voir dans ce cours, est omniprésent dans la description de la répartition statistique des particules dans un système en équilibre thermodynamique en contact avec un thermostat.

Dans une colonne infiniment haute de section S , le nombre total de particules est

$$N = S \int_0^\infty dz n(z) = S n_0 \frac{k_B T}{mg}. \quad (1.15)$$

Exercice : Combien y a-t-il de particules d'air dans une colonne d'air infiniment haute de 1 m^2 de section ? Pour faire ce calcul, est-il raisonnable de supposer g constant ?

L'énergie potentielle de pesanteur totale est

$$E_p = S \int_0^\infty dz n(z) mgz = S n_0 \frac{(k_B T)^2}{mg}. \quad (1.16)$$

On en déduit que l'énergie potentielle de pesanteur moyenne par particule est

$$\bar{\epsilon}_p = \frac{E_p}{N} = k_B T, \quad (1.17)$$

à comparer avec (1.5).

Dans un système à l'équilibre, le terme $k_B T$ représente en quelque sorte l'étalon d'énergie microscopique disponible pour une particule dans les phénomènes thermiques. Nous allons voir dans ce cours que chacun des termes intervenant dans l'énergie d'une particule (énergie cinétique, potentielle, d'interaction) reçoit une énergie de l'ordre de $k_B T$

À 300 K , $k_B T$ vaut environ $\frac{1}{40}\text{ eV}$.

1.4 Remarques finales

Le passage du microscopique au macroscopique implique tant du point de vue expérimental que théorique que l'on réalise des moyennes sur un grand nombre d'événements ou de situations concernant des entités microscopiques identiques. De ce fait nous aurons besoin de quelques notions de calcul de probabilités (étudiées dans le chapitre 2) : moyenne, écart type, loi des grands nombres, théorème central limite.

Il sera requis dans l'UE de Physique Statistique et Applications de connaître ou de savoir retrouver rapidement les ordres de grandeur caractéristiques de tous les phénomènes physiques étudiés durant le semestre. Cette connaissance sera testée explicitement lors du contrôle continu et de l'examen. De ce fait les examens et contrôles se feront sans calculatrice, et les valeurs des constantes essentielles ne seront pas données dans les textes.

Les ordres de grandeur, les applications numériques et les applications des cours de thermodynamique antérieurs pourront représenter de l'ordre de 30 % de la note totale de chaque contrôle ou examen.

Exercice : (Sans tricher!) Quelles sont les valeurs de k_B , \hbar , la vitesse de la lumière, la masse de l'électron, la charge du proton ? Combien de molécules d'azote avalez vous en moyenne dans une inspiration ? Qu'appelle-t-on conditions standards de température et de pression ? Quelle est la densité numérique d'un gaz dans ces conditions ? Quelle est la vitesse des molécules d'azote dans l'air dans ces conditions ? Quelle est la vitesse du son dans ces mêmes conditions ?

Comme il y aura des applications numériques sans calculatrice, il est important de savoir estimer numériquement des facteurs exponentiels tels que e^{-5} , e^{-10} , etc. Le truc est de se souvenir que $\log 10 \approx 2,3$ et donc que $e^{2,3} \approx 10$. Ainsi, par exemple

$$e^{-10} \approx e^{-0,8-4 \times 2,3} \approx e^{-0,8} \times 10^{-4}. \quad (1.18)$$

$e^{-0,8}$ est d'ordre 1 ; on a donc l'ordre de grandeur recherché : $e^{-10} \approx 10^{-4}$. (Connaître la puissance de 10 est habituellement suffisant. Si on a besoin d'une meilleure précision, on peut faire un développement limité au deuxième ou troisième ordre de $e^{-0,8}$.)

Exercice : Donner l'ordre de grandeur de e^{-500} .

1.5 Annexe : la pression d'un gaz parfait

On suppose que chaque choc d'une particule sur la paroi est un processus de rebond élastique, c'est-à-dire tel que l'énergie se conserve. Si on suppose que la paroi est une surface immobile perpendiculaire à un axe (Ox) de vecteur unitaire \mathbf{i} ,

$$\begin{aligned} &|\text{vitesse finale}| = |\text{vitesse initiale}| \\ v_x^{\text{finale}} = -v_x^{\text{initiale}} \quad v_y^{\text{finale}} = v_y^{\text{initiale}} \quad v_z^{\text{finale}} = v_z^{\text{initiale}}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Chaque choc s'accompagne donc d'un changement de vitesse $\delta \mathbf{v} = [v_x^{\text{finale}} - v_x^{\text{initiale}}] \mathbf{i} = -2v_x^{\text{initiale}} \mathbf{i}$.

Par conservation de la quantité de mouvement, si la surface n'était pas maintenue immobile, elle gagnerait une quantité de mouvement $\delta \boldsymbol{\pi}$ (un choc) égale à

$$\delta \boldsymbol{\pi}(\text{un choc}) = -m \delta \mathbf{v} = 2m v_x^{\text{initiale}} \mathbf{i}. \quad (1.20)$$

(On note la quantité de mouvement $\boldsymbol{\pi}$ plutôt que \mathbf{p} pour ne pas confondre avec la pression p .)

L'équation (1.20) est le gain de quantité de mouvement dû à un choc de particule de vitesse horizontale initiale v_x (on oublie l'exposant ^{initiale} car il n'y a plus d'ambiguïté). Calculons maintenant le nombre de chocs sur une surface S pendant le temps dt par des particules ayant une certaine vitesse \mathbf{v} à $d^3 \mathbf{v}$ près. Les particules qui peuvent entrer en collision avec S pendant dt sont initialement dans le cylindre de base S porté par le vecteur \mathbf{v} et de hauteur $v_x dt$. Le volume de ce cylindre est $S v_x dt$ et le nombre *total* de particules dans ce cylindre est $n S v_x dt$, mais on ne veut

compter que les particules ayant une certaine vitesse \mathbf{v} à $d^3\mathbf{v}$ près. Posons $f(\mathbf{v})$ la densité de probabilité des vitesses dans le système ; par définition, $f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ est la proportion de particules ayant la vitesse \mathbf{v} à $d^3\mathbf{v}$ près. On obtient donc

$$[\text{Nb de chocs dus à des particules de vitesse } \mathbf{v} \text{ sur } S \text{ pendant } dt] = f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} n S v_x dt. \quad (1.21)$$

Évidemment, la formule précédente n'est valable que pour $v_x > 0$: seules les particules allant vers la surface vont la rencontrer !

En combinant les équations (1.20) et (1.21), on obtient la quantité de mouvement que la surface S gagnerait si elle n'était pas maintenue immobile pendant δt à cause des chocs de toutes les particules ayant la vitesse \mathbf{v} :

$$\delta\boldsymbol{\pi}(\text{chocs des particules de vitesse } \mathbf{v}) = 2mnSf(\mathbf{v})v_x^2 d^3\mathbf{v} dt \mathbf{i}. \quad (1.22)$$

Pour avoir le gain total de quantité de mouvement (que gagnerait la surface S etc.), il suffit maintenant de sommer sur toutes les valeurs possibles de \mathbf{v} , c'est-à-dire sur toutes les valeurs des vitesses telles que v_x est positif :

$$\delta\boldsymbol{\pi} = 2mnS dt \iint\int_{v_x > 0} f(\mathbf{v})v_x^2 d^3\mathbf{v} \mathbf{i}. \quad (1.23)$$

Par définition, on a

$$\iiint f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = 1 \quad \text{et} \quad \iiint f(\mathbf{v})v_x^2 d^3\mathbf{v} = \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}v_q^2. \quad (1.24)$$

La première égalité est la condition de normalisation, et la seconde est la définition de la valeur moyenne. On a utilisé l'isotropie de l'espace pour écrire $v_q^2 = \overline{\mathbf{v}^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$. Pour calculer l'intégrale de l'équation (1.23) (qui n'est prise que sur les $v_x > 0$), on utilise encore l'isotropie de l'espace :

$$\iiint f(\mathbf{v})v_x^2 d^3\mathbf{v} = \iiint\int_{v_x > 0} f(\mathbf{v})v_x^2 d^3\mathbf{v} + \iiint\int_{v_x < 0} f(\mathbf{v})v_x^2 d^3\mathbf{v} = 2 \iiint\int_{v_x > 0} f(\mathbf{v})v_x^2 d^3\mathbf{v}, \quad (1.25)$$

puisque les intégrales sur les $v_x > 0$ et les $v_x < 0$ d'une fonction paire doivent donner le même résultat. Finalement,

$$\delta\boldsymbol{\pi} = \frac{1}{3}mnv_q^2 S dt \mathbf{i}. \quad (1.26)$$

On rappelle que $\delta\boldsymbol{\pi}$ est la quantité de mouvement que gagnerait la surface S pendant dt si elle n'était pas maintenue immobile. Ce gain de quantité de mouvement est proportionnel au temps dt , et donc tout se passe comme si la paroi était soumise à une force macroscopique \mathbf{F} telle que $\delta\boldsymbol{\pi} = \mathbf{F} dt$:

$$\mathbf{F} = \frac{1}{3}mnv_q^2 S \mathbf{i}. \quad (1.27)$$

(Autrement dit, il faut appliquer par ailleurs une force $-\mathbf{F}$ à la paroi pour la maintenir immobile malgré les chocs de particules.)

Cette force est proportionnelle à la surface S considérée et est dirigée selon le vecteur \mathbf{i} perpendiculaire à la paroi. Cette force est donc caractérisée par une pression p donnée par (1.10).

|| **Exercice** : À quel point la démonstration ci-dessus n'est-elle valable que pour un gaz parfait et non pas, par exemple, pour un liquide ? Pour un gaz parfait de diazote STP, pouvez-vous estimer le nombre de chocs par seconde sur une paroi de 1 mm^2 ?

Chapitre 2

Notions de combinatoire et de probabilités

2.1 La combinatoire

La combinatoire est la branche des mathématiques qui s'occupe de dénombrer (ou de compter) des objets ou des **configurations**.

***Exercice** : Les plaques d'immatriculation des voitures sont composées, depuis 2009, de deux lettres, un tiret, trois chiffres, un tiret, deux lettres. Les lettres I, O et U sont interdites (elles ressemblent trop à 1, 0, V). Il est interdit d'avoir deux W à gauche (cette combinaison est réservée aux immatriculations provisoires), il est interdit d'avoir un double S à gauche ou à droite, et le triple 0 est interdit au milieu. Combien y a-t-il de plaques différentes possibles ?*

Voyons les outils élémentaires de la combinatoire.

2.1.1 Addition, multiplication, puissance

Il y a $26 + 10$ manières différentes de choisir une lettre **OU** un chiffre. Si on veut choisir une lettre **ET** un chiffre, il y a 26×10 configurations ; en effet, il y a 10 configurations où la lettre est le A, 10 configurations où la lettre est le B, etc. Pour chacun des 26 choix possibles de lettre, il y a 10 choix possibles de chiffre, d'où un nombre total de choix égal à 26×10 . Avec le langage de la physique statistique,

si deux systèmes A et B sont indépendants et ont respectivement Ω_A et Ω_B configurations possibles, alors il y a $\Omega_A \times \Omega_B$ configurations possibles pour la juxtaposition des deux systèmes A et B .

Cette propriété sera très importante quand on définira l'entropie.

On généralise facilement à une juxtaposition de plus de deux systèmes. Un cas particulier important est le cas de N systèmes juxtaposés ayant chacun Q configurations : le nombre total de configurations est alors Q^N . Ainsi, il y a 10^4 nombres de quatre chiffres, de 0 à 9999 (il y a 10 choix pour le premier chiffre, 10 pour le deuxième, 10 pour le troisième et 10 pour le quatrième).

- Combien y a-t-il de mots de 8 lettres (qu'ils aient un sens ou non) ?
- Un spin peut être UP ou DOWN. Combien y a-t-il de configurations possibles pour N spins ?
- Combien y a-t-il de mots de 8 lettres de la forme consonne, consonne, consonne, voyelle, consonne, voyelle, voyelle, consonne ?

2.1.2 La factorielle

De combien de manières différentes N personnes peuvent-elles s'asseoir sur N chaises ? Réponse : factorielle de N , c'est-à-dire $N! = N \times (N - 1) \times (N - 2) \times \dots \times 2 \times 1$.

En effet, la première personne qui s'assied a N possibilités. Pour chacune de ces possibilités, la deuxième personne a $N - 1$ choix, la troisième en a $N - 2$, etc, jusqu'à la dernière qui n'a pas le choix et prend la chaise qui reste. Par exemple, pour $N = 5$, on trouve 120 configurations :

12345 12354 12435 12534 12453 12543 13245 13254 14235 15234 14253 15243 13425 13524 14325 15324 14523 15423 13452 13542 14352 15342 14532 15432
21345 21354 21435 21534 21453 21543 31245 31254 41235 51234 41253 51243 31425 31524 41325 51324 41523 51423 31452 31542 41352 51342 41532 51432
23145 23154 24135 25134 24153 25143 32145 32154 42135 52134 42153 52143 34125 35124 43125 53124 45123 54123 34152 35142 43152 53142 45132 54132
23415 23514 24315 25314 24513 25413 32415 32514 42315 52314 42513 52413 34215 35214 43215 53214 45213 54213 34512 35412 43512 53412 45312 54312
23451 23541 24351 25341 24531 25431 32451 32541 42351 52341 42531 52431 34251 35241 43251 53241 45231 54231 34521 35421 43521 53421 45321 54321

Chaque nombre correspond à une personne et chaque position à une chaise. Dans la première ligne, la première personne choisit la première chaise, dans la deuxième ligne, elle choisit la deuxième chaise, etc. Si on ne regarde que les personnes 2 à 5, elles s'assoient toujours dans le même ordre sur les chaises restantes dans une colonne donnée. Une fois que la première personne est assise, les quatre personnes restantes ont $4! = 24$ manières différentes de s'asseoir sur les quatre chaises restantes, et il y a donc 24 colonnes dans l'exemple.

La fonction factorielle croit encore plus vite qu'une exponentielle. On montre que pour N grand (formule de Stirling)

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}. \quad (2.1)$$

Il n'est pas inutile d'écrire le logarithme de cette formule

$$\ln N! \approx N \ln N - N. \quad (2.2)$$

Notez qu'on a négligé le terme $\ln \sqrt{2\pi N}$. En effet, prenons par exemple $N = 10^{10}$. On trouve $\ln \sqrt{2\pi N} \approx 13,6$, qui est complètement négligeable devant $N \log N$ et N qui sont d'ordre 10^{10} .

- De combien de manières différentes peut-on numérotter N objets distincts ?
- Un voyageur de commerce doit passer par N villes avant de revenir à son point de départ. Combien y a-t-il de trajets possibles ?
- On veut asseoir 11 personnes, 6 hommes et 5 femmes, sur un banc, en respectant une alternance homme/femme. De combien de manières différentes cela est-il possible ?
- On veut asseoir 10 personnes, 5 hommes et 5 femmes, sur un banc, en respectant une alternance homme/femme. De combien de manières différentes cela est-il possible ?

2.1.3 Les arrangements et les combinaisons

De combien de manières différentes peut-on choisir P objets parmi N ?

Cette question est mal posée ! Selon le contexte, il y a deux réponses possibles, et il aurait mieux valu préciser la question. Soit :

De combien de manières différentes peut-on choisir P objets parmi N , sachant que l'on va distinguer les P objets ?

soit :

De combien de manières différentes peut-on choisir P objets parmi N , sachant que l'on ne va pas les distinguer ?

Avant de donner la réponse, prenons un exemple pour bien voir la différence.

- Arsinoë, Bérénice et Cléopâtre forment une Association (loi 1901) des Reines d'Égypte. Elles doivent choisir une présidente et une trésorière. De combien de manières différentes cela est-il possible ? Réponse : 6 ; (Présidente, Trésorière) = (A,B) ou (B,A) ou (A,C) ou (C,A) ou (B,C) ou (C,B). Arsinoë présidente et Bérénice trésorière est une configuration différente de Bérénice présidente et Arsinoë trésorière.

— Les trois reines veulent envoyer deux d'entre elles se plaindre auprès de Ptolémée. De combien de manières différentes peuvent-elles choisir qui elles envoient ? *Réponse* : 3 ; (A,B) ou (A,C) ou (B,C). Il n'y a en effet pas lieu de distinguer (A,B) de (B,A).

Dans les deux cas, on a choisi 2 objets parmi 3, mais on a distingué les deux objets dans le premier cas et pas dans le second.

De combien de manières différentes peut-on choisir P objets parmi N , sachant qu'on va les distinguer ? *Réponse* : $\underbrace{N \times (N - 1) \times (N - 2) \times \dots \times (N - P + 1)}_{P \text{ termes}} = \frac{N!}{(N-P)!}$.

C'est le même raisonnement que pour la factorielle. On choisit les objets dans l'ordre, et cet ordre est important puisqu'on distingue les objets. On a N choix pour le premier objet, $N - 1$ pour le deuxième, etc. jusqu'au P -ème et dernier objet pour lequel on a $N - P + 1$ choix. Par exemple, pour $N = 5$ et $P = 3$, on trouve 60 possibilités :

123· · 12·3· 12· ·3 132· · 1·23· 1·2·3 13·2· 1·32· 1· ·23 13· ·2 1·3·2 1· ·32
 213· · 21·3· 21· ·3 312· · ·123· · ·12·3 31·2· ·132· · ·1·23 31· ·2 ·13·2 ·1·32
 231· · 2·13· 2·1·3 321· · ·213· · ·21·3 3·12· ·312· · ·123 3·1·2 ·31·2 · ·132
 23·1· 2·31· 2· ·13 32·1· ·231· ·2·13 3·21· ·321· · ·213 3· ·12 ·3·12 · ·312
 23· ·1 2·3·1 2· ·31 32· ·1 ·23·1 ·2·31 3·2·1 ·32·1 · ·231 3· ·21 ·3·21 · ·321

Comme plus haut, chaque position correspond à l'un des $N = 5$ objets et les nombres correspondent aux $P = 3$ objets que l'on a choisis. Les configurations 12·3·, 13·2·, 21·3·, 31·2·, 23·1· et 32·1· sont différentes parce que l'on **distingue** les objets choisis : il y a le premier, le deuxième et le troisième. S'il n'y avait pas eu lieu de les distinguer, au lieu de ces $3! = 6$ configurations, on n'en aurait compté qu'une seule notée, par exemple, ●●●. Ce qui nous amène à ...

De combien de manières différentes peut-on choisir P objets parmi N , sachant que l'on ne va pas les distinguer ? *Réponse* : Nombre de *combinaisons* de P éléments parmi N , c'est-à-dire

$$\binom{N}{P} = \frac{1}{P!} \underbrace{N \times (N - 1) \times (N - 2) \times \dots \times (N - P + 1)}_{P \text{ termes}} = \frac{N!}{(N - P)!P!}. \quad (2.3)$$

Il s'agit juste de prendre le résultat précédent et de diviser par $P!$. En effet, pour chaque configuration où l'on ne distingue pas les P objets choisis, il y a $P!$ configurations où on les distingue (c'est le nombre de manières de classer ces P objets), d'où le résultat. Par exemple, pour $N = 5$ et $P = 3$, on trouve 10

●●● · ●●● · ●●● · ●●● · ●●● · ●●● · ●●● · ●●● · ●●● · ●●●

$\binom{N}{P}$ se note aussi parfois C_N^P (à l'envers) et s'appelle le *coefficient binomial* ou le *binomial*. Le binomial *compte* un nombre de configurations, c'est donc un entier naturel, même si ce n'est pas complètement évident au vu de la formule (2.3).

Lorsque N , P et $N - P$ sont grands, on peut utiliser Stirling (2.1) pour évaluer $\binom{N}{P}$. En fait, on ne se servira pratiquement que de $\ln \binom{N}{P}$ qui est donné, en utilisant (2.2) par

$$\ln \binom{N}{P} \approx N \ln N - P \ln P - (N - P) \ln(N - P). \quad \text{Pour } N \gg 1, P \gg 1 \text{ et } N - P \gg 1. \quad (2.4)$$

En notant $P = Nx$ avec $x \in [0, 1]$, les termes en $N \ln N$ se simplifient et on obtient

$$\boxed{\ln \binom{N}{Nx} \approx N[-x \ln x - (1 - x) \ln(1 - x)]} \quad \text{Pour } N \gg 1 \text{ et } x \in [0, 1]. \quad (2.5)$$

Cette formule est très importante et servira plusieurs fois. Il faut soit l'apprendre, soit savoir la retrouver rapidement. On remarque que $\ln \binom{N}{Nx}$ augmente linéairement avec N , alors que le terme

en $N \ln N$ de (2.4) pouvait faire craindre que cela augmente plus vite qu'une fonction linéaire. Cette propriété de linéarité sera directement liée à la propriété d'extensivité de l'entropie qui sera introduite dans le chapitre 4.

Si N est grand mais que P est d'ordre 1, on n'a pas le droit d'utiliser Stirling. Cependant, dans le produit de P termes de la formule (2.3) tous les termes sont presque égaux à N et l'on a

$$\binom{N}{P} \approx \frac{N^P}{P!} \quad \text{Pour } N \gg 1 \text{ et } P \text{ d'ordre } 1. \quad (2.6)$$

(En fait, (2.6) reste valable pour P plus grand, à condition que $P \ll \sqrt{N}$.)

Remarquons enfin que, d'après (2.3) on a

$$\binom{N}{P} = \binom{N}{N-P}, \quad (2.7)$$

ce qui permet de calculer $\binom{N}{P}$ pour N grand et P proche de N .

- Combien y a-t-il de mots de 8 lettres avec 5 consonnes et 3 voyelles ?
- Parmi 200 spins, combien y a-t-il de configurations où la moitié des spins sont UP ? Application numérique.
- Au Loto, il faut faire 5 croix dans une grille de 49 cases et 1 croix dans une grille de 10 cases. Combien y a-t-il de choix différents possibles ? Avant 2008, la grille de 10 cases n'existait pas mais il fallait faire 6 croix dans la grille de 49. Le nombre de choix a-t-il augmenté ou diminué en 2008 ?
- Pour une course de 20 chevaux, combien de grilles de tiercé peut-on remplir ? Il s'agit de donner dans l'ordre quels seront les trois premiers chevaux.
- On doit choisir deux enseignants parmi vingt, pour faire passer un oral. Combien y a-t-il de choix possibles ?

Il est facile de se tromper entre les choix où l'on ne distingue pas et les choix où l'on distingue, sans distinguer et les choix, et il faut faire attention à la question posée. En pratique, en physique, on ne fera quasiment que des choix sans distinguer, donc des $\binom{N}{P}$, mais il vaut quand même mieux rester vigilant.

2.1.4 Le raisonnement combinatoire

Les outils de base s'appliquent directement dans les cas simples. Pour les cas plus compliqués, il faut réfléchir. La règle d'or, en combinatoire, est

- La réponse à une question du type « De combien de manières différentes peut-on ... » est un *entier* ! Vérifiez cette propriété sur votre formule.
- Quand on croit avoir la solution, toujours vérifier qu'elle marche pour $N = 1$, $N = 2$, etc.
- Quand on ne trouve pas la solution, commencer par faire le calcul à la main pour $N = 1$, $N = 2$, etc, en écrivant tous les cas possibles, puis essayer de *deviner* la solution. C'est toujours plus facile de démontrer un résultat quand on le connaît, et la recherche des solutions pour les petites valeurs de N donnera souvent l'idée qui permettra de conclure.

En comptant le même nombre de combinaisons de deux manières différentes, la combinatoire permet également de démontrer des formules algébriques qu'il serait peut-être plus difficile d'obtenir par l'algèbre pure. L'exemple le plus simple est que $\binom{N}{P} = \binom{N}{N-P}$ parce que choisir les P objets qu'on prend parmi N c'est la même chose que de choisir les $N - P$ qu'on ne prend pas. Voici quelques exemples plus intéressants :

- Montrer que $\binom{N}{P} = \binom{N-1}{P} + \binom{N-1}{P-1}$. (Sans utiliser la formule... Il faut se demander si on prend ou non le premier objet.)

- b) Au cours d'une soirée où se rencontrent cinq personnes, combien de poignées de main seront échangées ? En déduire que $1 + 2 + 3 + 4 = 4 \times 5/2$.
- c) En raisonnant sur le nombre de manière de choisir un nombre non spécifié d'objets parmi N , montrer que $2^N = \sum_{P=0}^N \binom{N}{P}$.
- d) Combien y a-t-il de mots de 8 lettres ? Combien y a-t-il de mots de 8 lettres avec exactement 0 consonnes, 1 consonne, 2 consonnes, etc. ? En déduire que

$$(a + b)^N = \sum_{P=0}^N \binom{N}{P} a^P b^{N-P}$$

(Formule importante qu'il faut connaître. Strictement parlant, la méthode donnée ne la démontre que pour a et b entiers, elle est évidemment valable pour a et b quelconques. On peut le voir en considérant les 2^N monômes que l'on obtient en développant le membre de gauche, en les regroupant et en les comptant.)

2.2 Probabilités

2.2.1 Probabilités discrètes

On considère des *expériences* (par exemple, lancer deux dés, un rouge et un bleu) qui peuvent avoir plusieurs *résultats* possibles (dans l'exemple, il y en a $6^2 = 36$: « le dé rouge vaut 1 et le dé bleu vaut 1 », « le dé rouge vaut 1 et le dé bleu vaut 2 », ... , « le dé rouge vaut 6 et le dé bleu vaut 6 ».)

Chaque fois qu'on répète l'expérience, on fait un *tirage*, et on appelle *événement* toute propriété (vraie ou fausse) du résultat d'un tirage (par exemple, « la somme des dés vaut 6 », « les deux dés ont la même valeur », « le dé rouge vaut 3 » sont des événements). En particulier, chacun des résultats possibles du tirage (« le dé rouge vaut 1 et le dé bleu vaut 1 », etc.) sont des événements

La *probabilité d'un événement* est, dans l'hypothèse où l'on ferait une infinité de tirages, la fraction des tirages où l'événement est réalisé. On a donc

$$0 \leq \text{Proba}(\text{événement}) \leq 1$$

La probabilité d'un événement impossible est 0, et la probabilité d'un événement sûr (qui est toujours vrai, quel que soit le tirage) est 1. Si on connaît les probabilités de chacun des résultats possibles de l'expérience, on peut calculer la probabilité de n'importe quel événement en additionnant les probabilités des résultats favorables. Ainsi, par exemple : $\text{Proba}(\text{Somme des dés}=4) = \text{Proba}(\text{Rouge}=1 \text{ et Bleu}=3) + \text{Proba}(\text{Rouge}=2 \text{ et Bleu}=2) + \text{Proba}(\text{Rouge}=3 \text{ et Bleu}=1)$.

En particulier l'événement sûr est réalisé quelque soit le résultat :

$$\sum_{\text{résultats possibles}} \text{Proba}(\text{résultat}) = 1 \tag{2.8}$$

C'est la condition de normalisation.

L'hypothèse la plus simple est de supposer que tous les résultats sont équiprobables : aucun n'est privilégié, ils ont tous la même chance se produire. En utilisant (2.8), on obtient $\text{Proba}(\text{résultat}) = \text{Cste} = 1/[\text{Nb de résultats possibles}]$, puis, pour un événement quelconque :

Dans le cas équiprobable, la probabilité d'un événement est le nombre de résultats favorables divisé par le nombre de résultats possibles.

- a) On lance deux dés, quelle est la probabilité que la somme vaille 6 ?
- b) Quelle est la probabilité que les deux dés soient des 6 ?
- c) Quelle est la probabilité qu'au moins l'un des deux dés soit un 6 ?

On peut aussi utiliser les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Proba}(A \boxed{\text{ET}} B) &= \text{Proba}(A) \times \text{Proba}(B) && \text{SI } A \text{ et } B \text{ sont indépendants} \\ \text{Proba}(A \boxed{\text{OU}} B) &= \text{Proba}(A) + \text{Proba}(B) - \text{Proba}(A \boxed{\text{ET}} B) \end{aligned}$$

où on dit que deux événements A et B sont indépendants si la probabilité d'observer B sachant que A est réalisé est la même que la probabilité d'observer B quand on ne suppose rien sur A . Cette notion coïncide avec la notion intuitive d'indépendance : par exemple, quand on lance les deux dés, le résultat du dé rouge est indépendant du résultat du dé bleu et on a $\text{Proba}(\text{Rouge} = 1 \text{ et Bleu} > 3) = \text{Proba}(\text{Rouge} = 1) \times \text{Proba}(\text{Bleu} > 3)$. Par contre, les événements « La somme vaut 11 » et « Le dé rouge vaut 6 » ne sont pas indépendants : si la somme des dés vaut 11, le dé rouge vaut certainement 6 ou 5, et donc la probabilité que ce soit un 6 est plus grande que si on n'avait rien supposé.

2.2.2 Variables aléatoires et espérance

Pour simplifier les expressions, on donne souvent un nom, par exemple X , au résultat d'un tirage. X est alors appelée *variable aléatoire* associée au tirage. Pour chaque variable aléatoire, on définit une *loi de probabilité* $p_X(x)$ par

$$p_X(x) = \text{Proba}(\text{la variable aléatoire } X \text{ est égale à } x). \tag{2.9}$$

(x est souvent un nombre, mais pas toujours.) Par exemple, si X est le résultat d'un dé, on a

$$p_X(1) = p_X(2) = p_X(3) = p_X(4) = p_X(5) = p_X(6) = \frac{1}{6} \text{ et } p_X(x) = 0 \text{ pour } x \notin \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}.$$

Une manière plus visuelle de décrire une variable aléatoire :

$$X = \begin{cases} 1 & \text{avec une probabilité } 1/6, \\ 2 & \text{avec une probabilité } 1/6, \\ 3 & \text{avec une probabilité } 1/6, \\ 4 & \text{avec une probabilité } 1/6, \\ 5 & \text{avec une probabilité } 1/6, \\ 6 & \text{avec une probabilité } 1/6. \end{cases} \tag{2.10}$$

Si on a deux variables aléatoires X et Y on peut définir une loi jointe $p_{X,Y}(x,y)$ définie comme la probabilité que X vaille x et Y vaille y , etc. Dans beaucoup de textes, malheureusement, on ne distingue pas la variable aléatoire des valeurs qu'elle peut prendre : tout est noté x (par exemple), et on écrit $p(x)$ la probabilité que la variable aléatoire x soit égale au nombre x .

Quand les résultats possibles d'un tirage sont des nombres (par exemple, le résultat d'un lancer de dé), on peut faire des calculs sur ces résultats. On définit ainsi l'espérance (ou valeur moyenne) de cette variable par

$$\boxed{\bar{X} = \sum_x x p_X(x)} \tag{2.11}$$

La somme se fait sur tous les résultats x possibles du tirage. L'espérance est également parfois notée $\langle X \rangle$ ou EX . Dans le cas du dé : $\bar{X} = 1 \times (1/6) + 2 \times (1/6) + \dots + 6 \times (1/6) = 3,5$.

Attention, il ne faut pas confondre l'espérance d'une variable aléatoire, que l'on vient de définir, et la moyenne arithmétique que l'on fait quand on additionne N nombres (par exemple les résultats d'un dé) et que l'on divise le résultat par N .¹

On peut calculer l'espérance de fonctions d'une ou plusieurs variables aléatoires. Par exemple

$$\overline{X^2} = \sum x^2 p_X(x).$$

Si X et Y sont deux variables aléatoires, et si λ est un nombre (un vrai nombre, qui ne dépend pas d'un tirage), alors

$\overline{\lambda} = \lambda$	toujours vrai,
$\overline{X + Y} = \overline{X} + \overline{Y}$	toujours vrai,
$\overline{\lambda X} = \lambda \overline{X}$	toujours vrai,
$\overline{X \times Y} = \overline{X} \times \overline{Y}$	si X et Y sont indépendants.

(En particulier, $\overline{X^2} \neq \overline{X}^2$, car les variables X et X ne sont pas indépendantes!)

a) Quelle est l'espérance du résultat d'un dé?

b) Quelle est l'espérance du carré du résultat d'un dé?

Parfois, appliquer directement (2.11) est compliqué, et il peut être plus simple d'écrire le résultat intéressant sous la forme d'une somme de variable aléatoires :

c) Quelle est l'espérance de la somme de N dés?

d) On lance N dés. Quel est l'espérance du nombre de 6 obtenus?

2.2.3 Variance et écart type

L'espérance d'une variable aléatoire nous donne une première information sur la distribution de cette variable. Une deuxième information importante est la différence typique qu'il y a entre un tirage de cette variable et son espérance. Par exemple, si on lance un dé, les résultats s'échelonnent uniformément entre 1 et 6 pour une espérance de 3,5. La différence typique est d'ordre 1,5. Par contre, si on lance 1 000 dés, qu'on additionne les résultats et qu'on divise le tout par 1 000, la variable aléatoire que l'on obtient ainsi a encore une moyenne de 3,5, mais il y a plus de neuf chances sur dix que le résultat soit compris entre 3,4 et 3,6. La différence typique entre le tirage et son espérance est donc plutôt d'ordre 0,05.

Les deux variables que l'on vient de décrire (le résultat d'un dé et la moyenne arithmétique de 1 000 dés) décrivent donc deux situations très différentes avec la même espérance. On pourra écrire, dans le premier cas, que le résultat vaut $3,5 \pm 1,5$ et, dans le deuxième cas, qu'il vaut $3,5 \pm 0,05$.

Le nombre utilisé pour caractériser cette différence typique est l'écart type, défini par

$\text{Variance de } X = \text{Var}(X) = \overline{(X - \overline{X})^2},$ $\text{Écart type de } X = \sqrt{\text{Var}(X)}.$
--

Nota : il pourrait paraître plus naturel de caractériser cette différence typique par le nombre $\overline{|X - \overline{X}|} =$ [espérance de la distance avec l'espérance]. En pratique, ces deux choix fonctionneraient aussi bien l'un que l'autre, mais le premier est beaucoup plus facile à calculer.

1. La relation entre espérance et moyenne arithmétique est la suivante : la moyenne arithmétique de N variables aléatoires identiques indépendantes tend vers l'espérance d'une de ces variables quand N tend vers l'infini.

L'écart type, souvent noté σ , est de la même dimension que X . La variance est un nombre positif, car c'est l'espérance d'un carré. En développant, on trouve une autre expression de la variance :

$$\text{Var}(X) = \overline{X^2 - 2\bar{X}X + \bar{X}^2} = \bar{X^2} - 2\bar{X}^2 + \bar{X}^2 = \bar{X^2} - \bar{X}^2.$$

(Il faut se souvenir que \bar{X} est un nombre et non une variable aléatoire pour faire ces simplifications.)
 λ étant un nombre, on voit facilement que

$\begin{aligned}\text{Var}(\lambda + X) &= \text{Var}(X), \\ \text{Var}(\lambda X) &= \lambda^2 \text{Var}(X).\end{aligned}$
--

- a) En déduire les propriétés correspondantes sur l'écart type.
 De plus, on a la propriété fondamentale suivante :

La variance d'une somme de variables aléatoires *indépendantes* est égale à la somme des variances de ces variables.

En effet, commençons par calculer la variance de $X + Y$:

$$\begin{aligned}\text{Var}(X + Y) &= \overline{(X + Y)^2} - \bar{X + Y}^2, \\ &= \bar{X^2} + 2\bar{XY} + \bar{Y^2} - (\bar{X}^2 + 2\bar{X}\bar{Y} + \bar{Y}^2), \\ &= \text{Var}(X) + \text{Var}(Y) + 2(\bar{XY} - \bar{X}\bar{Y}).\end{aligned}$$

En utilisant que X et Y sont indépendantes, il vient $\bar{XY} = \bar{X}\bar{Y}$, et on a donc bien $\text{Var}(X + Y) = \text{Var}(X) + \text{Var}(Y)$. On raisonne ensuite par récurrence : par exemple, pour trois variables, on écrit $\text{Var}(X + Y + Z) = \text{Var}(X + Y) + \text{Var}(Z) = \text{Var}(X) + \text{Var}(Y) + \text{Var}(Z)$.

Cette règle d'addition des variances permet de faire de nombreux calculs.

- b) On lance N dés et on fait la moyenne arithmétique des valeurs obtenues. Quel résultat final s'attend on à obtenir ? Avec quelle erreur ?
 c) On range N boules dans deux sacs. Chaque boule a une probabilité α d'arriver dans le sac de gauche, et $1 - \alpha$ dans le sac de droite. On note x la proportion de boules qui arrivent dans le sac de gauche. Combien valent l'espérance et la variance de x ?

2.2.4 Probabilités continues

Si on choisit un point au hasard sur une feuille carrée de 10 cm de côté, quelle est la probabilité que le point soit *exactement* à deux centimètres du bord gauche ? La réponse est zéro ; il y a une infinité de points, et la probabilité de tomber sur l'un d'eux en particulier est nulle. Par contre, quelle est la probabilité que le point choisi soit à une distance comprise entre 2,00 cm et 2,01 cm du bord gauche ? Les cas favorables correspondent à une bande de largeur 0,01 cm, alors que la feuille entière a une largeur de 10 cm. Si on suppose que tous les points peuvent être choisis de façon équiprobable, la probabilité recherchée est alors $\frac{0,01}{10} = 10^{-3}$.

Pour formaliser ce genre de problèmes où un tirage donne une variable aléatoire X prenant des valeurs continues (ici, X est la distance au bord de gauche), on introduit la *densité de probabilité* $\rho_X(x)$ définie par : si dx est infiniment petit, la probabilité que le tirage donne pour X un résultat compris entre x et $x + dx$ est :

$\text{Proba que } X \text{ soit entre } x \text{ et } x + dx = \rho_X(x) dx$	(2.12)
---	--------

Dans l'exemple de la feuille de papier, la probabilité d'être dans une bande de largeur dx est $\frac{dx}{10 \text{ cm}}$. On a donc $\rho_X(x) = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour $0 \leq x \leq 10 \text{ cm}$ et $\rho_X(x) = 0$ pour $x \notin [0, 10 \text{ cm}]$.

Une généralisation de (2.12) est, pour $a < b$,

$$\boxed{\text{Proba que } X \text{ soit entre } a \text{ et } b = \int_a^b \rho_X(x) dx} \quad (2.13)$$

Un tirage doit de toute façon donner un résultat, on a donc nécessairement

$$\boxed{\int \rho_X(x) dx = 1} \quad (2.14)$$

C'est la *condition de normalisation*. (L'intégrale porte sur toutes les valeurs possibles de X .)

Enfin, la définition de l'espérance devient :

$$\boxed{\bar{X} = \int x \rho_X(x) dx} \quad (2.15)$$

Nota 1 : une probabilité est un nombre inférieur à 1. Une densité de probabilité peut être supérieure à 1.

Nota 2 : comme la probabilité $\rho_X(x) dx$ est sans dimension, si x a une dimension physique, alors $\rho_X(x)$ a l'inverse de cette dimension.

2.2.5 La distribution gaussienne

Une densité de probabilité *très* importante est la gaussienne :

$$\boxed{\rho_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right)},$$

pour deux paramètres m et σ (avec $\sigma > 0$) donnés.

a) Vérifier la condition de normalisation et calculer l'espérance et la variance d'une variable gaussienne.

Il faut savoir par cœur reconnaître et écrire une distribution gaussienne ayant une espérance et un écart type donnés.

Quelques ordres de grandeur qu'il faut connaître :

Probabilité que X soit compris entre	$m - \sigma$ et $m + \sigma$:	0,68 ;
" " " " " "	$m - 2\sigma$ et $m + 2\sigma$:	0,95 ;
" " " " " "	$m - 3\sigma$ et $m + 3\sigma$:	0,997 ;
" " " " " "	$m - 4\sigma$ et $m + 4\sigma$:	0,999 94.

Une propriété importante de la gaussienne est :

Si X et Y sont deux variables aléatoires gaussiennes indépendantes, alors $X + Y$ est également une variable aléatoire gaussienne.

b) Quels sont alors l'espérance et l'écart type de $X + Y$?

2.2.6 Le théorème central limite

On suppose maintenant que l'on ajoute un grand nombre de variables aléatoires indépendantes X_1, X_2, \dots, X_N ayant la même loi de probabilité. (Par exemple, on ajoute les résultats d'un dé.) On note m et σ^2 l'espérance et la variance d'une de ces variables. On sait que la somme S de toutes ces variables a une moyenne Nm et une variance $N\sigma^2$, ce qui signifie que, typiquement, S vaut Nm à $\sigma\sqrt{N}$ près.

Le théorème central limite dit que, dans la limite où N est grand et pour les valeurs « probables » de S (c'est-à-dire tels que $S - Nm$ est d'ordre $\sigma\sqrt{N}$), la densité de probabilité de S est donnée par une gaussienne.

(Plus précisément, la densité de probabilité de la variable $Y = (S - Nm)/(\sigma\sqrt{N})$ tend vers la gaussienne quand $N \rightarrow \infty$.)

Prenons un exemple important. On considère un gaz de N particules dans une boîte de volume V . On considère une région (ouverte) de volume v à l'intérieur de la boîte. Combien y a-t-il de particules du gaz dans cette région ?

Réponse : Intuitivement, il y en a $N(v/V)$. Mais ce résultat n'est qu'une valeur moyenne. En pratique, le nombre n de particules dans la région fluctue puisque les particules du gaz sont agitées et vont passer leur temps à rentrer et sortir de cette région. Calculons l'espérance et la variance de n . On pose $\alpha = v/V$. Chaque particule a une probabilité α d'être dans la région v , et $1 - \alpha$ d'être en dehors de cette région. On pose ξ_k la variable aléatoire qui vaut 1 si la k -ème particule est dans la région v et 0 sinon. On a $\overline{\xi_k} = \alpha$ et $\text{Var}(\xi_k) = \alpha(1 - \alpha)$. D'autre part, $n = \xi_1 + \dots + \xi_N$, et les variables ξ_k sont indépendantes les unes des autres (c'est vrai, par définition, pour un gaz parfait, et c'est une très bonne approximation pour un gaz réel qui n'est pas trop froid). On a donc $\overline{n} = N\alpha$ et $\text{Var}(n) = N\alpha(1 - \alpha)$. L'espérance redonne donc bien le résultat intuitif, mais on a appris en plus que les fluctuations de n sont d'ordre $\sqrt{N\alpha(1 - \alpha)}$. Si $N \approx 10^{20}$, on voit que les fluctuations sont 10^{10} fois plus petites que l'espérance ou, autrement dit, que la différence typique entre la valeur fluctuante de n et l'espérance \overline{n} apparaît au *dixième chiffre significatif*. Enfin, on a pu écrire n comme une somme de beaucoup de variables aléatoires indépendantes, le théorème central limite nous donne donc que la loi de distribution de n pour les valeurs probables de n est donnée par

$$\rho(n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N\alpha(1 - \alpha)}} \exp\left(-\frac{(n - Nm)^2}{2N\alpha(1 - \alpha)}\right).$$

2.3 Réponses aux questions

2.1 La combinatoire

Les plaques d'immatriculation des voitures sont composées, depuis 2009, de deux lettres, un tiret, trois chiffres, un tiret, deux lettres. Les lettres I, O et U sont interdites (elles ressemblent trop à 1, 0, V). Il est interdit d'avoir deux W à gauche (cette combinaison est réservée aux immatriculations provisoires), il est interdit d'avoir un double S à gauche ou à droite, et le triple 0 est interdit au milieu. Combien y a-t-il de plaques différentes possibles ? *Réponse :* $(23^2 - 2) \times 999 \times (23^2 - 1)$.

2.1.1 Addition, multiplication, puissance

- Combien y a-t-il de mots de 8 lettres ? *Réponse :* 26^8 .
- Un spin peut être UP ou DOWN. Combien y a-t-il de configurations possibles pour N spins ? *Réponse :* 2^N .
- Combien y a-t-il de mots de 8 lettres de la forme consonne, consonne, consonne, voyelle, consonne, voyelle, voyelle, consonne ? *Réponse :* $20 \times 20 \times 20 \times 6 \times 20 \times 6 \times 6 \times 20 = 20^5 \times 6^3$.

2.1.2 La factorielle

- a) De combien de manières différentes peut-on numéroté N particules ? *Réponse* : $N!$
- b) Un voyageur de commerce doit passer par N villes avant de revenir à son point de départ. Combien y a-t-il de trajets possibles ? *Réponse* : $N!$
- c) On veut asseoir 11 personnes, 6 hommes et 5 femmes, sur un banc, en respectant une alternance homme/femme. De combien de manières différentes cela est-il possible ? *Réponse* : $6! \times 5!$ (forcément les hommes sur les places impaires et les femmes sur les places paires)
- d) On veut asseoir 10 personnes, 5 hommes et 5 femmes, sur un banc, en respectant une alternance homme/femme. De combien de manières différentes cela est-il possible ? *Réponse* : $2 \times 5! \times 5!$ (il y a $5! \times 5!$ configurations avec les hommes sur les places paires, et $5! \times 5!$ configurations avec les hommes sur les places impaires).

2.1.3 Les arrangements et les combinaisons

- a) Combien y a-t-il de mots de 8 lettres avec 5 consonnes et 3 voyelles ? *Réponse* : $\binom{8}{3} 20^5 6^3$. Il faut choisir les trois emplacements où on met des voyelles, puis choisir pour chaque emplacement soit une consonne (20 choix) soit une voyelle (6 choix).
- b) Parmi 200 spins, combien y a-t-il de configurations où la moitié des spins sont UP ? Application numérique. *Réponse* : $\binom{200}{100}$. Il s'agit de choisir quels sont les spins qui seront dans l'état UP. La formule (2.5) donne que $\ln \binom{200}{100} \approx 200 \ln 2 \approx 140$. Il s'agit donc d'un très grand nombre !
- c) Au Loto, il faut faire 5 croix dans une grille de 49 cases et 1 croix dans une grille de 10 cases. Combien y a-t-il de choix différents possibles ? *Réponse* : $\binom{49}{5} \times 10 \approx 1910^6$. Avant 2008, la grille de 10 cases n'existait pas mais il fallait faire 6 croix dans la grille de 49. Le nombre de choix a-t-il augmenté ou diminué en 2008 ? *Réponse* : Il a augmenté d'un facteur $15/11$.
- d) Pour une course de 20 chevaux, combien de grilles de tiercé peut-on remplir ? Il s'agit de donner dans l'ordre quels seront les trois premiers chevaux. *Réponse* : $20 \times 19 \times 18$. On choisit trois chevaux parmi 20, mais en les distinguant : on choisit le premier arrivé, et le deuxième arrivé, et le troisième arrivé.
- e) On doit choisir deux enseignants parmi vingt, pour faire passer un oral. Combien y a-t-il de choix possibles ? *Réponse* : ça dépend ! Si l'oral se passe devant les deux enseignants, la réponse est $\binom{20}{2} = 20 \times 19/2$. Si, au contraire, il s'agit de choisir un titulaire et un remplaçant, la réponse est 20×19 .

2.1.4 Le raisonnement combinatoire

- a) Montrer que $\binom{N}{P} = \binom{N-1}{P} + \binom{N-1}{P-1}$. (Sans utiliser la formule... Il faut se demander si on prend ou non le premier objet.) *Réponse* : Si je ne prends pas le premier objet, il faut encore que j'en choisisse P parmi les $N - 1$ restant. Si je prends le premier objet, je n'en ai plus que $P - 1$ à choisir parmi les $N - 1$ restant.
- b) Au cours d'une soirée où se rencontrent cinq personnes, combien de poignées de main seront échangées ? En déduire que $1 + 2 + 3 + 4 = 4 \times 5/2$. *Réponse* : $\binom{5}{2} = 10$ car le nombre de poignées de main est égal au nombre de manières de choisir (sans les distinguer) 2 personnes parmi 5. Mais la première personne arrivée ne serre aucune main, la deuxième personne sert la main du premier, la troisième personne sert la main des deux premiers, etc. jusqu'à la cinquième personne qui sert quatre mains.
- c) En raisonnant sur le nombre de manières de choisir un nombre non spécifié d'objets parmi N , montrer que $2^N = \sum_{P=0}^N \binom{N}{P}$. *Réponse* : Il y a 2^N manières possibles de choisir des objets car chaque objet peut être dans l'état « choisi » ou dans l'état « pas choisi ». On peut décomposer ces configurations en celle où l'on choisit aucun objet ($\binom{N}{0} = 1$ possibilité), celles où l'on choisit 1 objet ($\binom{N}{1}$ possibilités), etc, jusqu'à celle où l'on choisit tous les N objets ($\binom{N}{N} = 1$ possibilité).
- d) Combien y a-t-il de mots de 8 lettres ? Combien y a-t-il de mots de 8 lettres avec exactement 0 consonnes, 1 consonne, 2 consonnes, etc. ? En déduire que

$$(a + b)^N = \sum_{P=0}^N \binom{N}{P} a^P b^{N-P}$$

Réponse : Il y a $(20 + 6)^8$ mots de 8 lettres, chaque terme de la somme est le nombre de mots avec P consonnes.

2.2 Probabilités

2.2.1 Probabilités discrètes

- a) On lance deux dés, quelle est la probabilité que la somme vaille 6 ? *Réponse* : Il y a 36 résultats possibles, et 5 résultats favorables : (1, 5), (2, 4), (3, 3), (4, 2) et (5, 1). La probabilité est donc $5/36$.

- b) Quelle est la probabilité que les deux dés soient des 6 ? *Réponse* : Il n'y a qu'un cas favorable, et donc une probabilité $1/36$.
- c) Quelle est la probabilité qu'au moins l'un des deux dés soit un 6 ? *Réponse* : Il y a 11 résultats favorables : (1, 6), (2, 6), (3, 6), (4, 6), (5, 6), (6, 6), (6, 1), (6, 2), (6, 3), (6, 4) et (6, 5), et donc une probabilité $11/36$. Il faut bien faire attention à ne pas compter deux fois le cas (6, 6).

2.2.2 Variables aléatoires et moyenne

- a) Quelle est l'espérance du résultat d'un dé ? *Réponse* : En appliquant directement (2.11), on obtient $\frac{1}{6} \times 1 + \frac{1}{6} \times 2 + \frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{6} \times 4 + \frac{1}{6} \times 5 + \frac{1}{6} \times 6 = \frac{7}{2}$.
- b) Quelle est l'espérance du carré du résultat d'un dé ? *Réponse* : En appliquant directement (2.11), on obtient $\frac{1}{6} \times 1^2 + \frac{1}{6} \times 2^2 + \frac{1}{6} \times 3^2 + \frac{1}{6} \times 4^2 + \frac{1}{6} \times 5^2 + \frac{1}{6} \times 6^2 = \frac{91}{6}$. Ce résultat est différent du carré de la moyenne du résultat d'un dé, $\frac{49}{4}$.
- c) Quelle est l'espérance de la somme de N dés ? *Réponse* : Posons S la variable aléatoire définie comme la somme de N dés. Il ne faut pas essayer d'appliquer (2.11), parce que la loi de probabilité de S est trop compliquée. Par contre, si on note X_k le résultat du k -ème dé, on a $S = X_1 + X_2 + \dots + X_N$ et donc $\bar{S} = \bar{X}_1 + \bar{X}_2 + \dots + \bar{X}_N = N \frac{7}{2}$.
- d) On lance N dés. Quel est le nombre moyen de 6 obtenus ? *Réponse* : Soit A le nombre de 6 obtenus. Ici encore la loi de probabilité de A n'est pas très simple. On introduit les variables aléatoires ξ_k , telles que $\xi_k = 1$ si le k -ème dé est un 6 et $\xi_k = 0$ sinon. Alors, on a $A = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_N$ et donc $\bar{A} = \bar{\xi}_1 + \bar{\xi}_2 + \dots + \bar{\xi}_N$. D'autre part, $\bar{\xi}_k = \frac{1}{6} \times 1 + \frac{5}{6} \times 0 = \frac{1}{6}$, et donc $\bar{A} = N \frac{1}{6}$.

2.2.3 Variance et écart type

- a) En déduire les propriétés correspondantes sur l'écart type. *Réponse* : $\sigma_{\lambda+X} = \sigma_X$ et $\sigma_{\lambda X} = |\lambda| \sigma_X$. Vous n'avez, bien sûr, pas oublié de prendre la valeur absolue de λ .
- b) On lance N dés et on fait la moyenne arithmétique des valeurs obtenues. Quel résultat final s'attend on à obtenir ? Avec quelle erreur ? *Réponse* : Posons X_1, X_2, \dots, X_N les résultats des N lancer. Tous les dés sont identiques, donc les X_k ont tous la même espérance (que l'on note $\bar{X} = \frac{7}{2}$) et la même variance (que l'on note $\text{Var}(X) = \frac{35}{12}$.) On s'intéresse à la variable $Y = \frac{1}{N}(X_1 + \dots + X_N)$. On a d'abord $\bar{Y} = \frac{1}{N}(\bar{X}_1 + \dots + \bar{X}_N) = \bar{X}$. De la même manière, comme les variables sont indépendantes, on a $\text{Var}(Y) = \frac{1}{N^2}(\text{Var}(X_1) + \dots + \text{Var}(X_N)) = \frac{1}{N} \text{Var}(X)$. L'écart type de Y est donc \sqrt{N} fois plus petit que l'écart type de X . Quand N est grand, cet écart type tend vers 0, ce qui signifie que la valeur typique de Y est très proche de son espérance, avec une différence d'ordre $\frac{1}{\sqrt{N}}$. C'est ce qu'on appelle la loi des grands nombres.
- c) On range N boules dans deux sacs. Chaque boule a une probabilité α d'arriver dans le sac de gauche, et $1 - \alpha$ dans le sac de droite. On note x la proportion de boules qui arrivent dans le sac de gauche. Combien valent l'espérance et la variance de x ? *Réponse* : Soit ξ_k la variable qui vaut 1 si la k -ème boule est dans le sac de gauche (proba. α), et 0 sinon (proba. $1 - \alpha$). On obtient facilement $\bar{\xi}_k = \alpha$ et $\text{Var}(\xi_k) = \alpha(1 - \alpha)$. D'autre part, $x = (\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_N)/N$. On en déduit $\bar{x} = \alpha$ et $\text{Var}(x) = \alpha(1 - \alpha)/N$.

2.2.5 La distribution gaussienne

- a) Vérifier la condition de normalisation et calculer l'espérance et la variance d'une variable gaussienne. *Réponse* : La moyenne vaut m et l'écart type vaut σ , bien sûr, mais vérifiez le *vraiment* !
- b) Quels sont alors la moyenne et l'écart type de $x + y$? *Réponse* : Ce sont respectivement $m_x + m_y$ et $\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$.

Chapitre 3

Rappels de thermodynamique

Ce chapitre est entièrement un chapitre de rappels. Il est de ce fait rédigé de manière très synthétique, voire allusive et nous renvoyons vers les livres de Licence pour les développements.

3.1 Introduction

Grandeurs extensives et intensives

Si on jette la moitié d'un système macroscopique à pression et température fixées (on vide une bouteille d'eau, par exemple), sa masse est divisée par deux, ainsi que son volume, son énergie interne, son entropie, etc. : ces quantités sont dites **extensives**.

À l'opposé, la température et la pression ne varient pas ; ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité macroscopique de matière considérée. Ce sont des quantités dites **intensives**.

Le rapport de deux quantités extensives est une quantité intensive : par exemple, la densité numérique (nombre de particules par unité de volume), la masse volumique, l'énergie moyenne par particule.

État d'équilibre

Pour des quantités de matière **macroscopiques**, c'est-à-dire contenant typiquement plus de 10^8 particules, les quantités expérimentalement mesurables comme la pression et les chaleurs spécifiques dépendent, **à l'équilibre**, d'un nombre extrêmement réduit de paramètres physiques (affirmation qui est le résultat d'innombrables mesures).

Pour un corps pur sous une seule phase, les quantités intensives (comme la pression ou la chaleur spécifique) ne **dépendent que de deux paramètres intensifs**, par exemple T et V/N :

$$p = \text{Fonction} \left(T, \frac{V}{N} \right), \quad c_v = \frac{C_v}{N} = \text{Fonction} \left(T, \frac{V}{N} \right). \quad (3.1)$$

(c_v est la chaleur *spécifique* à volume constant. V/N est le volume spécifique. De manière générale, « spécifique » signifie « ramené à une seule particule ». On rappelle la définition de C_v et c_v : pour augmenter la température d'un corps de dT lors d'une transformation à volume constant il faut fournir une énergie (sous forme de chaleur) $dE = C_v dT = N c_v dT$. C'est une quantité importante car facilement mesurable.)

La relation entre p , T et V/N est l'équation d'état. Pour un mélange de k espèces non réagissantes avec N_1 particules de l'espèce 1, \dots , N_k particules de l'espèce k , l'équation d'état s'écrit :

$$p = \text{Fonction} \left(T, \frac{V}{N}, x_1, \dots, x_k \right), \quad (3.2)$$

où $x_i = N_i/(N_1 + N_2 + \dots + N_k)$ est la proportion de particules de l'espèce i . La chaleur spécifique à volume constant s'écrit alors

$$c_v = \frac{C_v}{N} = \text{Fonction} \left(T, \frac{V}{N}, x_1, \dots, x_k \right). \quad (3.3)$$

Comme, par définition, $x_1 + \dots + x_k = 1$, ces fonctions ne dépendent que de $k + 1$ paramètres intensifs indépendants. *Ces paramètres sont les variables (au sens mathématique du terme) qui définissent l'état thermodynamique macroscopique du système.*

Malheureusement, ces fonctions ne sont pas en général des fonctions mathématiquement connues, mais elles peuvent être déterminées point par point par des résultats de mesures, le résultat ne dépendant pas de l'experimentateur, mais uniquement de la nature du corps pur ou du mélange. Certains comportements généraux sont connus par l'expérience : forme générique des diagrammes de phases, etc. Nous en reparlerons dans ce cours au chapitre 9.

3.2 L'énergie interne

L'énergie interne (notée E ou U) est une quantité extensive :

$$E = N \text{ Fonction} \left(T, \frac{V}{N}, x_1, \dots, x_k \right). \quad (3.4)$$

qui représente l'énergie microscopique présente dans le système.

À partir des mesures de chaleur spécifique à volume constant, on peut déduire grâce à des mesures de chaleur spécifique à volume constant l'énergie interne d'un système à une constante additive près :

$$E(N, V, T, \dots) - E(N, V, T_0, \dots) = \int_{T_0}^T C_v(N, V, T', \dots) dT'. \quad (3.5)$$

Dans une perspective de physique statistique, l'énergie interne d'un système matériel au repos à l'équilibre dans un état macroscopique caractérisé par les paramètres $(T, \frac{V}{N}, x_1, \dots, x_k)$ est la valeur moyenne (ou plutôt l'espérance) de l'énergie mécanique sur l'ensemble des états microscopiques qui réalisent cet état macroscopique :

$$E = \overline{\text{Énergie cinétique}} + \overline{\text{Énergie potentielle d'interaction entre particules}}. \quad (3.6)$$

À cause du grand nombre de particules, nous verrons que les fluctuations sont faibles et que cette valeur moyenne est aussi la valeur la plus probable et la valeur typiquement réalisée.

Dans un gaz parfait (ou en première approximation un gaz réel), l'énergie potentielle d'interaction est négligeable, l'énergie interne se réduit à l'énergie cinétique moyenne de l'ensemble des particules dans le référentiel barycentrique. On sait que l'énergie cinétique *de translation* moyenne est $\frac{3}{2}k_B T$ par particule et donc, pour un gaz monoatomique,

$$E = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (3.7)$$

Pour un gaz diatomique, il faut ajouter un terme d'énergie cinétique de *rotation* ; on trouve que dans un grand domaine de température

$$E = \frac{5}{2} N k_B T. \quad (3.8)$$

Ce sont les lois de Joule.

Dans un liquide ou un solide, les particules sont à des distances typiques de l'ordre de 1 à 3 Å, l'interaction potentielle (Lennard-Jones) entre ces particules n'est plus négligeable, et, à travers la moyenne de cette interaction sur les états microscopiques, l'énergie interne dépend du volume du système (car changer le volume, c'est changer la distance moyenne entre les particules).

3.3 L'entropie et le deuxième principe de la thermodynamique

L'entropie notée S est une quantité introduite en 1850 par Clausius pour expliquer le fonctionnement des machines à vapeur et expliquer pourquoi spontanément la chaleur passe des corps chauds vers les corps froids. C'est une quantité **extensive** qui n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique. On peut l'écrire comme une **fonction des autres paramètres extensifs** du système. Par exemple, pour un corps pur :

$$S = S(E, N, V). \quad (3.9)$$

Pour un mélange de k espèces, S dépend de N_1, \dots, N_k . **La connaissance de la fonction $S(E, N, V)$ pour un système donné permet de retrouver toutes les quantités thermodynamiques de ce système.**

Température, pression et potentiels chimiques s'écrivent comme des dérivées de S par rapport à ses variables :

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \sum_{j=1}^k \frac{\mu_j}{T}dN_j \quad (3.10)$$

En inversant cette relation, on trouve l'équation peut-être plus familière

$$dE = T dS - p dV + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j, \quad (3.11)$$

où on reconnaît travail $\delta W = -p dV$ et chaleur $\delta Q = T dS$ reçus lors d'une transformation infinitésimale réversible.

|| **Exercice** : Quel est l'équivalent pour l'entropie de la formule (3.5) ? La réponse est dans le chapitre 4 !

L'entropie totale d'un système composé de deux sous-systèmes A et B (chacun à l'équilibre, et à l'équilibre entre eux, bien sûr) est la somme des entropies des deux sous-systèmes :

$$S_{\text{total}} = S_A + S_B. \quad (3.12)$$

L'entropie permet de déterminer l'état d'équilibre ; c'est le **deuxième principe de la thermodynamique** :

L'équilibre thermodynamique d'un système isolé (pas d'échange de chaleur [adiabatique] ni de travail [volume constant] avec l'extérieur) est tel que l'entropie est maximale compte tenu des contraintes

Nous discuterons plus en détail la signification de cette propriété dans les chapitres 4 et 5 et nous montrerons qu'elle implique les propriétés usuelles quand on met deux corps **en contact thermique** :

- la chaleur va s'écouler **du corps chaud vers le corps froid** jusqu'à ce que **la température devienne uniforme**,
- si les corps sont séparés par une **paroi mobile**, le volume du corps à plus haute pression va augmenter et celui du corps à plus basse pression va diminuer jusqu'à ce que **les deux pressions s'égalisent**,
- si les corps sont séparés par une **paroi perméable**, les particules vont diffuser du corps ayant le plus haut potentiel chimique vers celui ayant le plus faible potentiel chimique jusqu'à ce que les **potentiels chimiques soient égaux**.

3.4 Différentielles et dérivées partielles

À partir d'une différentielle comme (3.10) ou (3.11), on peut écrire des dérivées partielles. Par exemple

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N_j}, \quad p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, N_j}. \quad (3.13)$$

On voit donc que l'on peut écrire la pression comme une dérivée de l'énergie interne par rapport au volume mais à entropie constante! Tant du point de vue des mesures que de la compréhension physique, ce résultat n'est pas extrêmement simple a priori, mais il faut faire attention à ne pas se tromper : dans une dérivée partielle, la quantité que l'on maintient constante est très importante.

Par exemple, si on décide d'écrire l'énergie interne comme une fonction de T , N , V , on obtient la différentielle

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V, N} dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{T, N} dV + \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{T, V} dN. \quad (3.14)$$

Grâce au premier principe de la thermodynamique, on comprend que la première de ces dérivées partielles est aisément mesurable c'est C_v , la capacité calorifique totale du système à volume constant (y réfléchir). Par contre la deuxième dérivée partielle est difficile à mesurer directement (essayer d'y réfléchir) et n'a *strictement rien à voir avec la pression*. On peut s'en rendre compte aisément sur l'exemple du gaz parfait où elle est nulle!

3.5 Autres potentiels thermodynamiques

Pour obtenir la pression, on peut dériver E en gardant S constant, mais ce n'est pas forcément très agréable à faire : a-t-on vraiment envie d'écrire E comme une fonction de S (et de N , et de V)? On préfère naturellement travailler avec T comme variable plutôt que S . Pour cette raison, on définit l'énergie libre

$$F = E - TS, \quad (3.15)$$

dont la différentielle pour un corps pur (pour simplifier) est, à partir des équations (3.10) et (3.11),

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN. \quad (3.16)$$

On voit que F est naturellement une fonction des variables T , V et N et que

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}. \quad (3.17)$$

On a donc pu écrire p comme une dérivée par rapport au volume à température constante en utilisant une nouvelle fonction d'état. Utiliser F plutôt que E est particulièrement pratique lorsqu'on travaille avec un système maintenu à température constante par un thermostat. On montre en particulier que **l'équilibre thermodynamique d'un système maintenu à température constante mais sans échange de travail avec l'extérieur [volume constant] est l'état (compatible avec les contraintes) tel que F est minimal.**

Si on travaille avec un système en contact avec un thermostat et maintenu à pression constante (par exemple une expérience faite à l'air libre dans un bain-marie), la bonne fonction thermodynamique est l'enthalpie libre G définie par

$$G = E - TS + pV, \quad (3.18)$$

et dont la différentielle est

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN. \quad (3.19)$$

Les variables naturelles de G sont donc T , p et N . De plus, des considérations simples sur l'extensivité permettent de montrer que

$$G = N\mu. \quad (3.20)$$

Enfin, pour un système maintenu à température et pression constantes, l'équilibre thermodynamique est l'état (compatible avec les contraintes) tel que G est minimal.

3.6 Exemple du gaz parfait

À partir des lois de la thermodynamique, on peut calculer l'entropie d'un gaz parfait de N particules à la température T et dans un volume V :

$$S = N \left(c_v \ln \frac{E}{N} + k_B \ln \frac{V}{N} + \text{Cste} \right). \quad (3.21)$$

On a supposé c_v indépendant de la température. Pour un gaz monoatomique, $c_v = \frac{3}{2}k_B$; pour un gaz diatomique aux températures usuelles, $c_v = \frac{5}{2}k_B$. La thermodynamique ne permet pas de déterminer la constante; on la calculera à l'aide de considérations microscopiques dans la suite de ce cours.

Exercice : 1) Refaire le calcul de S . 2) On considère une détente de Joule : un gaz parfait est dans une enceinte de volume V , on ouvre une porte donnant sur une autre enceinte de même volume mais initialement vide. Quelle est la température finale? Montrer que $\Delta S = Nk_B \ln 2$. 3) De manière générale, pourquoi un gaz occupe-t-il tout l'espace disponible? Montrer que ce résultat se justifie facilement à l'aide du deuxième principe. 4) On considère une diffusion isotherme, isobare de deux gaz l'un dans l'autre : N_1 molécules d'azote et N_2 molécules d'oxygène contenus dans deux récipients distincts sont mis en relation par un tuyau entre les deux récipients. Justifier que c'est équivalent à une double détente de Joule et que l'entropie de mélange vaut

$$\Delta S = N_1 k_B \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 k_B \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2}$$

Cette variation d'entropie est manifestement positive; qu'est-ce que cette remarque nous apprend?

Si on dérive l'équation (3.21) par E et qu'on utilise (3.10), on retrouve l'expression de l'énergie interne du gaz parfait. Si on dérive par V , on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits. Si on dérive par N , on trouve l'expression de μ :

$$\mu = -c_v T \ln \frac{E}{N} - k_B T \ln \frac{V}{N} + \text{Cste}' T. \quad (3.22)$$

On aurait pu trouver la même expression sans dériver à partir de des équations (3.18) et (3.20).

|| **Exercice :** Calculer μ en utilisant ces deux méthodes.

Parfois, il est plus pratique d'avoir une expression de μ qui ne fait intervenir que les variables intensives :

$$\mu = -c_p T \ln T + k_B T \ln p + \text{Cste}'' T. \quad (3.23)$$

|| **Exercice :** Vous rappelez-vous de la relation de Mayer? Démontrez (3.23).

On voit que le potentiel chimique est d'autant plus élevé que la densité numérique de particule (ou, c'est équivalent, la pression) est grande. Comme les particules ont tendance à aller des régions de fort potentiel chimique vers les régions de faible potentiel chimique, elles vont avoir tendance à se diluer et à diminuer leur densité numérique; c'est la diffusion. L'équation (3.10) donnant la définition de S nous montre par ailleurs de manière tout à fait générale que S croît quand μ décroît.

Chapitre 4

Ensemble microcanonique

4.1 Un exemple : une assemblée de spins

On considère un solide paramagnétique. Une approximation simple est de ramener ce système à une assemblée de N spins $1/2$ fixés sur un réseau et qui peuvent s'orienter librement et sans interactions¹. On pose μ_i la projection du moment magnétique du spin i selon l'axe des z . En mécanique quantique, μ_i ne peut prendre que deux valeurs² :

$$\mu_i = \pm\mu. \quad (4.1)$$

Pour des électrons, la valeur de μ introduite ici est le magnéton de Bohr ; pour des atomes d'hélium-3 ce serait le magnéton nucléaire. Les deux états du moment magnétique sont souvent notés $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$, ou encore $|+\rangle$ et $|-\rangle$, ou encore UP et DOWN.

On ne s'intéresse qu'aux états microscopiques (ou, en abrégé, **micro-états**) qui sont des états propres de l'hamiltonien. Pour décrire un de ces états, il faut et il suffit de donner la valeur des N moments magnétiques μ_i . Par exemple, pour $N = 5$, voici un micro-état : $(|\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle)$.

Si on connaît l'état microscopique du système, on peut déterminer sa magnétisation M . Posons N_\uparrow le nombre de moments magnétiques $|\uparrow\rangle$ et $N_\downarrow = N - N_\uparrow$ le nombre de moments magnétiques $|\downarrow\rangle$. Alors

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i = \mu(N_\uparrow - N_\downarrow). \quad (4.2)$$

En fait, il est plus pratique de parler du **taux d'aimantation** m défini par

$$m = \frac{M}{N\mu} = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N} = \frac{2N_\uparrow - N}{N}. \quad (4.3)$$

Ce taux m est compris entre -1 (tous les moments magnétiques sont vers le bas) et $+1$ (ils sont tous vers le haut).

Si m et M peuvent être facilement mesurés, ils ne permettent pas, bien sûr, de reconstituer le micro-état, puisqu'il y a en général beaucoup de micro-états correspondant à une valeur de m donnée.

Comment savoir dans quel micro-état se trouve le système à l'équilibre thermodynamique ? On ne peut espérer qu'une description probabiliste ; tout s'agit au niveau microscopique et le

1. Le spin $1/2$ est le prototype des problèmes où un objet microscopique peut être potentiellement dans deux états quantiques distincts. Un autre exemple simple dont vous avez peut-être entendu parler en chimie ou biologie est celui des molécules chirales qui peuvent être droites ou gauches (lévogyres ou dextrogyres). Du point de vue des propriétés statistiques tous ces systèmes se comportent de la même façon.

2. Si le système considéré n'est plus un spin $1/2$, mais un spin J (rappelons que J est entier ou demi-entier), il existe $2J + 1$ états quantiques distincts pour chaque objet individuel.

système évolue très vite de micro-état en micro-état. Si l'on a de bonnes raisons de penser que le système peut effectivement se trouver dans n'importe lequel de ces états microscopiques, sans aucun biais³, la seule hypothèse raisonnable est **l'équiprobabilité de tous les micro-états**; c'est l'hypothèse fondamentale microcanonique. Si Ω est le nombre de micro-états accessibles au système, la probabilité que le système soit dans un micro-état particulier σ est alors

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{\Omega}. \quad (4.4)$$

Si on impose une contrainte au système (par exemple, on peut fixer la valeur m du taux d'aimantation), il ne faut compter que les micro-états *accessibles* aux systèmes, c'est-à-dire les micro-états compatibles avec la contrainte.

Commençons par supposer qu'on laisse le système de N spins entièrement libre; tous les micro-états sont accessibles. Comme chacun des N moments magnétiques peut prendre deux valeurs différentes, le nombre total Ω_{total} de micro-états est

$$\Omega_{\text{total}} = 2^N, \quad (4.5)$$

et chaque micro-état a une probabilité 2^{-N} . Pour des systèmes physiques macroscopiques, on a $N > 10^8$ et Ω_{total} est une quantité astronomique qu'il est difficile d'appréhender.

|| **Exercice** : Combien faut-il de feuilles de papier pour écrire la valeur de $2^{(10^8)}$?

Pour obtenir des nombres plus aisément manipulables, on préfère travailler avec les logarithmes et on écrira plutôt

$$\ln \Omega_{\text{total}} = N \ln 2. \quad (4.6)$$

Remarquez que $\ln \Omega_{\text{total}}$ est une quantité extensive, proportionnelle à N . Nous reviendrons sur cette propriété.

Cette règle d'équiprobabilité peut, a priori, sembler étrange : on est en train de dire que l'état entièrement ordonné ($|\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, \dots$) a une probabilité égale à n'importe quel état désordonné ($|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\downarrow\rangle, \dots$). Pourtant, d'un point de vue macroscopique, on s'attend à ce que le système laissé à lui-même ait une magnétisation nulle, et il est gênant de penser que, par hasard, le système puisse avoir tous ses spins alignés dans un même sens. Tout cela est vrai. Ce qui se passe, c'est qu'il y a **beaucoup plus** de micro-états désordonnés que de micro-états ordonnés et que, donc, on a toutes les chances d'observer le système dans l'un de ces états désordonnés⁴.

Pour être plus quantitatif, comptons le nombre de micro-états ayant un taux de magnétisation m donné. Pour que l'équation (4.3) soit vérifiée sachant que $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$, on voit facilement que

$$N_{\uparrow} = \frac{1+m}{2}N, \quad N_{\downarrow} = \frac{1-m}{2}N. \quad (4.7)$$

On détermine alors le nombre $\Omega(m)$ de micro-états ayant une magnétisation m en comptant le nombre de manières de choisir parmi les N moments magnétiques lesquels seront les N_{\uparrow} moments $|\uparrow\rangle$. La réponse est donnée dans la section 2.1.3 :

$$\Omega(m) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \binom{N}{\frac{1+m}{2}N}. \quad (4.8)$$

3. On suppose qu'on ne met pas de champ magnétique extérieur.

4. Pour faire une analogie, pensez au Loto : il n'y a jamais de tirage avec cinq nombres consécutifs; à chaque fois le tirage semble « aléatoire ». Pourtant, il y a autant de chance de tirer 1,2,3,4,5 que 8,9,17,28,40. Seulement, il y a *beaucoup* plus de tirages possibles qui « ressemblent » au deuxième exemple que de tirages qui ressemblent au premier.

Encore une fois, il vaut mieux prendre le logarithme. En utilisant Stirling (2.5), on trouve

$$\ln \Omega(m) \approx N \left[-\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} - \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right]. \quad (4.9)$$

L'équation (4.9) est une approximation, mais c'est une très bonne approximation pour N grand : les termes négligés sont d'ordre $\ln N$, voir les explications autour de l'équation (2.2). Ici encore, $\ln \Omega(m)$ est une quantité extensive.

On remarque immédiatement que

$$\ln \Omega(0) \approx \ln \Omega_{\text{total}} = N \ln 2. \quad (4.10)$$

Autrement dit, **presque tous les micro-états ont un taux de magnétisation nul ou presque nul**. Si on observe le système sans contrainte à l'équilibre thermodynamique, il a toutes les chances de ne pas être magnétisé. On voit donc que la règle d'équiprobabilité redonne bien le résultat intuitif.

Supposons maintenant que l'on branche un champ magnétique extérieur de manière à magnétiser le système à $m = 0,9$. (Les moments magnétiques ont tendance à s'aligner avec le champ.) L'expression (4.9) donne $\ln \Omega(0,9) \approx 0,2N$, ce qui est beaucoup plus petit que $\ln \Omega(0) \approx N \ln 2 \approx 0,7N$: le nombre de micro-états magnétisés à $m = 0,9$ divisé par le nombre de micro-états non magnétisés est $\Omega(0,9)/\Omega(0) \approx \exp(-0,5N)$, ce qui est astronomiquement faible.

Si on coupe le champ extérieur, le système est à nouveau libre de choisir parmi tous les micro-états envisageables. Comme ils sont très majoritaires, les nouveaux micro-états choisis auront presque certainement une magnétisation presque nulle. À l'échelle de l'expérimentateur, on observe une **évolution irréversible** de l'état macroscopique $m = 0,9$ vers un nouvel état d'équilibre macroscopique caractérisé par une magnétisation nulle. De manière générale, l'état macroscopique observé est toujours celui pour lequel $\ln \Omega$ est **maximal compte tenu des contraintes**. On voit donc que ce $\ln \Omega$ se comporte comme l'entropie du système et, de fait, comme l'a montré Boltzmann, on a

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega} \quad (4.11)$$

4.2 Les hypothèses microcanoniques

Nous considérons un système de N **objets microscopiques** identiques : atomes, molécules, ions ou spins, ... On suppose que le système est **isolé** : il est indéformable, fermé et n'échange ni travail ni chaleur avec l'extérieur. Son énergie totale E , son nombre de particules N et son volume V sont conservés.

D'un point de vue thermodynamique, l'état macroscopique à l'équilibre est défini par la donnée de (E, V, N) . Au niveau microscopique, il y a un **très grand nombre d'états microscopiques distincts** $\Omega(E, V, N)$ qui ont cette énergie E , ce même volume V et ce nombre N de particules. On dit que ce sont les **micro-états compatibles avec le macro-état** (E, V, N) .

La probabilité d'un micro-état est alors donnée par

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}, \quad (4.12)$$

et on définit l'entropie statistique du système par

$$\boxed{S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)} \quad (4.13)$$

Cette définition a toutes les bonnes propriétés d'une entropie ; elle a la bonne unité, elle est additive, extensive, et est maximale à l'équilibre.

Bonne unité : L'unité de k_B est J/K, comme l'entropie. Changer la constante devant $\ln \Omega$ revient à changer l'échelle de température ; prendre cette constante égale à k_B redonne l'échelle de température habituelle, en kelvin.

Additive : Considérons un système total constitué de deux sous-systèmes A et B mis côte à côte ; on a $S_{\text{total}} = S_A + S_B$. En effet, si les sous-systèmes sont isolés entre eux, il est clair que $\Omega_{\text{total}} = \Omega_A \times \Omega_B$ ce qui, après passage au logarithme, entraîne l'additivité. Cette propriété est cependant beaucoup plus générale et s'étend à deux sous-systèmes A et B qui peuvent s'échanger de l'énergie, des particules, du volume, etc., à condition que *les deux systèmes soient en équilibre thermodynamique l'un avec l'autre*⁵ et que *les interactions entre les deux sous-systèmes soient faibles*⁶. En effet, sous ces conditions, les micro-états de A et de B ne sont pas perturbés par la présence de l'autre sous-système et l'énergie, le volume et le nombre de particules dans A et B fluctuent très peu. On retrouve $\Omega_{\text{total}} \approx \Omega_A \times \Omega_B$ à des termes très négligeables près.

Extensive : L'entropie S est une quantité proportionnelle à la taille N du système et on peut écrire $S(E, V, N) = Ns(E/N, V/N)$. Cette propriété peut être comprise comme une conséquence de la précédente : on prend un système total et on imagine qu'on le « coupe » en deux parties égales A et B . On a d'une part $S_{\text{total}} = S_A + S_B$ (additivité) et, d'autre part, $S_A = S_B$ (car on a pris A et B identiques). On a donc $S_{\text{total}} = 2S_A$, c'est-à-dire que l'entropie d'un système deux fois plus grand que A est égal à deux fois l'entropie de A : l'entropie est bien proportionnelle à la taille du système. Plus directement, nous verrons dans la suite sur quelques exemples que, dans toutes les situations thermodynamiques, $\Omega(E, V, N)$ croît toujours exponentiellement avec la taille du système.

Maximale à l'équilibre : On a vu cette propriété sur l'exemple de l'assemblée de spins. Pour reprendre l'argument, imaginons que le système puisse choisir entre deux états macroscopiques X et Y tels que $S_{\text{état } X} > S_{\text{état } Y}$. Même une petite différence entre les deux entropies se traduit, après passage à l'exponentielle, par le fait qu'il y a beaucoup, **beaucoup** plus d'états microscopiques correspondant à X que d'états microscopiques correspondant à Y . Puisque tous les micro-états sont équiprobables, il est donc presque certain que le système se trouve dans un micro-état correspondant à X plutôt qu'à Y ; c'est donc bien l'état macroscopique X qui est observé. Cet argument se généralise très facilement et c'est donc toujours dans l'état macroscopique d'entropie maximale que l'on trouve le système à l'équilibre.

Ces quatre propriétés permettent d'identifier l'entropie définie en thermodynamique avec l'entropie de Boltzmann définie par l'équation (4.13). Le point de vue statistique apporte une nouvelle interprétation de l'entropie, qui était absente en thermodynamique classique : l'entropie **mesure l'information microscopique manquante**. Connaissant l'état macroscopique, que sait-on du micro-état dans lequel se trouve le système ? Si l'entropie est nulle, c'est que $\Omega = 1$, il y a un seul micro-état dans lequel peut se trouver le système et on connaît donc tout de lui. Si l'entropie est positive, il y a beaucoup de micro-états possibles, et il nous faudrait de l'information supplémentaire pour déterminer parfaitement le micro-état du système. Cette information manquante est d'autant plus grande que l'entropie est grande.

Une fois l'entropie définie, on peut faire de la thermodynamique. Conformément à la relation

5. De toute façon, si les sous-systèmes A et B ne sont pas en équilibre, il est délicat de définir S_{total} .

6. C'est généralement le cas pour deux sous-systèmes A et B mis l'un à côté de l'autre : les interactions entre A et B sont alors (souvent) négligeables, sauf dans le voisinage immédiat de la surface qui sépare les deux sous-systèmes. Mais comme ces interactions de surface ne concernent qu'une infime partie du système total, on peut habituellement les négliger. Par contre, si on considère un mélange de deux liquides différents A et B , les interactions entre les deux sous-systèmes ont lieu dans tout le volume et on ne peut plus les négliger.

|| **Exercice :** Et si on mélange deux gaz parfaits A et B , a-t-on $S_{\text{total}} = S_A + S_B$?

thermodynamique fondamentale :

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (4.14)$$

on définit la **température et la pression thermodynamiques** par

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = k_B \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \Big|_{V,N}, \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = k_B \frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial V} \Big|_{E,N}} \quad (4.15)$$

Ces relations permettent de déterminer l'équation d'état du système considéré, sa capacité calorifique, etc.

Nous verrons dans ce qui suit que cette définition appliquée au gaz parfait redonne bien la température cinétique telle qu'elle a été introduite dans les cours antérieurs et rappelée dans la section 1.3.1.

4.3 Retour à l'assemblée de spins

On reprend maintenant l'exemple développé dans la section 4.1 de N spins $1/2$, mais on suppose maintenant que le système est plongé dans un champ magnétique extérieur \mathbf{B} aligné selon l'axe des z . L'énergie d'un moment magnétique est alors

$$[\text{énergie du moment } i] = -\mu_i B, \quad (4.16)$$

où l'on rappelle que μ_i vaut $\pm\mu$. Cette énergie est négative quand le moment magnétique est dans le même sens que le champ \mathbf{B} et est positive quand il est dans le sens opposé. Les moments magnétiques ont donc tendance à s'aligner avec le champ \mathbf{B} .

L'énergie totale du système est simplement la somme des énergies des moments magnétiques ; en utilisant les équations (4.2) et (4.3), on trouve

$$E = -MB = -Nm\mu B. \quad (4.17)$$

On voit donc qu'on peut écrire m en fonction de E et de N . Avec les équations (4.9) et (4.13), on a l'entropie du système en fonction de E et de N pour ce modèle de spins :

$$S(E, N) = -k_B N \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right] \quad \text{avec } m = -\frac{E}{N\mu B}. \quad (4.18)$$

Comme annoncé, cette entropie est bien une quantité extensive.

Pensez à toujours vérifier, quand vous écrivez une entropie, que la quantité que vous avez écrite est extensive.

L'entropie est une fonction de E et de N ; il n'y a pas de notion de volume dans ce problème. On aurait pu, dans l'expression de S , remplacer partout m par sa valeur $-E/(N\mu B)$, mais il est bien plus simple et plus clair de ne pas le faire.

Propriétés thermodynamiques de ce système de spins

On peut maintenant déterminer la température à partir de sa définition (4.15) et de l'expression (4.18) de l'entropie du système. On trouve

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = \left. \frac{\partial S}{\partial m} \right|_N \times \left. \frac{\partial m}{\partial E} \right|_N = \frac{k_B}{2\mu B} \ln \frac{1+m}{1-m}. \quad (4.19)$$

La température, bien sûr, est intensive. Si on insiste, on peut l'avoir en fonction de E et N en remplaçant m par sa valeur.

En inversant le résultat (4.19), on obtient l'équation d'état du système :

$$m = \tanh \frac{\mu B}{k_B T}. \quad (4.20)$$

Comme on pouvait s'y attendre, le taux de polarisation m est une fonction croissante du champ magnétique B . Cette fonction est représentée sur la figure 4.1. Remarquez que, à toute température, le taux de polarisation est positif ou nul. On ne peut pas observer dans les situations d'équilibre thermodynamique les configurations avec $m < 0$, où il y a plus de moments magnétiques anti-alignés avec le champ \mathbf{B} que de moments alignés.

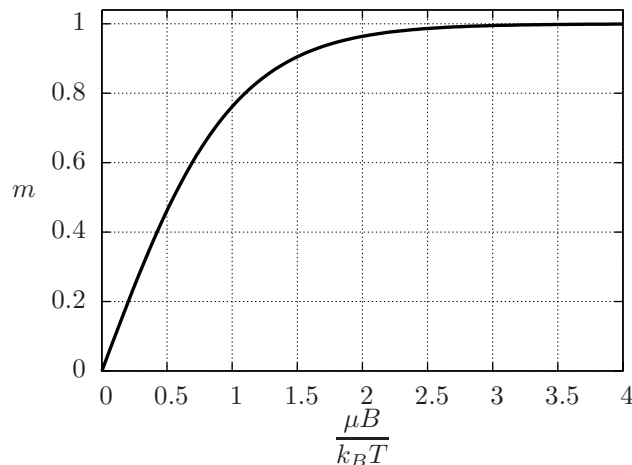


FIGURE 4.1 – Taux d'aimantation m d'un système de spins 1/2 en fonction du champ magnétique

On peut tracer la même courbe en fonction de la température, figure 4.2. À basse température (pour $k_B T$ plus petit que, en gros, $0,3 \mu B$), le taux d'aimantation m est presque égal à 1 ; le système est *gelé*, les moment magnétiques ne disposent pas d'assez d'énergie thermique pour se retourner et restent coincés dans la direction du champ. Quand la température augmente, l'agitation thermique fait que les spins se retournent et le taux d'aimantation tend doucement vers zéro.

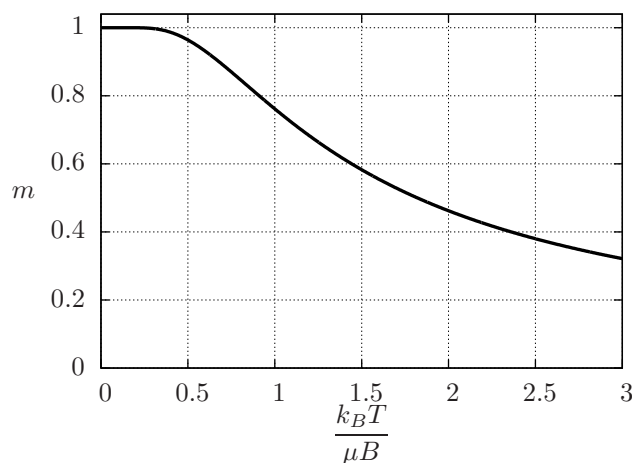


FIGURE 4.2 – Taux d'aimantation m d'un système de spins 1/2 en fonction de la température

Pour fixer les ordres de grandeurs :

- l'unité du champ magnétique dans le système international est le tesla (T). On utilise aussi le gauss (G) qui vaut 10^{-4} teslas. Le champ magnétique terrestre fait 0,5 G. Un aimant ou une bobine peut faire quelques centaines de gauss. Il faut des électroaimants pour obtenir de l'ordre de 1 à 2 teslas et on arrive à quelques dizaines de teslas avec des supraconducteurs.
- L'échelle du magnétisme associé aux spins électroniques est le magnéton de Bohr égal à

$$\mu = \frac{e\hbar}{2m_{\text{électron}}} \approx 9 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \quad \text{ce qui donne} \quad \boxed{\frac{\mu}{k_B} \approx 0,7 \text{ K/T}} \quad (4.21)$$

Pour $B = 1 \text{ T}$ (électroaimant) et $T = 300 \text{ K}$, on trouve donc $\mu B / (k_B T) \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Dans ces conditions $\tanh(x) \approx x$ et le taux d'aimantation du système varie comme : $m \approx \mu B / (k_B T)$. On voit donc qu'à haute température, c'est-à-dire pour $\mu B \ll k_B T$, la susceptibilité magnétique varie en $1/T$ avec la température ; c'est la loi de Curie.

Pour $T \rightarrow \infty$, le taux de magnétisation et l'énergie tendent vers zéro ; il y a autant de spins $|\uparrow\rangle$ que de spins $|\downarrow\rangle$ ou, de manière équivalente, un spin quelconque a autant de chance d'être aligné avec le champ magnétique que d'être anti-aligné. Le désordre, donc l'entropie, est alors maximal.

Pour sortir du régime où la loi de Curie est vraie et où le taux de magnétisation commence à saturer, il faut que $\mu B / (k_B T)$ soit d'ordre 1 ou plus grand, ce qui correspond à une température de l'ordre de quelques kelvins pour un champ de un tesla. À température nulle, on a $m = 1$; tous les spins sont dans l'état fondamental, alignés avec le champ magnétique, et l'énergie du système, voir (4.17), est minimale : $E(T = 0) = E_{\min} = -N\mu B$. Lorsque la température croît, des spins sont excités et se retournent. Le désordre et l'entropie augmentent, le taux de magnétisation diminue et l'énergie interne croît. Pour des températures très basses telles que $\mu B / (k_B T) \gg 1$, le taux de magnétisation reste cependant exponentiellement proche de 1. Un développement donne

$$m \approx 1 - 2e^{-\frac{2\mu B}{k_B T}}. \quad (4.22)$$

On peut comprendre qualitativement ce résultat en se souvenant de la remarque du chapitre d'introduction selon laquelle $k_B T$ est l'ordre de grandeur de l'énergie disponible par particule. Comme un moment magnétique a besoin d'une énergie $2\mu B$ pour se retourner, très peu d'entre eux auront cette énergie à disposition si $\mu B \gg k_B T$, ce qui explique que m soit à ce point proche de 1. *Ce type de dépendance à basse température en $\exp[-\Delta / (k_B T)]$ se retrouve dans tous les systèmes quantiques lorsque $k_B T$ est petit devant l'énergie caractéristique Δ de quantification du problème considéré (ici $\Delta = 2\mu B$). C'est le même phénomène que décrit la loi d'Arrhenius, en chimie, pour prédire la vitesse des réactions chimiques thermiquement activées.*

|| **Exercice** : Retrouvez l'expression (4.22).

Avec l'équation (4.17), on a l'énergie interne des N spins :

$$E = -N\mu B \tanh \frac{\mu B}{k_B T}. \quad (4.23)$$

L'énergie E est une fonction croissante de la température (il faut fournir de l'énergie pour chauffer quelque chose). Elle est négative ou nulle ; on ne peut pas observer à l'équilibre thermodynamique les configurations d'énergie positive.

Par dérivation de E ou de m , on obtient toutes les grandeurs thermodynamiques susceptibles d'être mesurées. En particulier, la capacité calorifique s'écrit

$$C = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_N = Nk_B \frac{\left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2}{\cosh^2 \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)}. \quad (4.24)$$

|| **Exercice** : Définissez (ou retrouvez la définition de) la susceptibilité magnétique et donnez son expression dans ce modèle de spins.

Remarquez que C vaut Nk_B fois une certaine fonction du paramètre $k_B T / (\mu B)$ qui est le rapport entre l'échelle d'énergie thermique $k_B T$ et l'échelle d'énergie microscopique caractéristique μB . C'est une propriété générale. Cette fonction est représentée sur la figure 4.3

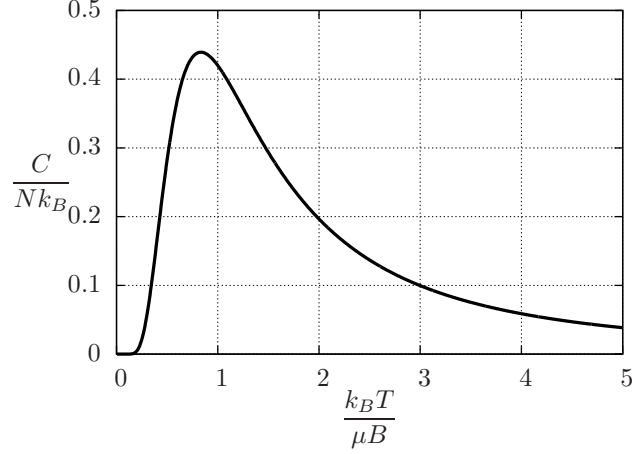


FIGURE 4.3 – Chaleur spécifique d'un système de spins 1/2 sans interactions.

La chaleur spécifique de ce modèle de spins a trois caractéristiques remarquables :

- À basse température (à gauche sur la figure), le système est gelé, on a $C \rightarrow 0$ avec une convergence très rapide, semblable à celle de l'énergie ou de l'aimantation à basse température (en $\exp[-\Delta/(k_B T)]$). Voir (4.22) et la figure 4.2.) L'origine de cette propriété est, ici encore, la quantification microscopique des énergies des moments magnétiques.
- Le maximum de C est atteint pour $k_B T \sim \mu B$. *L'existence de ce maximum permet de déterminer l'ordre de grandeur de l'échelle énergétique caractéristique du degré de liberté de spins dans le champ extérieur. C'est un exemple où une mesure thermodynamique macroscopique renseigne sur une propriété microscopique.*
- À haute température (à droite sur la figure), on a $C \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow \infty$. **Ce comportement est atypique** et est dû au fait que l'énergie interne E du système de N spins est bornée supérieurement : quand l'énergie sature à sa valeur maximale, le système ne peut plus absorber de chaleur ($dE = 0$) même si on augmente la température ($dT > 0$), et la capacité calorifique $C = dE/dT$ doit tendre vers 0.

Une autre approche, plus mathématique, permet d'expliquer également le fait que C s'annule à température nulle. En partant de la relation fondamentale (4.14), on obtient

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_N = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_N = \frac{C}{T}. \quad (4.25)$$

En intégrant,

$$S(N, T) - S(N, 0) = \int_0^T dT' \frac{C(N, T')}{T'}. \quad (4.26)$$

(Au passage, $S(N, 0) = 0$ puisqu'à température nulle tous les spins sont alignés avec le champ et que, donc, $\Omega = 1$.)

Pour que l'intégrale (4.26) converge en $T = 0$, on voit qu'il est nécessaire que C s'annule en $T = 0$. **Comme la relation (4.26) est générale, on a $C(T = 0) = 0$ pour tout système thermodynamique.**

Pour $T \rightarrow \infty$, le système de spins est complètement désordonné et on a vu, voir (4.10), que la valeur de S atteint alors un maximum fini égal à $Nk_B \ln 2$. Il faut donc que l'intégrale (4.26) converge aussi en $T = \infty$, ce qui implique que $C(T = \infty) = 0$. On a de plus,

$$S(N, T = \infty) = \int_0^\infty dT' \frac{C(N, T')}{T'} = Nk_B \ln 2. \quad (4.27)$$

Le fait que $C(T = \infty) = 0$ est particulier à ce système de spins. En règle générale, l'entropie d'un système thermodynamique n'est pas bornée et C ne tend pas vers 0 à haute température.

|| **Exercice :** 1) Que vaut $C(T)$ pour un gaz parfait, et quelles sont les limites en $T = 0$ et $T = \infty$? Pouvez-vous expliquer la contradiction? 2) [Exercice de mathématique pas si facile] en utilisant l'expression (4.24) de la chaleur spécifique, pouvez-vous démontrer directement l'égalité (4.27)?

4.4 Conclusion du chapitre

La théorie que nous venons de mettre en place pour un système fermé de N particules, isolé du monde extérieur (E conservée et V constant), permet le calcul de l'équation d'état de n'importe quel système grâce à la relation (4.14) si on arrive à dénombrer les micro-états accessibles au système et à calculer l'entropie avec l'équation (4.13) introduite par Boltzmann. Nous avons montré sur un exemple comment calculer *ab initio* cette entropie, et à partir de celle-ci, l'équation d'état du système.

Chapitre 5

Retour sur le deuxième principe de la thermodynamique

L'objet de ce chapitre est d'étudier les conséquences théoriques de l'hypothèse microcanonique et de la définition de Boltzmann de l'entropie. Nous allons déduire de cette définition la forme de la loi de distribution de probabilité d'une variable interne d'un système fermé. La première conséquence est d'ordre expérimental : sur un système **macroscopique**, la mesure d'une variable thermodynamique interne donne toujours la valeur la plus probable qui est aussi la valeur moyenne statistique de cette variable ! Les seules incertitudes proviennent non du caractère statistique de l'équilibre thermodynamique, mais des imperfections éventuelles des mesures. Ceci étant dit, les variances de ces grandeurs sont aussi des quantités macroscopiquement mesurables (sur des systèmes plus petits) et nous expliciterons leur nature. Enfin, la structure de la théorie nous permet de quantifier les conditions d'équilibre et de stabilité de l'équilibre thermodynamique

5.1 Loi de distribution d'une variable interne

5.1.1 Un premier exemple très simple

On reprend l'exemple des spins du chapitre précédent : on a N moments magnétiques qui peuvent être $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$. Le nombre total de micro-états est

$$\Omega_{\text{total}} = 2^N. \quad (5.1)$$

On considère le taux d'aimantation m défini par l'équation (4.3) :

$$m = \frac{M}{N\mu} = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N} = \frac{2N_{\uparrow} - N}{N}, \quad (5.2)$$

où N_{\uparrow} et N_{\downarrow} sont les nombres de moments magnétiques $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$. Le nombre de micro-états ayant l'aimantation m est donné par (4.8) :

$$\Omega(m) = \frac{N!}{\left(\frac{1+m}{2}N\right)! \left(\frac{1-m}{2}N\right)!}, \quad (5.3)$$

et la probabilité d'observer m est le nombre de cas favorables sur le nombre de cas totaux :

$$\text{Proba}(m) = \frac{\Omega(m)}{\Omega_{\text{total}}}. \quad (5.4)$$

Comme toujours, manipuler des logarithmes est plus simple : En utilisant (4.9) on obtient, après simplification

$$\ln \text{Proba}(m) \approx -N \left[\frac{1+m}{2} \ln(1+m) + \frac{1-m}{2} \ln(1-m) \right]. \quad (5.5)$$

On s'attend à ce que m soit tout petit ; faisons un développement au premier ordre non nul :

$$\ln \text{Proba}(m) \approx -\frac{Nm^2}{2}. \quad (5.6)$$

En prenant l'exponentielle et en travaillant un peu pour le préfacteur (voir l'exercice plus loin), on trouve la densité de probabilité $\rho(m)$, dont on rappelle la définition : $\rho(m)$ est tel que la probabilité que m (la variable aléatoire) soit comprise entre m (le nombre) et $m + dm$ est $\rho(m) dm$.

$$\rho(m) \approx \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \exp\left(-\frac{Nm^2}{2}\right). \quad (5.7)$$

On trouve une distribution de probabilité gaussienne, de moyenne nulle et d'écart type $1/\sqrt{N}$. On a donc

$$m = 0 \pm \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (5.8)$$

Pour $N = 10^{20}$, cela veut dire qu'il y a deux chances sur trois que $|m|$ soit plus petit que 10^{-10} , une probabilité 95 % que $|m| < 2 \cdot 10^{-10}$, une probabilité 99,7 % que $|m| < 3 \cdot 10^{-10}$, etc.

On verra que de manière générale, les fluctuations d'une quantité intensive telle que m sont toujours de l'ordre de un sur la racine carrée de la taille du système. Pour un système macroscopique, ces fluctuations sont donc très faibles et la valeur moyenne d'une telle quantité coïncide avec sa valeur la plus probable et celle, effectivement observée, que prédit la thermodynamique.

Exercice : 1) m ne peut prendre que des valeurs discrètes multiples de $1/N$, mais on a écrit une probabilité continue dans (5.7). Expliquer et justifier cette approximation. 2) Le préfacteur en $\sqrt{\cdot}$ dans (5.7) n'est pas présent dans l'équation (5.6) ; on l'a rajouté pour normaliser la probabilité. Montrez, en faisant le calcul plus rigoureusement, c'est-à-dire en gardant tous les termes de la formule de Stirling puis en faisant proprement le passage de la probabilité discrète à la probabilité continue, que ce préfacteur sort naturellement du calcul. 3) Montrer qu'on peut obtenir directement (5.7) sans passer par le calcul de $\Omega(m)$: N_{\uparrow} s'écrit facilement comme une somme de variables aléatoires indépendantes valant 1 ou 0 selon que le k -ième moment magnétique est $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$. On peut donc calculer $\overline{N_{\uparrow}}$ et $\text{Var}(N_{\uparrow})$, en déduire \overline{m} et $\text{Var}(m)$ puis appliquer le théorème central limite.

Considérons maintenant la variable extensive $N_{\uparrow} = N(1+m)/2$. On a clairement

$$N_{\uparrow} = \frac{N}{2} \pm \frac{\sqrt{N}}{2}, \quad (5.9)$$

et la distribution de N_{\uparrow} est donnée par une gaussienne. Ici, les fluctuations de cette grandeur extensive sont grandes en valeur absolue (en \sqrt{N}), mais restent très petites devant la valeur moyenne qui est proportionnelle à N . L'erreur relative est donc toujours d'ordre $1/\sqrt{N}$. **La valeur moyenne d'une grandeur extensive dans un système macroscopique est donc, là encore, égale à la valeur la plus probable ; c'est celle qui est effectivement observée.**

Par exemple, dans (5.9), si on prend $N = 4 \cdot 10^{20}$, l'écart type n'est que de 10^{10} . On trouve alors une probabilité 0,999 999 999 999 999 999 999 985 d'être à moins de dix écarts types de la moyenne, c'est-à-dire d'avoir $|N_{\uparrow} - N/2| < 10^{11}$, ou $1,999\,999\,999\,10^{20} < N_{\uparrow} < 2,000\,000\,001\,10^{20}$.

Exercice : 1) On peut faire une analogie entre ce problème et un gaz parfait de N particules dans un volume V séparé en deux sections communicantes de volumes $V/2$; l'équivalent de N_{\uparrow} serait alors l'analogie du nombre de particules dans la section de gauche. Calculez la densité moyenne de particules dans la section de gauche et les fluctuations de cette densité, et justifiez que la loi de probabilité de cette densité est gaussienne. 2) Reprendre le calcul de l'exercice précédent en supposant que le volume est séparé en un compartiment de taille v et un autre de taille $V - v$ pour un v quelconque.

5.1.2 Théorie générale

On considère en toute généralité un système microcanonique (n'échangeant donc ni chaleur, ni travail, ni particules avec l'extérieur) séparé en deux parties A et B . On note E_A, N_A, V_A l'énergie, le nombre de particules et le volume dans A et idem E_B, N_B, V_B l'énergie, le nombre de particules et le volume dans B . On considère une quantité extensive (l'énergie, le volume, le nombre de particules, ...) qui peut être échangée entre les deux sous-systèmes. **On cherche à caractériser comment se répartit cette quantité extensive entre A et B .**

Pour simplifier les notations, on suppose que c'est l'énergie qui est échangée entre les deux sous-systèmes (on généralisera plus tard). Par conservation de l'énergie, la quantité $E = E_A + E_B$ est constante.

La quantité E_A est **une variable interne**. Si on suppose que les deux sous-systèmes sont séparés par une paroi adiabatique, la valeur de E_A peut être fixée par l'expérimentateur. On dit alors que le système est contraint, et *le nombre de micro-états et l'entropie du système total sont des fonctions de six variables :*

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{contraint}} &= \Omega_{\text{contraint}}(E_A, E_B, N_A, N_B, V_A, V_B), \\ S_{\text{contraint}} &= S_{\text{contraint}}(E_A, E_B, N_A, N_B, V_A, V_B).\end{aligned}\tag{5.10}$$

Dans ces conditions, comme les deux sous-systèmes sont faiblement couplés, le nombre d'états quantiques du système total est

$$\Omega_{\text{contraint}}(E_A, E_B, N_A, N_B, V_A, V_B) = \Omega_A(E_A, N_A, V_A) \times \Omega_B(E_B, N_B, V_B).\tag{5.11}$$

où Ω_A et Ω_B sont le nombre de micro-états accessibles au sous-systèmes A et B en fonction de leur énergie, nombre de particules et volume.

Si la paroi entre les deux sous-systèmes est diatherme, l'expérimentateur ne peut plus imposer la valeur de E_A : les énergies seront déterminées par l'équilibre thermodynamique. On dit que le système est libre, et le nombre de micro-états ne dépend plus que de cinq variables :

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{libre}} &= \Omega_{\text{libre}}(E, N_A, N_B, V_A, V_B), \\ S_{\text{libre}} &= S_{\text{libre}}(E, N_A, N_B, V_A, V_B).\end{aligned}\tag{5.12}$$

En fait, il est facile de voir que

$$\Omega_{\text{libre}}(E, N_A, N_B, V_A, V_B) = \sum_{E_A} \Omega_{\text{contraint}}(E_A, E - E_A, N_A, N_B, V_A, V_B);\tag{5.13}$$

en effet, tous les états contraints (avec E_A fixé) sont également des états accessibles pour le système libre et, réciproquement, un état quelconque du système libre est également un état du système contraint pour la bonne valeur de E_A .

Considérons maintenant le système libre avec une énergie E et écrivons la probabilité d'observer une énergie E_A dans le sous-système A . D'après l'hypothèse microcanonique, elle est égale à

$$\text{Proba}(E_A) = \frac{\Omega_{\text{contraint}}(E_A, E - E_A, N_A, N_B, V_A, V_B)}{\Omega_{\text{libre}}(E, N_A, N_B, V_A, V_B)} : \quad (5.14)$$

c'est le nombre de cas favorables, tels que l'énergie dans A soit E_A divisé par nombre total de cas, sans rien supposer sur E_A .

La probabilité (5.14) peut être réécrite à l'aide des entropies :

$$\ln \text{Proba}(E_A) \sim \frac{1}{k_B} S_{\text{contraint}}(E_A, \dots) - \frac{1}{k_B} S_{\text{libre}}(\dots), \quad (5.15)$$

et l'on voit que **la valeur la plus probable de E_A est celle qui maximise l'entropie $S_{\text{contraint}}(E_A, \dots)$** . Notons $E_A^{\text{éq}}$ cette valeur la plus probable; on a

$$\boxed{\left(\frac{\partial S_{\text{contraint}}(E_A, \dots)}{\partial E_A} \right)_{E_A=E_A^{\text{éq}}} = 0} \quad (5.16)$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 S_{\text{contraint}}(E_A, \dots)}{\partial E_A^2} \right)_{E_A=E_A^{\text{éq}}} < 0, \quad (5.17)$$

car l'extremum est un maximum.

Au voisinage de ce maximum, une bonne approximation de l'entropie est donnée par son développement limité à l'ordre deux autour de $E_A^{\text{éq}}$:

$$S_{\text{contraint}}(E_A, \dots) \approx S_{\text{contraint}}(E_A^{\text{éq}}, \dots) + \frac{1}{2} (E_A - E_A^{\text{éq}})^2 \left(\frac{\partial^2 S_{\text{contraint}}(E_A, \dots)}{\partial E_A^2} \right)_{E_A=E_A^{\text{éq}}}, \quad (5.18)$$

où le terme linéaire n'a pas été écrit car il est nul au point considéré d'après (5.16).

En reportant (5.18) dans l'équation (5.15), on obtient la loi de probabilité de E_A au voisinage de sa valeur la plus probable $E_A^{\text{éq}}$:

$$\ln \text{Proba}(E_A) = \text{Cste} + \frac{1}{2} \frac{(E_A - E_A^{\text{éq}})^2}{k_B} \left(\frac{\partial^2 S_{\text{contraint}}(E_A, \dots)}{\partial E_A^2} \right)_{E_A=E_A^{\text{éq}}}. \quad (5.19)$$

En faisant de plus l'excellente approximation que E_A est une variable continue et non discrète, on reconnaît dans (5.19) une **distribution gaussienne pour E_A , centrée autour de $E_A^{\text{éq}}$ et de variance σ_E^2 donnée par**

$$\boxed{\sigma_E^2 = - \frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S_{\text{contraint}}(E_A, \dots)}{\partial E_A^2} \right)_{E_A=E_A^{\text{éq}}}} \quad (5.20)$$

Pour bien comprendre le contenu physique de ces résultats, il faut exprimer les diverses dérivées de l'entropie du système total $A + B$ en fonction des entropies de ses parties A et B .

Comme dans (5.11), on a

$$\Omega_{\text{contraint}}(E_A, E - E_A, N_A, N_B, V_A, V_B) = \Omega_A(E_A, N_A, V_A) \times \Omega_B(E - E_A, N_B, V_B), \quad (5.21)$$

où Ω_A et Ω_B sont les nombres de micro-états des deux sous-systèmes. On a supposé que les deux parties A et B interagissaient peu. Après passage au logarithme, on retrouve l'additivité de l'entropie :

$$S_{\text{contraint}}(E_A, \dots) = S_A(E_A, \dots) + S_B(E - E_A, \dots), \quad (5.22)$$

d'où

$$\frac{\partial S_{\text{contraint}}(E_A, \dots)}{\partial E_A} = \frac{\partial S_A(E_A, \dots)}{\partial E_A} + \frac{\partial S_B(E - E_A, \dots)}{\partial E_A} = \frac{\partial S_A}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B}, \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial^2 S_{\text{contraint}}(E_A, \dots)}{\partial E_A^2} = \frac{\partial^2 S_A(E_A, \dots)}{\partial E_A^2} + \frac{\partial^2 S_B(E - E_A, \dots)}{\partial E_A^2} = \frac{\partial^2 S_A}{\partial E_A^2} + \frac{\partial^2 S_B}{\partial E_B^2}. \quad (5.24)$$

Avec (5.23), la condition d'équilibre (5.16) permettant de déterminer $E_A^{\text{éq}}$ devient alors

$$\boxed{\left. \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right|_{\text{éq}} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{\text{éq}}} \quad (5.25)$$

et, avec (5.20) et (5.24), on trouve que les fluctuations de E_A autour de la valeur d'équilibre sont caractérisées par une variance

$$\boxed{\sigma_E^2 = - \frac{k_B}{\left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial E_A^2} + \frac{\partial^2 S_B}{\partial E_B^2} \right)_{\text{éq}}}} \quad (5.26)$$

Nulle part nous n'avons utilisé les propriétés de l'énergie. Les formules précédentes peuvent donc s'adapter directement à la recherche de l'équilibre quand les sous-systèmes peuvent s'échanger *une seule* quantité extensive quelconque. Quand on cherche l'équilibre de deux sous-systèmes qui s'échangent des particules (paroi poreuse) ou du volume (paroi mobile), il faut cependant réaliser que de tels échanges impliquent des transferts d'énergie et il faut alors écrire des formules un peu plus compliquées puisque les sous-systèmes échangent *deux* quantités extensives.

5.1.3 Fluctuations autour de l'équilibre

Commençons par appliquer (5.25). Les dérivées de S sont données par la relation fondamentale (4.14) :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (5.27)$$

En appliquant aux systèmes A et B , (5.25) donne

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad \text{à l'équilibre.} \quad (5.28)$$

Dans l'état le plus probable, l'**énergie** du système se répartit entre les sous-systèmes A et B de manière à ce que les **températures** soient identiques. Nous allons voir que cet état le plus probable est *beaucoup* plus probable que tous les autres états ; c'est l'état d'équilibre.

Exprimons maintenant la variance σ_E^2 de E_A à partir de (5.26) en fonction de grandeurs thermodynamiques. En utilisant (5.27) on obtient :

$$\frac{\partial^2 S_A}{\partial E_A^2} = \frac{\partial \left(\frac{1}{T_A} \right)}{\partial E_A} = \frac{-1}{T_A^2} \frac{\partial T_A}{\partial E_A} = \frac{-1}{C_A T_A^2}, \quad (5.29)$$

où C_A est la capacité calorifique (quantité extensive proportionnelle à N_A) du sous-système A .

En utilisant (5.29) dans (5.26) à l'équilibre thermodynamique où $T_A = T_B = T$, on voit que les deux sous-systèmes A et B ont des fluctuations d'énergie caractérisées par le même écart type σ_E :

$$\begin{cases} E_A = E_A^{\text{éq}} \pm \sigma_E, \\ E_B = E_B^{\text{éq}} \pm \sigma_E \end{cases} \quad \text{avec} \quad \sigma_E = \sqrt{k_B T^2 \frac{C_A C_B}{C_A + C_B}}. \quad (5.30)$$

Au passage, ce résultat implique que **la capacité calorifique est une quantité positive**. (On peut aussi comparer (5.29) et (5.17).) Remarquons que $C_A C_B / (C_A + C_B)$ est toujours plus petit que C_A . Comme C_A est proportionnel à la taille N_A du système. **On voit donc que σ_E est au plus proportionnel à $\sqrt{N_A}$, alors que l'énergie $E_A^{\text{éq}}$ est proportionnelle à N_A . Les fluctuations de E_A sont donc négligeables, dans la limite thermodynamique, devant la valeur moyenne $E_A^{\text{éq}}$.** L'énergie effectivement mesurée pour un système macroscopique est donc égale à l'énergie la plus probable et à l'énergie moyenne : c'est l'énergie interne d'équilibre définie par la thermodynamique.

Un cas particulier extrêmement important est celui où le sous-système B est *beaucoup plus grand* que le sous-système A et vérifie, donc,

$$C_B \gg C_A. \quad (5.31)$$

Le sous-système B est alors un thermostat qui impose¹ sa température au sous-système A . Dans (5.30), on trouve

$$\sigma_E = \sqrt{k_B T^2 C_A}, \quad (5.32)$$

et les fluctuations de E_A ne dépendent plus que des caractéristiques du sous-système A . L'équation (5.32) est le **théorème de fluctuation-dissipation** : il relie des quantités thermodynamiques macroscopiques telles que T ou C_A à l'amplitude de des fluctuations de l'énergie, qui sont dues aux événements microscopiques. Une relation comme (5.32) peut, théoriquement, permettre de déterminer k_B et donc le nombre d'Avogadro à partir de mesures expérimentales de ces fluctuations.

Un calcul de même nature, mais plus compliqué, permet de montrer que les compressibilités adiabatiques et isothermes d'un système thermodynamique à l'équilibre sont elles aussi positives, et d'établir d'autres théorèmes de type fluctuation-dissipation reliant ces compressibilités aux fluctuations de volume. La difficulté de ce calcul réside dans le fait que lorsque V_A fluctue, E_A fluctue aussi (réfléchissez-y !) et qu'il faut traiter simultanément ces deux variables. Les fluctuations de l'aimantation d'un système magnétique sont également reliées à la susceptibilité magnétique, etc.

5.1.4 Caractérisation thermodynamique de l'état le plus probable

On vient de voir, (5.28), que si deux sous-systèmes A et B peuvent s'échanger de l'énergie, alors, à l'équilibre, on a

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B}. \quad (5.33)$$

Si on suppose maintenant que les deux sous-systèmes peuvent s'échanger du volume (ils sont séparés par une paroi mobile ou déformable. Ça implique qu'ils peuvent aussi s'échanger de l'énergie), le même raisonnement que plus haut conduit à la même formule que (5.25) mais avec E remplacé par V . En utilisant

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad (5.34)$$

1. En effet, B peut donner ou prendre de l'énergie à A sans changer de température. Pour être plus concret, si C_A et C_B sont indépendants de T et qu'on met en contact les deux sous-systèmes avec des températures T_A et T_B différentes, la conservation de l'énergie impose une température finale $T_f = (C_A T_A + C_B T_B) / (C_A + C_B)$. Si $C_B \gg C_A$, on trouve bien $T_f \approx T_B$.

on obtient

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \quad \text{à l'équilibre.} \quad (5.35)$$

Comme on sait déjà que les températures sont identiques, on voit que dans l'état le plus probable (l'état d'équilibre), le **volume** du système se répartit entre les sous-systèmes A et B de manière à ce que les **pressions** soient identiques.

Enfin, on suppose que les deux sous-systèmes peuvent s'échanger des particules (ils sont séparés par une paroi poreuse. Ça implique, bien sûr, qu'ils peuvent aussi s'échanger de l'énergie.) En utilisant

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad (5.36)$$

la généralisation de (5.25) donne

$$\frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B} \quad \text{à l'équilibre.} \quad (5.37)$$

Comme on sait déjà que les températures sont identiques, on voit que dans l'état le plus probable (l'état d'équilibre), les **particules** du système se répartissent entre les sous-systèmes A et B de manière à ce que les **potentiels chimiques** soient identiques.

Appliquons ces résultats à un cas particulier important : on considère une région fixée A dans un système isolé à l'équilibre. L'énergie E_A et le nombre N_A de particules dans A sont, à l'équilibre, tels que la température et le potentiel chimique ont les mêmes valeurs dans A que dans le reste du système. Comme A est arbitraire, on voit donc que **La température et le potentiel chimique sont uniformes dans un système isolé à l'équilibre**. De plus, comme le potentiel chimique peut habituellement² s'écrire comme une fonction de la pression et de la température, **la pression est elle-même uniforme** dans un tel système.

5.2 Retour sur le deuxième principe

5.2.1 Comportement de l'entropie de Boltzmann

On a vu que dans le système isolé avec deux sous-systèmes A et B , on pouvait écrire, (5.13),

$$\Omega_{\text{libre}}(E, N_A, N_B, V_A, V_B) = \sum_{E_A} \Omega_{\text{contraint}}(E_A, E - E_A, N_A, N_B, V_A, V_B); \quad (5.38)$$

Cette équation s'obtient en considérant que, dans le système libre, toutes les valeurs possibles de E_A peuvent en théorie être observées. Cependant, on a vu que les valeurs de E_A éloignées de l'énergie d'équilibre $E_A^{\text{éq}}$ sont très, très, peu probable. Cela signifie que

$$\Omega_{\text{libre}}(E, \dots) \approx \sum_{E_A \text{ proche de } E_A^{\text{éq}}} \Omega_{\text{contraint}}(E_A, E - E_A, \dots) \quad (5.39)$$

et donc

$$\Omega_{\text{libre}}(E, \dots) \gg \Omega_{\text{contraint}}(E_A, E - E_A, \dots) \quad \text{pour } E_A \neq E_A^{\text{éq}}. \quad (5.40)$$

Cette propriété signifie que si on prend un micro-état au hasard dans le système libre et qu'on mesure E_A , on est presque certain de trouver une valeur proche de $E_A^{\text{éq}}$, tout simplement parce que **presque tous les micro-états possibles sont dans ce cas**. $E_A^{\text{éq}}$ est donc bien la valeur de E_A qu'un expérimentateur observerait. Cette situation est exactement celle que nous avons dans

2. Comme contre-exemple, on peut considérer l'atmosphère isotherme. À cause de la pesanteur, la pression n'est pas uniforme, alors que le potentiel chimique l'est.

le chapitre précédent, où nous avons vu que presque tous les micro-états d'un système de N spins avaient une magnétisation nulle (ou presque nulle).

Après passage au logarithme, les équations (5.39) et (5.40) deviennent :

$$\begin{cases} S_{\text{libre}}(E, \dots) = S_{\text{contraint}}(E_A, E - E_A, \dots) & \text{pour } E_A = E_A^{\text{éq}}, \\ S_{\text{libre}}(E, \dots) > S_{\text{contraint}}(E_A, E - E_A, \dots) & \text{pour } E_A \neq E_A^{\text{éq}}. \end{cases} \quad (5.41)$$

C'est le résultat recherché : la valeur d'équilibre de E_A dans un système libre est celle qui maximiserait l'entropie dans le même système contraint. De plus, si on lève la contrainte, l'entropie augmente. Le deuxième principe de la thermodynamique est bien une conséquence de la définition de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$ de l'entropie.

5.2.2 Évolution d'un système au voisinage de l'état d'équilibre

On imagine maintenant qu'initialement, les deux sous-systèmes A et B sont séparés. A est à l'équilibre thermodynamique à la température T_A et B à l'équilibre thermodynamique à la température T_B .

Si on met en contact thermique les systèmes A et B , le système va spontanément évoluer vers une situation plus probable, c'est-à-dire ayant une plus grande entropie. Le nouvel état d'équilibre aura une entropie totale maximale par rapport à E_A , ce qui implique que la température sera uniforme. Tout au long de cette transformation irréversible, l'entropie augmente. Notons δE_A l'énergie gagnée par le sous-système A pendant un certain intervalle de temps δt . L'entropie du système augmente de

$$\delta S = \frac{\partial S_{\text{contraint}}(E_A)}{\partial E_A} \delta E_A = \left[\frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \right] \delta E_A = \left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \delta E_A \geq 0. \quad (5.42)$$

(On a utilisé (5.23) pour développer la dérivée de S . Notez que l'équation (5.42) suppose que l'évolution se fait suffisamment lentement pour qu'on puisse, à tout instant, considérer que les sous-systèmes A et B sont très proches de l'équilibre : évolution quasistatique mais pas réversible. Le résultat final est cependant général.)

On voit que si $T_B > T_A$, alors δE_A est positif. Autrement dit,

Spontanément, le corps le plus chaud donne de l'énergie au corps le plus froid

C'est la formulation de Lord Kelvin du deuxième principe de la thermodynamique.

De manière similaire, lors d'une évolution irréversible, les particules se déplacent si possible des régions de haut potentiel chimique vers les régions de bas potentiel chimique et, si c'est possible, les régions de basse pression perdent du volume au profit des régions de haute pression.

5.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié les critères d'équilibre d'un système macroscopique isolé. L'hypothèse microcanonique d'équiprobabilité des micro-états accessibles nous a permis de justifier l'énoncé formel du deuxième principe de la thermodynamique :

L'état d'équilibre d'un système fermé isolé correspond au maximum de son entropie compte tenu des contraintes.

Avec ses deux corollaires :

Un système isolé ne peut évoluer spontanément que dans le sens qui augmente l'entropie compte tenu des contraintes,

Si on relâche une contrainte le système évoluera vers l'état qui maximise l'entropie compte tenu des nouvelles contraintes.

Dans les systèmes macroscopiques, à cause de la dépendance en \sqrt{N} des fluctuations des grandeurs extensives (et en $1/\sqrt{N}$ des grandeurs intensives), les valeurs effectivement mesurées de quantités thermodynamiques coïncident, avec une précision phénoménale, avec les valeurs statistiquement les plus probables.

De la formule (5.15) donnant la probabilité d'un état en fonction de son entropie, nous avons déduit

- les propriétés de l'équilibre thermodynamique (T, μ, p uniformes)
- la positivité de grandeurs thermodynamiques telles que les chaleurs spécifiques et les compressibilités
- l'expression des fluctuations des quantités thermodynamiques.

Chapitre 6

Le gaz parfait monoatomique dans la description microcanonique

Essayons maintenant de décrire le gaz parfait monoatomique dans la théorie microcanonique. On considère N particules identiques et sans interactions dans un volume V . L'énergie totale du système est donnée et vaut E . Quelle est l'entropie du système ?

Nous allons voir que c'est un calcul un peu compliqué et qu'on sera obligé de faire quelques simplifications. Nous allons présenter ce calcul sous deux points de vue : un point de vue classique et un point de vue quantique.

6.1 Calcul classique

En mécanique classique, chaque particule i est entièrement décrite si on donne sa position \mathbf{x}_i et son impulsion \mathbf{p}_i . (On travaille avec les impulsions plutôt que les vitesses, pour changer. Ça simplifiera la comparaison avec la méthode quantique.) L'énergie de la particule i est

$$\epsilon_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (6.1)$$

et l'énergie totale, puisqu'il n'y a aucune interaction, est

$$E_{\text{totale}} = \sum_i \epsilon_i. \quad (6.2)$$

Il s'agit donc, a priori, de trouver le nombre de configurations $\Omega(E, N, V)$ de ces N particules dans le volume V telles que E_{totale} vaut E . (On va voir plus loin qu'en fait, on va calculer une quantité légèrement différente.)

Décrire une configuration du système (un micro-état) consiste à donner la liste de toutes les positions et impulsions des particules. Par exemple, on peut écrire

$$[\text{Un micro-état}] = \left\{ \begin{array}{lll} \text{Particule 1 :} & \text{Position } \mathbf{x}_1 & \text{Impulsion } \mathbf{p}_1 \\ \text{Particule 2 :} & \text{Position } \mathbf{x}_2 & \text{Impulsion } \mathbf{p}_2 \\ \dots & & \\ \text{Particule } N : & \text{Position } \mathbf{x}_N & \text{Impulsion } \mathbf{p}_N \end{array} \right. \quad (6.3)$$

Si on suppose qu'on attache à toutes les particules dans le système une petite étiquette qui donne son numéro, alors le nombre de configurations telles que E_{totale} vaut E est égal au nombre de listes de la forme (6.3) telles que E_{totale} vaut E . En fait, bien sûr, les **particules sont indiscernables** :

on ne peut pas leur donner de numéros, et la configuration décrite par la liste (6.3) est **identique** à la configuration décrite par la liste suivante :

$$[\text{Le même micro-état}] = \begin{cases} \text{Particule 1 :} & \text{Position } \mathbf{x}_2 & \text{Impulsion } \mathbf{p}_2 \\ \text{Particule 2 :} & \text{Position } \mathbf{x}_1 & \text{Impulsion } \mathbf{p}_1 \\ \dots & & \\ \text{Particule } N : & \text{Position } \mathbf{x}_N & \text{Impulsion } \mathbf{p}_N \end{cases} \quad (6.4)$$

où on a juste inversé les positions et impulsions des deux premières particules. On voit donc qu'en comptant le nombre de listes, on *surestime* le nombre de configurations par un facteur $N!$, qui est le nombre de manières de permuter les N lignes d'une liste :

$$\Omega(E, N, V) = [\text{Nombre de configurations valides}] = \frac{[\text{Nombre de listes valides}]}{N!}. \quad (6.5)$$

Ce $N!$ est très important. Il est la marque de l'indiscernabilité des particules. Ce terme¹ avait, historiquement, été oublié, ce qui avait conduit à des contradictions.

|| **Exercice :** *Mettre ou ne pas mettre la factorielle, quelle différence cela fait-il sur l'entropie ? Est-ce que ça change l'équation d'état, la valeur de l'énergie ? Quel peut bien être le problème associé à l'absence de cette factorielle ?*

Calculons donc le nombre de listes de la forme (6.3) et $\Omega(E, N, V)$. Chaque particule peut avoir n'importe quelle position, et pour chacune de ces positions n'importe quelle impulsion. De plus, l'énergie du système ne dépend pas des positions. Les positions et les impulsions des particules sont donc des quantités indépendantes. Si on pose

$$W_{\text{positions}}(N, V) = \begin{cases} \text{le nombre de manières de choisir les } N \text{ positions } \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \\ \text{c'est-à-dire le nombre de listes de la forme « particule 1 : } \mathbf{x}_1; \\ \text{particule 2 : } \mathbf{x}_2, \dots, \text{ particule } N : \mathbf{x}_N \text{ »,} \end{cases}$$

$$W_{\text{impulsions}}(N, E) = \begin{cases} \text{le nombre de manière de choisir les } N \text{ impulsions } \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N \\ \text{telles que } E_{\text{totale}} \text{ vaille } E, \text{ c'est-à-dire le nombre de listes de la} \\ \text{forme « particule 1 : } \mathbf{p}_1; \text{ particule 2 : } \mathbf{p}_2, \dots, \text{ particule } N : \mathbf{p}_N \text{ »} \\ \text{vérifiant la contrainte,} \end{cases}$$

on voit que l'on a

$$\Omega(E, N, V) = \frac{1}{N!} W_{\text{positions}}(N, V) \times W_{\text{impulsions}}(N, E). \quad (6.6)$$

Calculons ces quantités séparément.

6.1.1 Calcul de $W_{\text{positions}}$

De combien de manières différentes peut-on ranger N particules dans un volume V ? Commençons déjà par considérer $N = 1$ particule. On est tout de suite confronté à un problème : il y a une infinité de positions possibles ! On va résoudre cette difficulté en trichant un petit peu : on va supposer que le système est constitué de « petites cases » de dimension a^3 , où a est une toute petite longueur, et que pour donner la position d'une particule, il suffit de dire dans quelle case elle se trouve. (Autrement dit, on ne connaît les coordonnées x , y et z qu'avec une précision de l'ordre de a .)

Il y a V/a^3 cases dans le système, et donc

$$W_{\text{positions}}(1, V) = \frac{V}{a^3}. \quad (6.7)$$

1. L'équation (6.5) n'est en fait qu'une approximation qui est très bonne dans presque toutes les situations courantes. On y reviendra à la fin de ce chapitre.

Pour ranger N particules, il faut choisir N cases de manière indépendantes. On trouve donc

$$W_{\text{positions}}(N, V) = \left(\frac{V}{a^3}\right)^N. \quad (6.8)$$

Comme d'habitude, on préfère prendre le logarithme :

$$\ln W_{\text{positions}}(N, V) = N [\ln V - 3 \ln a]. \quad (6.9)$$

|| **Exercice** : Sans même avoir besoin de calculer $W_{\text{impulsions}}$, on peut, à l'aide des expressions (6.6) et (6.9) retrouver l'équation d'état des gaz parfaits. Faites ce calcul.

6.1.2 Calcul de $W_{\text{impulsions}}$

On veut maintenant déterminer le nombre $W_{\text{impulsions}}(N, E)$ de manières de choisir les N impulsions \mathbf{p}_i telles que l'énergie totale E_{totale} du système soit égale à E .

En fait, demander à ce qu'on ait *exactement* $E_{\text{totale}} = E$ est une condition un peu trop stricte ; on ne peut pas de toute façon déterminer l'énergie avec une précision infinie. On va donc se choisir une incertitude δE petite et changer légèrement la définition de $W_{\text{impulsions}}$:

$$W_{\text{impulsions}}(N, E) = [\text{le nombre de configurations telles que } E < E_{\text{totale}} < E + \delta E]. \quad (6.10)$$

On définit une grandeur auxiliaire $\tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E)$ par

$$\tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E) = [\text{le nombre de configurations telles que } E_{\text{totale}} < E]. \quad (6.11)$$

On a alors, pour δE suffisamment petit,

$$W_{\text{impulsions}}(N, E) = \tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E + \delta E) - \tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E) = \frac{\partial \tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E)}{\partial E} \delta E. \quad (6.12)$$

Il suffit donc de calculer $\tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E)$. Commençons par le cas $N = 1$. De combien de façons peut-on choisir l'impulsion $\mathbf{p}_1 = (p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z})$ de manière à ce que E_{totale} définie par (6.2) soit plus petit que E ? La condition revient à

$$p_{1,x}^2 + p_{1,y}^2 + p_{1,z}^2 < 2mE. \quad (6.13)$$

On voit donc que **dans l'espace des impulsions**, le point de coordonnées $(p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z})$ doit être **contenu dans la sphère centrée en l'origine de rayon $\sqrt{2mE}$** . Le volume de cette sphère est $\frac{4}{3}\pi(2mE)^{3/2}$.

On est confronté à la même difficulté que pour les positions : il y a une infinité de points possibles dans cette sphère. Nous utilisons la même astuce et supposons que la sphère est découpée en petites cases de « volume » b^3 , et que pour déterminer l'impulsion il suffit de déterminer dans quelle case se trouve l'impulsion. On obtient donc

$$\tilde{W}_{\text{impulsions}}(1, E) = \frac{4}{3}\pi \frac{(2mE)^{3/2}}{b^3}. \quad (6.14)$$

|| **Exercice** : Quelle est la dimension de b ?

Si on prend $N = 2$, la condition (6.13) se transforme en

$$p_{1,x}^2 + p_{1,y}^2 + p_{1,z}^2 + p_{2,x}^2 + p_{2,y}^2 + p_{2,z}^2 < 2mE. \quad (6.15)$$

Il s'agit donc de choisir un point dans une **hyper-sphère de dimension six** de rayon $\sqrt{2mE}$. On peut ne pas connaître par cœur la formule de l'hyper-volume d'une hyper-sphère de rayon R et de dimension n , mais, par homogénéité, elle est forcément de la forme :

$$[\text{hyper-volume de l'hyper-sphère de rayon } R \text{ et de dimension } n] = A_n R^n. \quad (6.16)$$

Pour les petites dimensions, on a

$$A_1 = 2, \quad A_2 = \pi, \quad A_3 = \frac{4}{3}\pi. \quad (6.17)$$

Cette hyper-sphère de dimension six a une infinité de points. Encore une fois, nous la découpons en petites **hyper-cases** d'hyper-volume b^6 , et on obtient

$$\tilde{W}_{\text{impulsions}}(2, E) = A_6 \frac{(2mE)^{6/2}}{b^6}. \quad (6.18)$$

En généralisant à N particules, on doit travailler en dimension $3N$ et on obtient

$$\tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E) = A_{3N} \frac{(2mE)^{3N/2}}{b^{3N}}. \quad (6.19)$$

En utilisant (6.12)

$$W_{\text{impulsions}}(N, E) = \frac{3N}{2E} \tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E) \delta E. \quad (6.20)$$

[Remarquez comment on a dérivé. Cette manière d'écrire les choses minimise la probabilité de faire une erreur !] Puis,

$$\ln W_{\text{impulsions}}(N, E) = \ln \tilde{W}_{\text{impulsions}}(N, E) + \ln \frac{3N}{2E} + \ln(\delta E). \quad (6.21)$$

Dans le membre de droite de cette dernière expression, $\ln \tilde{W}_{\text{impulsions}}$ augmente plus vite que la taille N du système, alors que les deux autres termes sont beaucoup plus petits et donc négligeables dans la limite thermodynamique. On voit donc que $\ln W_{\text{impulsions}} \approx \ln \tilde{W}_{\text{impulsions}}$: **considérer les micro-états avec une énergie inférieure à E ou les micro-états avec une énergie presque égale à E revient au même : la grande majorité des micro-états ayant une énergie inférieure à E ont, en fait, une énergie presque égale à E .** C'est la magie de la géométrie en haute dimension.

Il ne nous manque plus que A_n . On peut démontrer que

$$A_n = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}. \quad (6.22)$$

(On peut définir la factorielle pour des demi entiers, et on peut appliquer Stirling².) On a donc, pour n grand

$$\ln A_n \approx \frac{n}{2} \left[\ln \pi - \ln \frac{n}{2} + 1 \right], \quad (6.23)$$

et on obtient, finalement

$$\ln W_{\text{impulsions}}(N, E) = N \left[\frac{3}{2} \ln E + \frac{3}{2} \ln(2m) - 3 \ln b + \frac{3}{2} \ln \pi - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3}{2} \right]. \quad (6.24)$$

2. Si on veut faire des calculs pour n quelconque, il suffit de savoir que $(1/2)! = \sqrt{\pi}/2$ et, puisque $n! = n \times (n-1)!$, on a par exemple $(9/2)! = (9/2) \times (7/2) \times (5/2) \times (3/2) \times (1/2)!$

6.1.3 Résultat du calcul classique

En utilisant (6.6) et la définition de l'entropie et la formule de Stirling, on a

$$S(E, N, V) = k_B \ln W_{\text{positions}}(N, V) + k_B \ln W_{\text{impulsions}}(N, E) - k_B N \ln N + k_B N \quad (6.25)$$

Avec les expressions (6.9) et (6.24), on obtient, après simplification

$$S(E, N, V) = Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3(ab)^2} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (6.26)$$

Ce calcul classique nous donne donc le résultat (3.21) attendu pour un gaz parfait monoatomique. La seule inconnue que la mécanique classique ne peut pas livrer est la valeur du produit ab . Si on réfléchit à la manière dont a et b ont été introduits, on voit que a est **l'incertitude qu'on a sur la position d'une particule** et b est **l'incertitude qu'on a sur l'impulsion d'une particule**. Il est normal que l'on ait des incertitudes de ce genre, puisque la mécanique quantique interdit de connaître précisément et simultanément la position et l'impulsion d'une particule : on sait que le produit des incertitudes sur ces quantités doit être (au moins) d'ordre h , où h est la constante de Planck. Le calcul quantique va effectivement nous montrer que $ab = h$.

Exercice : [Pour les matheux seulement. C'est un exercice difficile qui ne vous apprendra rien en physique!] On peut démontrer la relation (6.22) de la façon suivante : on considère l'intégrale $I = \int \cdots \int \exp(-x_1^2/2 - x_2^2/2 - \cdots - x_n^2/2) dx_1 dx_2 \dots dx_n$. Commencez par calculer cette intégrale pour tout n , puis transformez la, pour $n = 2$ et $n = 3$, en une intégrale polaire ($n = 2$) ou sphérique ($n = 3$), et vérifiez que vous obtenez le même résultat. Méditez sur le terme $2\pi r dr$ qui apparaît en polaire, et sur le terme $4\pi r^2 dr$ qui apparaît en sphérique, et reliez ces deux termes à A_2 et A_3 . Généralisez la notion d'intégrale en sphérique à une dimension n quelconque, et calculez A_n .

6.2 Calcul quantique

En mécanique quantique, le système n'est plus décrit par une liste de positions et d'impulsions, mais par un état quantique. Pour faire de la mécanique statistique, on s'intéresse aux **états propres de l'hamiltonien**. Commençons par décrire ces états propres pour une seule particule.

6.2.1 États propres d'une particule libre

Pour une particule sans interactions, les fonctions d'onde qui sont des états propres de l'hamiltonien sont les ondes planes

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)}. \quad (6.27)$$

$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ est le vecteur d'onde, $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ est l'impulsion, on rappelle la relation de de Broglie : $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. L'énergie de la particule dans un de ces états propres est donnée par

$$\epsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (6.28)$$

Dans un espace libre, les valeurs de \mathbf{p} seraient arbitraires, mais comme les particules sont confinées dans une boîte de volume V , les conditions aux limites sur la fonction d'onde impliquent une **quantification des valeurs de \mathbf{p}** .

Si on suppose une boîte cubique³ de côté $L = V^{1/3}$ avec des conditions aux limites périodiques⁴, dites conditions BVK (Born, Von Karman), on doit avoir

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L), \quad (6.30)$$

ce qui implique

$$\boxed{p_x = n_x \frac{h}{L}, \quad p_y = n_y \frac{h}{L}, \quad p_z = n_z \frac{h}{L}} \quad (6.31)$$

où n_x, n_y et n_z sont trois entiers positifs, négatifs ou nuls. (Attention, c'est h , pas \hbar .)

L'énergie de la particule est alors

$$\epsilon = \frac{h^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (6.32)$$

Visuellement, si on se place dans l'espace à trois dimensions des impulsions \mathbf{p} , les états propres possibles d'une particule sont les nœuds d'un réseau régulier de pas h/L .

6.2.2 Système de N particules libres

On considère maintenant N particules sans interactions. En généralisant le paragraphe précédent, on voit que les états quantiques autorisés du système sont décrits par la donnée de $3N$ nombres entiers relatifs, puisque chaque particule i a une impulsion \mathbf{p}_i caractérisée par les trois nombres entiers $n_{i,x}$, $n_{i,y}$ et $n_{i,z}$. L'énergie totale du système est

$$E_{\text{totale}} = \frac{h^2}{2mV^{2/3}}(n_{1,x}^2 + n_{1,y}^2 + n_{1,z}^2 + n_{2,x}^2 + n_{2,y}^2 + n_{2,z}^2 + \dots + n_{N,x}^2 + n_{N,y}^2 + n_{N,z}^2). \quad (6.33)$$

On cherche le nombre $\Omega(E, N, V)$ d'états quantiques tels que l'énergie totale soit (à peu près) égale à E . Comme dans le calcul classique, on vérifie aisément que c'est équivalent, dans la limite thermodynamique, à regarder le nombre d'états quantiques d'énergie inférieure à E .

D'un point de vue algébrique, le problème revient donc à trouver le nombre d'ensembles distincts de $3N$ nombres entiers relatifs tels que :

$$\sum_{\substack{i=1,\dots,N \\ j=x,y,z}} n_{i,j}^2 < \frac{2mV^{2/3}E}{h^2}. \quad (6.34)$$

D'un point de vue géométrique, il s'agit de trouver, dans un espace à $3N$ dimensions, le nombre de points à coordonnées entières dans l'hyper-sphère centrée à l'origine et de rayon

$$\mathcal{R} = \frac{V^{1/3}\sqrt{2mE}}{h}. \quad (6.35)$$

3. On sait que les propriétés thermodynamiques d'un gaz ne dépendent pas de la forme de la boîte, alors on peut la prendre cubique. Le calcul est possible pour une boîte de forme quelconque (et donne, bien sûr, le même résultat final), mais est bien plus compliqué.

4. On peut aussi écrire les règles de quantification pour une boîte avec des parois rigides : la fonction d'onde doit s'annuler sur les bords, ce qu'on obtient en superposant des ondes planes avec leurs réflexions et on obtient finalement

$$p_x = n_x \frac{h}{2L}, \quad p_y = n_y \frac{h}{2L}, \quad p_z = n_z \frac{h}{2L}, \quad (6.29)$$

où n_x, n_y et n_z sont trois entiers *strictement positifs*. Ces règles de quantification donnent pour des systèmes thermodynamiques usuels les mêmes résultats que la condition BVK ; on s'attend en effet à ce que les propriétés de la matière ne dépendent pas de manière très fine des conditions aux bords.

Combien vaut ce rayon \mathcal{R} dans des conditions normales ? V et E sont des quantités macroscopiques qui n'ont aucune raison d'être très petites ; supposons par exemple $V = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \ell$ et $E = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} pV = 1.5 \cdot 10^2 \text{ J}$ (en prenant $p = 10^5 \text{ Pa}$). Par contre, $m \approx 10^{-24} \text{ kg}$ et $h \approx 6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ sont des quantités microscopiques très petites. L'application numérique conduit à un rayon \mathcal{R} très grand dans les conditions habituelles : $\mathcal{R} \approx 3 \cdot 10^{21}$. Dans ces conditions, **le nombre de points à coordonnées entières dans cette hyper-sphère de dimension $3N$ est très proche de l'hyper-volume de cette hyper-sphère :**

$$[\text{Nombre de points à coordonnées entières}] \approx A_{3N} \mathcal{R}^{3N} \approx V^N A_{3N} \frac{(2mE)^{3N/2}}{h^{3N}}. \quad (6.36)$$

Pour obtenir le nombre de micro-états, il faut encore diviser par $N!$, pour la même raison que dans le calcul classique :

$$\Omega(E, N, V) \approx \frac{1}{N!} V^N A_{3N} \frac{(2mE)^{3N/2}}{h^{3N}}. \quad (6.37)$$

On voit bien, en comparant avec les équations (6.6), (6.8) et (6.19) qu'on retrouve le même résultat qu'en classique si on prend $ab = h$. On a donc

$$S(E, N, V) = Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (6.38)$$

On peut alors, comme expliqué dans les chapitres précédents, calculer toutes les grandeurs thermodynamiques.

Dans ce calcul quantique, on a fait **deux approximations** : on a d'abord supposé que pour prendre en compte l'indiscernabilité des particules, il suffisait de rajouter un terme $1/N!$ dans l'expression de Ω . Cette correction, qui conduit à la *statistique de Maxwell-Boltzmann*, ne fonctionne que si toutes les particules sont dans des états quantiques différents, ce qui est naturellement le cas dans les conditions usuelles parce que les particules peuvent choisir parmi beaucoup d'états quantiques autorisés. Pour des gaz ultra-froids, cependant, le nombre d'états quantiques autorisés est plus faible et l'approximation ne marche plus. Nous développerons des outils qui nous permettront de faire un calcul exact : ce seront les statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac.

Exercice : Supposons qu'il y a $N = 2$ particules qui peuvent être chacune dans $Q = 5$ états différents (A, B, C, D et E). Le nombre de listes de la forme « La particule 1 est dans l'état X et la particule 2 est dans l'état Y » est $Q^N = 25$, mais on a supposé les particules discernables. Pour corriger et obtenir le nombre de configurations avec des particules indiscernables, on a envie de diviser par $N! = 2$, mais ce ne peut pas être bon puisque ça donnerait 12,5 micro-états ! Comptez (en les écrivant tous) le nombre correct de micro-états pour ces deux particules indiscernables en supposant a) que les deux particules peuvent être dans le même état et b) que les deux particules ne peuvent pas être dans le même état. Trouvez la formule générale pour $N = 2$ et Q quelconque, et constatez que l'approximation $Q^2/2!$ est d'autant meilleure que Q est grand.

La seconde approximation a été de supposer que le nombre de points à coordonnées entières dans l'hyper-sphère de rayon (6.35) était égal à son hyper-volume. Encore une fois, cette hypothèse est raisonnable dans les conditions usuelles parce que la valeur de \mathcal{R} est très grande, même devant le nombre de particules.

Ces deux approximations sont néanmoins la raison pour laquelle la chaleur spécifique à volume constant

$$c_V = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = \frac{3}{2} k_B \quad (6.39)$$

reste, dans ce modèle, indépendante de la température. On devrait pourtant avoir, comme dans tout système, $c_V(T = 0) = 0$ (voir (4.26) et la discussion qui suit), et c'est bien ce qu'on obtient

si on traite le problème sans approximation. Il est toutefois utile de calculer l'ordre de grandeur de l'énergie caractéristique de quantification de ce problème (c'est-à-dire l'énergie du premier état excité). On l'obtient en posant $(n_x, n_y, n_z) = (1, 0, 0)$ dans (6.32) et on trouve $\Delta = h^2/(2mL^2)$. Le système est thermiquement activé (et c_V commence à tendre vers 0) lorsque Δ est d'ordre $k_B T$, ce qui donne pour des atomes ou des molécules ($m \approx 10^{-24}$ kg) dans une petite boîte ($L = 10^{-6}$ m) une température de 10^{-8} K!

Chapitre 7

Ensemble canonique

Dans le chapitre 4 sur l'ensemble microcanonique, nous avons montré comment on pouvait calculer l'entropie $S(E, V, N)$ d'un système isolé contenant une énergie E bien déterminée. À partir de l'entropie, on peut calculer la température, puis toutes les propriétés thermodynamiques du système. L'approche microcanonique s'applique directement aux systèmes thermiquement isolés de l'extérieur et donc d'énergie constante. Une autre situation très courante concerne des systèmes pouvant échanger de l'énergie avec l'extérieur mais avec une température fixée. Les variables naturelles d'un tel système seraient T , V et N , et obtenir l'énergie libre F en fonction de ces variables fournirait une description thermodynamique complète. **L'objet de ce chapitre est de montrer comment on peut obtenir directement $F(T, V, N)$ à partir d'une description microscopique du système.**

Pour maintenir un système à température T fixée, on le met en contact avec un thermostat. Rappelons que, par définition, un thermostat est un système pouvant absorber ou donner de l'énergie sans changer de température; le thermostat impose donc sa température au système avec lequel il est en contact. Une manière conceptuellement simple de concevoir un thermostat est d'imaginer que c'est un *très grand système* ayant donc une capacité calorifique C énorme. Comme $Q = C\Delta T$, on voit que le thermostat peut échanger une énergie Q importante en ne subissant que de toutes petites variations ΔT de température. Dans la limite où $C \rightarrow \infty$, on obtient le thermostat idéal avec $Q \neq 0$ mais $\Delta T = 0$.

Pour fixer les idées, notons R le thermostat (aussi appelé parfois « réservoir d'énergie ») et A le système qui nous intéresse et qui est en contact thermique avec R . On peut supposer que l'ensemble $A + R$ du système et du thermostat est thermiquement isolé de l'extérieur. Comme $C_R \gg C_A$, la température de A est fixée par la température de R . Nous avons déjà évoqué cette situation à la fin de la section 5.1.3 (le thermostat s'appelait B plutôt que R) et nous avons vu, équation (5.32), que **l'énergie du système A fluctue autour de sa valeur d'équilibre, mais que ces fluctuations sont proportionnelles à $\sqrt{C_A}$ et donc négligeables, si A est grand, devant la valeur moyenne de l'énergie.** En d'autres termes, pour un système A suffisamment grand, fixer la température revient à fixer l'énergie; c'est d'ailleurs évident en thermodynamique, puisqu'on peut écrire E en fonction de T .

On voit donc que pour un système thermodynamique, c'est-à-dire grand, si on fixe E (ensemble microcanonique), le système a une température $T(E)$ que l'on peut calculer, et si on fixe T (ensemble canonique), le système a une énergie (qui ne fluctue presque pas) $E(T)$. Les deux approches (microcanonique et canonique) vont donc prédire les mêmes propriétés pour les mêmes systèmes thermodynamiques¹; l'approche est différente, mais pas le résultat final. Nous verrons cependant que l'approche canonique permet bien souvent d'atteindre les résultats recherchés plus facilement et plus directement.

1. Pour un système petit (une seule particule), fixer la température ou l'énergie donne des résultats différents.

7.1 Loi de probabilité dans l'ensemble canonique

On considère un système A mis en contact avec un thermostat R . Les systèmes A et R peuvent s'échanger de l'énergie ; par contre le nombre N de particules et le volume V de A sont fixés. On suppose que le système total $A + R$ est isolé et qu'il n'échange donc ni énergie, ni volume, ni particules avec l'extérieur. Notons E_{totale} l'énergie totale contenue dans $A + R$. Par définition, cette énergie est fixée.

Puisqu'il est isolé, **on peut appliquer l'approche microcanonique au système total $A + R$** . Notons $\Omega_{\text{total}}(E_{\text{totale}})$ le nombre de micro-états de $A + R$; chacun de ces micro-états a la même probabilité $1/\Omega_{\text{total}}(E_{\text{totale}})$ d'être observé. Cependant, on ne s'intéresse pas aux micro-états de $A + R$, mais aux micro-états de A tout seul. Considérons donc un micro-état σ de A , et déterminons la probabilité $\text{Proba}(\sigma)$ de l'observer.

L'énergie de A fluctue et dépend donc du micro-état dans lequel il se trouve. Notons E_σ l'énergie de A quand il est dans le micro-état σ . Le thermostat a alors une énergie $E_{\text{totale}} - E_\sigma$ et peut se trouver dans n'importe lequel de ses $\Omega_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma)$ micro-états ayant cette énergie. Le nombre de micro-états de $A + R$ tels que A est dans le micro-état σ est donc $\Omega_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma)$, le nombre total de micro-états de $A + R$ est $\Omega_{\text{total}}(E_{\text{totale}})$; on en déduit la probabilité que A soit dans le micro-état σ :

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{\Omega_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma)}{\Omega_{\text{total}}(E_{\text{totale}})}. \quad (7.1)$$

(C'est le nombre de cas favorables divisé par le nombre total de cas.)

Dans (7.1), le dénominateur n'est qu'une constante indépendante de σ . Écrivons le numérateur à l'aide de l'entropie S_R du thermostat :

$$k_B \ln \Omega_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma) = S_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma), \quad (7.2)$$

$$= S_R(E_{\text{totale}}) - E_\sigma \frac{\partial S_R}{\partial E_{\text{totale}}} + \mathcal{O}(E_\sigma^2), \quad (7.3)$$

$$= S_R(E_{\text{totale}}) - \frac{E_\sigma}{T} + \mathcal{O}(E_\sigma^2). \quad (7.4)$$

Pour écrire (7.3), nous avons fait un développement limité en utilisant l'hypothèse que le système était petit devant le thermostat, et donc que $E_\sigma \ll E_{\text{totale}}$. Dans (7.4), nous avons utilisé la relation fondamentale de la thermodynamique ; la température T qui apparaît est donc celle que le thermostat impose au système.

Exercice : Dans (7.4), le premier terme est proportionnel à la taille de R alors que le deuxième terme est proportionnel à la taille de A , donc beaucoup plus petit. Calculez le terme en $\mathcal{O}(E_\sigma^2)$ et montrez qu'il est effectivement négligeable parce qu'encore plus petit que le deuxième terme, et même qu'il tend vers 0 dans la limite d'un thermostat idéal.

En divisant l'équation (7.4) par k_B et en prenant l'exponentielle, on voit que $\Omega_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma)$ est proportionnel à $\exp[-E_\sigma/(k_B T)]$, où le coefficient de proportionnalité dépend du thermostat mais pas du micro-état σ . En reportant dans (7.1), on obtient donc

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\sigma} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (7.5)$$

où Z est un coefficient de proportionnalité incluant le $S_R(E_{\text{totale}})$ de l'équation (7.4) et le dénominateur de l'équation (7.1). Tous ces termes sont indépendants de σ , et donc

$$\boxed{Z \text{ est indépendant de } \sigma}$$

La formule (7.5) est la formule fondamentale de la mécanique statistique d'un système fermé (nombre de particules constant) et indéformable (volume fixé) en contact avec un thermostat.

7.2 Propriétés thermodynamiques dans l'ensemble canonique

À partir de la loi de probabilité canonique (7.5), on peut déterminer toutes les propriétés thermodynamiques du système étudié. Commençons par calculer le dénominateur Z dans (7.5). Il peut être déterminé par normalisation de la loi de probabilité : comme $\sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) = 1$, on a

$$\boxed{Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}} \quad (7.6)$$

Cette somme s'effectue sur tous les micro-états σ du système considéré. Z s'appelle la **fonction de partition** ; elle dépend de la température T du thermostat, du volume et du nombre de particules du système étudié. **Remarquons que Z et $\text{Proba}(\sigma)$ ne dépendent que des propriétés du système étudié et de la température T du thermostat. La manière dont le thermostat est construit n'influence pas l'état d'équilibre du système.**

Il est intéressant de regarder les limites haute et basse température pour les probabilités des micro-états données par (7.5) :

– **À basse température** (β grand), on voit que si $E_{\sigma} < E_{\sigma'}$, alors $\text{Proba}(\sigma) \gg \text{Proba}(\sigma')$. Pour une température suffisamment basse, le fondamental a une probabilité proche de 1 et tous les autres micro-états une probabilité quasi-nulle.

– **À haute température** (β petit), on voit que $\text{Proba}(\sigma) \approx \text{Proba}(\sigma_{\text{fondamental}})$ dès qu'on a $\beta(E_{\sigma} - E_{\text{fondamental}}) \ll 1$. Tous les micro-états dont la différence d'énergie avec le fondamental est petite devant $k_B T$ sont équiprobables.

Connaissant les probabilités de chaque micro-état, et on peut calculer l'espérance et la variance de l'énergie du système :

$$\bar{E} = \sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) E_{\sigma}, \quad \text{Var}(E) = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \left(\sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) E_{\sigma}^2 \right) - (\bar{E})^2. \quad (7.7)$$

On peut bien entendu écrire des formules semblables pour l'espérance et la variance de n'importe quelle quantité macroscopique *qui peut être définie dans chaque micro-état*, comme par exemple la magnétisation. Par contre, des quantités comme l'entropie ou l'énergie libre ne peuvent pas être calculées ainsi (on ne peut pas parler de l'entropie d'un seul micro-état).

7.2.1 L'énergie interne

En utilisant (7.7) et (7.5), on trouve

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} E_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta E_{\sigma}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}. \quad (7.8)$$

Remarquez comme le terme E_{σ} devant l'exponentielle peut s'écrire comme une dérivée par rapport à β de l'exponentielle. Cette dérivée peut alors être sortie de la somme. En comparant avec (7.6), on reconnaît la fonction de partition

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \quad (7.9)$$

ou

$$\boxed{\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \quad (7.10)$$

On voit donc que l'énergie moyenne dans le système est simplement la dérivée première de $-\ln Z$ par rapport à β . Calculons maintenant les fluctuations. En utilisant la même technique que plus haut, on a

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} E_{\sigma}^2 e^{-\beta E_{\sigma}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}, \quad (7.11)$$

et donc, avec (7.9), on trouve

$$\text{Var}(E) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \quad (7.12)$$

(pour la dernière égalité, on a utilisé (7.9). Le calcul est peut-être plus simple à suivre en lisant les égalités de droite à gauche.) En comparant (7.12) avec (7.10), on voit que la variance de E est la dérivée seconde de $\ln Z$ par rapport à β .

On peut relier le dernier terme de (7.12) à la capacité calorifique du système :

$$-\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \times \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = k_B T^2 C_V. \quad (7.13)$$

On retrouve ainsi le **théorème de fluctuation dissipation**, équation (5.32) :

$$\text{Var}(E) = k_B T^2 C_V. \quad (7.14)$$

On peut maintenant refaire l'argument habituel : l'énergie moyenne \overline{E} est proportionnelle à la taille du système, alors que les fluctuations de E ne sont proportionnelles qu'à la racine carrée de cette taille (car $\text{Var}(E) = \sigma_E^2 \propto C_V \propto N$). **Si l'on suppose que le système est de grande taille ($N > 10^8$), les fluctuations de E sont négligeables par rapport à sa valeur moyenne.** On voit que, comme en thermodynamique, fixer la température revient à fixer l'énergie interne, et

Pour un système de grande taille : $\overline{E} = E_{\text{moyen}} = E_{\text{typiquement observé}} = E_{\text{le plus probable}} = [\text{énergie interne}]$	(7.15)
---	--------

Relation entre E et T dans un grand système

On vient de voir que, dans un grand système, fixer la température revient à fixer l'énergie interne : il existe une valeur pour l'énergie du système qui est beaucoup plus probable que toutes les autres. Essayons de déterminer cette valeur. La probabilité d'observer une énergie E est

$$\text{Proba}(E) = \sum_{\substack{\sigma \text{ tels que} \\ E_{\sigma} = E}} \text{Proba}(\sigma) = \sum_{\substack{\sigma \text{ tels que} \\ E_{\sigma} = E}} \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\sigma}}. \quad (7.16)$$

(On a simplement écrit que pour que le système ait l'énergie E , il faut qu'il soit dans l'un quelconque des micro-états ayant cette énergie.) Tous les termes de la somme (7.16) ayant la même valeur, il faut déterminer le nombre de termes dans cette somme : combien y a-t-il de micro-états σ tels que $E_{\sigma} = E$? En reprenant les notations de l'approche microcanonique, il y en a $\Omega(E)$, et donc

$$\text{Proba}(E) = \frac{1}{Z} \Omega(E) e^{-\beta E}. \quad (7.17)$$

Remarque 1 : il ne faut pas confondre $\text{Proba}(\sigma)$, qui est la probabilité d'observer un micro-état particulier σ , et $\text{Proba}(E)$, qui est la probabilité d'observer l'énergie E , c'est-à-dire la probabilité d'observer l'un quelconque des micro-états d'énergie E .

Remarque 2 : On ne l'a pas noté, mais $\Omega(E)$, $S(E)$, etc. dépendent aussi habituellement d'autres variables telles que N ou V . Mais ces fonctions ne dépendent pas de T !

Comme $k_B \ln \Omega(E) = S(E)$, où $S(E)$ est l'entropie microcanonique de ce système, on a

$$\ln \text{Proba}(E) = -\beta E + \frac{1}{k_B} S(E) - \ln Z = -\beta [E - TS(E) + k_B T \ln Z]. \quad (7.18)$$

On voit donc que pour une température T donnée (fixée par le thermostat), l'énergie la plus probable du système est celle qui rend minimale la fonction $E - TS(E)$.

Ce minimum de $E - TS(E)$, atteint pour l'énergie la plus probable, est ce qu'on appelle l'énergie libre.

Récapitulons, en mettant toutes les variables. Un système de N particules dans un volume V est placé à la température T . Quelle est l'énergie contenue dans le système à l'équilibre thermodynamique? Pour le savoir, on regarde la quantité $E - TS(E, N, V)$ qui dépend de quatre variables : E , N , V et T . On fixe N , V et T et l'on fait varier E . La valeur de E pour laquelle cette quantité $E - TS(E, N, V)$ est minimale est la valeur la plus probable de l'énergie; c'est aussi, pour un grand système, la valeur moyenne de l'énergie ou l'énergie interne, voir (7.15). La valeur du minimum est l'énergie libre F ; c'est une fonction extensive de N , V et T .

$$F(T, N, V) = \min_E [E - TS(E, N, V)] = \bar{E} - TS(\bar{E}, N, V) \quad (7.19)$$

(où \bar{E} est aussi une fonction de N , V , et T .)

On retrouve ainsi, par la physique statistique, ce résultat classique de la thermodynamique : **L'équilibre d'un système thermodynamique en contact avec un thermostat est déterminé par la condition que son énergie libre est minimale.**

7.2.2 L'énergie libre

Nous sommes maintenant en mesure de calculer l'énergie libre F d'un système thermodynamique à l'équilibre. Écrivons (7.18) pour l'énergie moyenne \bar{E} . En utilisant (7.19),

$$\ln \text{Proba}(\bar{E}) = -\beta [F + k_B T \ln Z]. \quad (7.20)$$

Considérons le terme de gauche; il se trouve que l'énergie la plus probable à une probabilité de l'ordre un sur la racine carrée de la taille du système, et donc le logarithme de cette probabilité est **négligeable devant la quantité extensive F** . On en déduit que le second terme du membre de droite est également une quantité extensive qui compense exactement (dans la limite thermodynamique) F , c'est-à-dire

$$F = -k_B T \ln Z \quad (7.21)$$

L'expression de l'énergie libre en fonction de ses variables naturelles T , V et N est donc particulièrement simple!

Exercice : À quoi peut-on s'attendre comme distribution de E ? (La réponse commence par « g ».) Écrire cette distribution en fonction de \bar{E} et $\text{Var}(E)$ et montrez, comme annoncé, que la probabilité d'observer l'énergie la plus probable est bien en un sur la racine carrée de la taille du système.

Étant donné que les fluctuations de E autour de sa valeur moyenne \bar{E} sont négligeables, on supprimera dans la suite de ce cours la barre horizontale et on notera E l'énergie interne \bar{E} .

7.2.3 L'entropie, la pression, le potentiel chimique

Une fois que l'on a F , toutes les autres grandeurs thermodynamiques sortent naturellement. En effet, partant de $dF = -S dT - p dV + \mu dN$, on trouve

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}, \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}. \quad (7.22)$$

Il existe une autre expression pour S : puisque $F = E - TS$, on a

$$S = \frac{E - F}{T}. \quad (7.23)$$

|| **Exercice** : Vérifiez la cohérence de la thermodynamique et montrez que l'on peut obtenir (7.23) à partir de (7.22) et des expressions (7.10) et (7.21) de E et F .

Il existe une autre expression de l'entropie. Partant de (7.23), on remplace E par sa définition $E = \bar{E} = \sum_{\sigma} E_{\sigma} \text{Proba}(\sigma)$ et F par l'expression (7.21). On trouve

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} \left(\sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) E_{\sigma} \right) + k_B \ln Z, \\ &= -k_B \sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) \left(-\frac{E_{\sigma}}{k_B T} - \ln Z \right) \quad (\text{car } \sum \text{Proba}(\sigma) = 1), \\ &= -k_B \sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) \ln \frac{e^{-\beta E_{\sigma}}}{Z}. \end{aligned} \quad (7.24)$$

On reconnaît, voir (7.5), l'expression de $\text{Proba}(\sigma)$ dans le logarithme. On a donc

$$S = -k_B \sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) \ln[\text{Proba}(\sigma)]. \quad (7.25)$$

L'expression (7.25) de l'entropie est en fait générique. Elle contient la définition de Boltzmann de l'entropie (4.13) dans l'ensemble microcanonique : si $\text{Proba}(\sigma) = 1/\Omega$, alors $S = k_B \ln \Omega$. Elle est également utilisée (sans le préfacteur k_B , et avec un logarithme en base 2 plutôt qu'un logarithme népérien) pour définir l'entropie en théorie de l'information (Shannon, 1949). Dans ce contexte, l'entropie mesure l'information manquante sur le système.

|| **Exercice** : Il y a une autre méthode pour montrer (7.25). Quand le système est dans le micro-état σ , le thermostat est dans n'importe lequel de ses $\Omega_R(E_{\text{totale}} - E_{\sigma})$ micro-états accessibles (voir la section 7.1 et (7.1) en particulier), et on peut définir son entropie S_R comme en microcanonique. On peut alors moyenner cette entropie S_R du thermostat sur tous les micro-états σ possibles du système et on retrouve (7.25) en écrivant que l'entropie totale du système et du thermostat est $S_{\text{total}} = S + \overline{S_R}$.

7.3 Factorisation de Z pour des particules sans interaction

On vient de voir que l'on peut déterminer toute la thermodynamique d'un système à l'aide des équations (7.10) et (7.21) si l'on sait calculer la fonction de partition Z .

L'expression de Z donnée par (7.6) implique de savoir calculer les énergies E_{σ} de tous les états microscopiques et de faire une somme sur ces états. Énoncé ainsi, le problème paraît tout aussi difficile que les calculs dans l'ensemble microcanonique. Comme nous allons le montrer, **une simplification essentielle apparaît lorsque les particules qui constituent le système sont sans interactions.**

7.3.1 Un premier exemple

Considérons un spin dans un champ magnétique. Il peut être dans l'état $|\uparrow\rangle$, d'énergie $-\mu B$, ou dans l'état $|\downarrow\rangle$, d'énergie $+\mu B$. La fonction de partition à un spin est donc, d'après (7.33),

$$z(\text{un spin}) = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh(\beta\mu B). \quad (7.26)$$

(On garde souvent la notation Z pour un système macroscopique et on utilise un z minuscule pour la fonction de partition d'un petit système.)

Considérons maintenant deux spins. Les micro-états accessibles sont $|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle$, d'énergie $-2\mu B$, $|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle$ d'énergie 0, $|\downarrow\rangle|\uparrow\rangle$ d'énergie 0 et $|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$ d'énergie $+2\mu B$. La fonction de partition est donc

$$z(\text{deux spins}) = e^{2\beta\mu B} + 1 + 1 + e^{-2\beta\mu B}. \quad (7.27)$$

Un petit calcul permet de vérifier que $z(\text{deux spins}) = z(\text{un spin})^2$. Ce résultat se généralise et l'on montre que la fonction de partition de N spins s'écrit $z(\text{un spin})^N$.

|| **Exercice** : Le vérifier explicitement pour trois spins.

7.3.2 Cas général

Considérons le cas général. Pour décrire un micro-état σ , on donne la liste des états quantiques des N particules :

$$[\text{Un micro-état}] = \begin{cases} \text{Particule 1 : } \text{État quantique } \theta_1, \\ \text{Particule 2 : } \text{État quantique } \theta_2, \\ \dots \\ \text{Particule } N : \text{ État quantique } \theta_N. \end{cases} \quad (7.28)$$

Autrement dit, pour choisir σ , on doit donner les états quantiques² $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N$ de chacune des particules. Par exemple, pour une assemblée de spins, θ_i sera $|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$ selon l'orientation du i -ième moment magnétique. Pour des particules de gaz, θ_i sera le vecteur d'onde \mathbf{k}_i de la i -ième particule, etc.

Avec cette notation, il est clair que sommer sur tous les micro-états σ revient à sommer sur tous les θ_1 , et sur tous les θ_2 , et sur tous les θ_3, \dots , et sur tous les θ_N :

$$\sum_{\sigma} = \sum_{\theta_1} \sum_{\theta_2} \dots \sum_{\theta_N}. \quad (7.29)$$

Si on suppose que les **particules sont sans interactions**, l'énergie du système est la somme des énergies des particules :

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N, \quad (7.30)$$

où ϵ_i est l'énergie de la particule i . Par hypothèse, cette énergie ne dépend que de l'état θ_i de la particule i : pour un micro-état $\sigma = [\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N]$, une version plus précise de (7.30) est

$$E_{\sigma} = \epsilon_1(\theta_1) + \epsilon_2(\theta_2) + \dots + \epsilon_N(\theta_N). \quad (7.31)$$

En utilisant les équations (7.29) et (7.31) dans la définition (7.6) de la fonction de partition Z , on trouve

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\theta_1} \sum_{\theta_2} \dots \sum_{\theta_N} e^{-\beta\epsilon_1(\theta_1)} e^{-\beta\epsilon_2(\theta_2)} \dots e^{-\beta\epsilon_N(\theta_N)}, \\ &= \left(\sum_{\theta_1} e^{-\beta\epsilon_1(\theta_1)} \right) \left(\sum_{\theta_2} e^{-\beta\epsilon_2(\theta_2)} \right) \dots \left(\sum_{\theta_N} e^{-\beta\epsilon_N(\theta_N)} \right). \end{aligned} \quad (7.32)$$

2. On suppose donc que la liste des états quantiques accessibles à une particule ne dépend pas des états quantiques des autres particules, ce qui est souvent le cas pour des systèmes faiblement couplés.

Introduisons les **fonctions de partition à une particule** z_i , définies par

$$z_i = \sum_{\theta_i} e^{-\beta \epsilon_i(\theta_i)}; \quad (7.33)$$

on obtient

$$Z = z_1 \times z_2 \times \cdots \times z_N. \quad (7.34)$$

Remarquez que z_i ne dépend que de la i -ème particule. D'après (7.33), z_i est la fonction de partition qu'on aurait obtenue en appliquant la formule générale (7.6) à un système réduit à cette unique particule. **La fonction de partition à N corps se factorise donc en un produit de N fonctions de partition à un corps.**

De même, on vérifie aisément que la loi (7.5) donnant la probabilité d'un micro-état σ se factorise elle aussi :

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\sigma} = \frac{1}{z_1} e^{-\beta \epsilon_1(\theta_1)} \frac{1}{z_2} e^{-\beta \epsilon_2(\theta_2)} \cdots \frac{1}{z_N} e^{-\beta \epsilon_N(\theta_N)}, \quad (7.35)$$

ce qui implique que N particules sans interactions ont des comportements indépendants : la probabilité d'observer la i -ème particule dans le micro-état θ_i est donnée par

$$\text{Proba}(\theta_i) = \frac{1}{z_i} e^{-\beta \epsilon_i(\theta_i)}, \quad (7.36)$$

indépendamment des micro-états des autres particules. L'énergie moyenne de la particule i est alors

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial \ln z_i}{\partial \beta}, \quad (7.37)$$

et il est important de bien marquer (avec la barre horizontale) que ce qu'on calcule avec l'équation (7.37), c'est la valeur moyenne (ou l'espérance) de ϵ_i , et pas forcément une valeur typique ou probable ; en effet, le système à une particule étant petit, les fluctuations de ϵ_i sont du même ordre de grandeur que $\bar{\epsilon}_i$.

Un cas particulier important est celui où toutes les particules sont identiques ; on a alors $z_1 = z_2 = \cdots = z_N$ et l'on note z (sans indice) la fonction de partition d'une quelconque de ces particules.

7.3.3 Particules discernables et indiscernables

Pour obtenir (7.34), nous avons décrit chaque micro-état par une liste du type (7.28), et nous avons sommé sur toutes ces listes. **Cette méthode n'est correcte que si les particules sont discernables**, c'est-à-dire si on peut effectivement étiqueter toutes les particules : il y a la particule 1, la particule 2, etc. **Si les particules sont indiscernables**, un tel étiquetage est impossible et le micro-état de la liste (7.28) est identique au micro-état

$$[\text{Le même micro-état que (7.28)}] = \begin{cases} \text{Particule 1 :} & \text{État quantique } \theta_2, \\ \text{Particule 2 :} & \text{État quantique } \theta_1, \\ \dots & \\ \text{Particule } N : & \text{État quantique } \theta_N, \end{cases} \quad (7.38)$$

ou à tout autre micro-état obtenu par permutation des θ_i . Dans la somme qui permet d'obtenir Z , on compte donc chaque micro-état $N!$ fois et il faut en tenir compte dans le résultat final.

Il faut donc distinguer plusieurs cas :

— **Si les particules sont différentes**, elles sont nécessairement discernables et on a

$$\boxed{Z = z_1 \times z_2 \times \cdots \times z_N} \quad (7.39)$$

— Si les particules sont identiques mais discernables, on a

$$\boxed{Z = z^N} \quad (7.40)$$

— Si les particules sont identiques et indiscernables, on a

$$\boxed{Z = \frac{z^N}{N!}} \quad (7.41)$$

Un exemple de particules identiques mais discernables est une assemblée de spins attachés aux nœuds d'un réseau cristallin : il y a la particule la plus à gauche, celle immédiatement à sa droite, etc. La configuration $(|\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle)$ est différente de $(|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle)$.

Un exemple de particules identiques et indiscernables est un gaz ou un liquide : si on regarde une particule à un temps donné et qu'on revient examiner le système quelques instants plus tard, on est incapable de retrouver la particule qu'on avait repérée.

Comme en microcanonique, il faut être conscient que le facteur $N!$ dans (7.41) n'est qu'une approximation basée sur l'hypothèse que toutes les particules sont dans des états quantiques différents. Cette approximation n'est bonne qu'à haute température (à définir), et il faut faire appel aux statistiques quantiques (Bose-Einstein et Fermi-Dirac) pour avoir un dénombrement correct à basse température.

En utilisant les expressions (7.10) et (7.21) donnant E et F en fonction de Z , on obtient, à partir de (7.40) et (7.41),

— Si les particules sont identiques mais discernables,

$$E = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}, \quad F = -N k_B T \ln z. \quad (7.42)$$

— Si les particules sont identiques et indiscernables,

$$E = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}, \quad F = -N k_B T \left[\ln \frac{z}{N} + 1 \right]. \quad (7.43)$$

En particulier, puisque F est extensif, on remarque que z ne doit pas dépendre de la taille du système si les particules sont discernables, et doit croître linéairement avec la taille du système si les particules sont indiscernables.

7.4 Premier exemple : l'assemblée de N spins

Appliquons la théorie canonique à l'assemblée de N spins $1/2$. La fonction de partition à un spin est

$$z = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh(\beta\mu B). \quad (7.44)$$

(voir section 7.3.1.) Les spins sont identiques et discernables (on les suppose accrochés à un réseau cristallin), donc $Z = z^N$ et l'énergie interne est donnée par (7.42) :

$$E = -N \frac{\partial \ln[2 \cosh(\beta\mu B)]}{\partial \beta} = -N \frac{\mu B \sinh(\beta\mu B)}{\cosh(\beta\mu B)} = -N \mu B \tanh(\beta\mu B), \quad (7.45)$$

voir (4.23).

Par ailleurs l'équation (7.36) nous donne la probabilité qu'un moment magnétique donné soit parallèle au champ \mathbf{B} :

$$\text{Proba}(|\uparrow\rangle) = \frac{e^{\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)}. \quad (7.46)$$

Cette probabilité tend vers 1 à basse température (tous les spins sont dans leur fondamental) et vers $1/2$ à haute température (les spins ont une orientation aléatoire).

7.5 Deuxième exemple : les oscillateurs harmoniques

En mécanique quantique, le spectre d'un oscillateur harmonique en une dimension peut être indexé par le nombre quantique n représentant le nombre de niveaux d'excitation de l'oscillateur (n est un entier positif ou nul). Si ω est la pulsation de l'oscillateur, les énergies accessibles sont

$$\epsilon_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.47)$$

On considère N oscillateurs indépendants mais discernables. On a $Z = z^N$ où la fonction de partition z pour un oscillateur est

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}. \quad (7.48)$$

C'est une série géométrique. On obtient, après simplification,

$$z = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}. \quad (7.49)$$

En utilisant (7.10) et (7.21), on trouve, en utilisant l'une ou l'autre expression de z selon qu'on aime ou non la géométrie hyperbolique,

$$\begin{aligned} F &= N\frac{1}{2}\hbar\omega + Nk_B T \ln \left[1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right] = Nk_B T \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right], \\ E &= N\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{N\hbar\omega}{2 \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}. \end{aligned} \quad (7.50)$$

En dérivant E par rapport à T , on a la capacité calorifique

$$C = Nk_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{[e^{\beta\hbar\omega} - 1]^2} = Nk_B \frac{\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}. \quad (7.51)$$

Comme pour les spins, $C/(Nk_B)$ est une fonction du rapport entre l'échelle d'énergie thermique $k_B T$ et l'échelle d'énergie microscopique ($\hbar\omega$ pour l'oscillateur, μB pour le spin). Cette fonction est représentée sur la figure 7.1.

À basse température (à gauche sur la figure), c'est-à-dire pour $k_B T \ll \hbar\omega$ ou $\beta\hbar\omega \gg 1$, on trouve que E tend vers l'énergie du fondamental ($N\hbar\omega/2$) et C tend brutalement vers zéro à la manière de la loi d'Arrhénius :

$$\frac{E}{N} \approx \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}, \quad \frac{C}{Nk_B} \approx (\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega} \quad \text{pour } \beta\hbar\omega \gg 1. \quad (7.52)$$

À haute température (à droite sur la figure), c'est-à-dire pour $k_B T \gg \hbar\omega$ ou $\beta\hbar\omega \ll 1$, on trouve

$$E \approx Nk_B T, \quad C \approx Nk_B \quad \text{pour } \beta\hbar\omega \ll 1. \quad (7.53)$$

Comme nous le verrons dans la section 7.7.2, c'est le résultat classique.

7.6 Généralisation de la factorisation

Nous venons de voir que la fonction de partition Z d'un système de N particules sans interactions se factorisait en un produit de N petites fonctions de partition z_i qui décrivent chacune une seule particule.

En fait, on peut généraliser cette propriété et factoriser la fonction de partition en plusieurs morceaux dès qu'il y a des termes indépendants dans l'hamiltonien. Prenons quelques exemples.

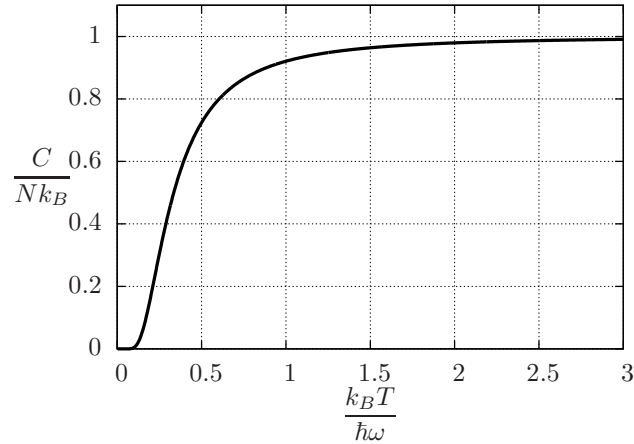


FIGURE 7.1 – Chaleur spécifique d’un système d’oscillateurs harmoniques sans interactions.

7.6.1 Molécule diatomique

On considère une molécule de gaz diatomique. Son centre de masse a une certaine impulsion, elle tourne sur elle-même et elle vibre. Pour donner l’état de la particule, on a besoin de plusieurs variables (continues en mécanique classique, discrètes en mécanique quantique) qui décrivent son impulsion, sa rotation et sa vibration. En première approximation (si la particule ne tourne pas trop vite et ne vibre pas trop fort), l’énergie de la particule est une somme de termes

$$\epsilon = [\text{énergie de translation}] + [\text{énergie de rotation}] + [\text{énergie de vibration}], \quad (7.54)$$

et (toujours approximativement) **chacun de ces termes ne dépend que de la variable qui lui est associée**; par exemple, [énergie de translation] = $p^2/(2m)$ ne dépend que du vecteur impulsion. En suivant le même raisonnement que précédemment, on voit que l’on trouve

$$z = z_{\text{translation}} \times z_{\text{rotation}} \times z_{\text{vibration}}, \quad (7.55)$$

où chacun des termes du membre de droite est associé à l’un des termes de l’énergie.

7.6.2 Solide paramagnétique

On considère un solide paramagnétique plongé dans un champ magnétique \mathbf{B} . Chaque atome du cristal vibre autour de sa position moyenne, et certains atomes du cristal ont un moment magnétique. (On peut supposer que le solide est un alliage et que seul un des types d’atome a un moment magnétique.) L’énergie totale du système peut s’écrire

$$E = [\text{énergie de vibration des atomes}] + [\text{énergie magnétique}]. \quad (7.56)$$

Le premier terme ne dépend que des impulsions et des positions des atomes dans le cristal. Le second terme ne dépend que des variables de spin. On peut donc factoriser la fonction de partition :

$$Z = Z_{\text{vibration}} \times Z_{\text{magnétique}}. \quad (7.57)$$

Dans les équations (7.10) et (7.21), on trouve que

$$F = F_{\text{vibration}} + F_{\text{magnétique}}, \quad E = E_{\text{vibration}} + E_{\text{magnétique}}, \quad C = C_{\text{vibration}} + C_{\text{magnétique}}. \quad (7.58)$$

On peut donc effectivement séparer les contributions des différents termes qui apparaissent dans l’énergie. **Cette remarque justifie l’étude que nous avons faite des moments magnétiques pris seuls, indépendamment des vibrations des réseaux.** La capacité calorifique totale du système est celle des spins (équation (4.24) représentée figure 4.3) plus celle des vibrations du cristal, qui reste à calculer, voir le chapitre 11.

7.7 La limite classique

Comment généraliser (7.6) à un système classique ? En mécanique classique, un micro-état est déterminé par la donnée de toutes les impulsions et positions des particules

$$\sigma \Leftrightarrow \{\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N\}, \quad (7.59)$$

et sommer sur tous les micro-états doit être équivalent à intégrer sur ces variables :

$$Z = \left[\frac{1}{N!} \right] \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{x}_2 d^3\mathbf{p}_2 \dots d^3\mathbf{x}_N d^3\mathbf{p}_N e^{-\beta E(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N)}, \quad (7.60)$$

où $E(\dots)$ est l'énergie du système dans le micro-état correspondant. Le préfacteur $1/h^{3N}$ est impossible à deviner dans le seul cadre de la mécanique classique³ ; nous le justifierons au chapitre 8. Admettons d'ici là qu'il faut mettre autant de préfacteur $1/h$ qu'il faut pour que Z soit sans dimension (comme il se doit) : N particules en 3 dimensions font $3N$ facteurs « dp » et $3N$ facteurs « dx », d'où la puissance $3N$. Le facteur $1/N!$ a été mis entre crochets parce qu'il n'est présent que pour un système de particules indiscernables (fluide), pour les mêmes raisons que plus haut. Il faut l'omettre pour des particules discernables (solide).

7.7.1 Énergie cinétique moyenne

L'énergie est donnée, classiquement, par l'énergie cinétique plus l'énergie potentielle d'interaction

$$E(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} + E_{\text{int}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (7.61)$$

où l'énergie potentielle E_{int} ne dépend que des positions. On voit que l'on va pouvoir factoriser et intégrer les termes d'impulsions dans (7.60). En coordonnées cartésiennes, $\mathbf{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, il y a $3N$ termes indépendants de type impulsion. La factorisation donne

$$Z = \left[\frac{1}{N!} \right] \frac{1}{h^{3N}} z_{\text{impulsion}}^{3N} Z_{\text{positions}}, \quad (7.62)$$

où $z_{\text{impulsion}}$ concerne *une* des $3N$ coordonnées d'impulsion et où $Z_{\text{positions}}$ est la partie de la fonction de partition (7.60) qui ne concerne que les termes de position :

$$z_{\text{impulsion}} = \int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}. \quad Z_{\text{positions}} = \int \dots \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 \dots d^3\mathbf{x}_N e^{-\beta E_{\text{int}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)} \quad (7.63)$$

$z_{\text{impulsion}}$ une intégrale simple, gaussienne, qui se calcule facilement :

$$z_{\text{impulsion}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}. \quad (7.64)$$

L'équation (7.36) se généralise pour donner la densité de probabilité qu'une composante (x , y ou z) de l'impulsion d'une particule vaille p :

$$[\text{Densité de probabilité de } p] = \frac{1}{z_{\text{impulsion}}} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}. \quad (7.65)$$

3. Le terme $1/h^{3N}$ revient à supposer, comme on l'a fait en microcanonique, que l'espace des phases est découpé en petites cases et qu'il n'y a qu'un micro-état par case. La taille h de la case est le produit des incertitudes sur la position et l'impulsion d'une particule.

C'est la distribution de Maxwell-Boltzmann, qui est valable aussi bien dans les gaz que dans les autres états de la matière tant que le système peut être traité classiquement. Enfin, l'équation (7.37), ou les connaissances de base sur les gaussiennes, nous donnent l'énergie moyenne transportée par cette composante :

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}. \quad (7.66)$$

Puisqu'il y a trois composantes par particule, l'énergie cinétique de translation d'une particule est donc $(3/2)k_B T$. **On retrouve la définition élémentaire de la température**, équation (1.3), qui est donc valable pour tout système pouvant être traité classiquement.

7.7.2 Théorème d'équipartition de l'énergie

Nous venons de voir que, classiquement, l'énergie $p^2/(2m)$ portée par une des trois composantes de l'impulsion d'une particule a une valeur moyenne égale à $k_B T/2$. Il est remarquable que cette valeur moyenne ne dépende pas de la masse de la particule ! En généralisant, on voit que

En mécanique classique, une variable microscopique qui n'intervient dans l'énergie du système que par un terme de la forme $Cste \times (\text{variable})^2$ donne *in fine* une contribution $k_B T/2$ à l'énergie moyenne du système

C'est le **théorème d'équipartition de l'énergie**.

Pour prendre un exemple, considérons un oscillateur harmonique classique en une dimension. Il est décrit par deux variables, son impulsion p et son écart x par rapport à la position d'équilibre. L'énergie est donnée par une somme de deux termes quadratiques :

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2, \quad (7.67)$$

où k est la constante de rappel du ressort, reliée à la pulsation propre ω par $k = m\omega^2$. La fonction de partition associée à cet oscillateur classique est ⁴

$$z = \frac{1}{h} \iint dx dp e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 \right)}. \quad (7.68)$$

Ce z se factorise ; les deux termes sont indépendants et il est évident que l'intégrale double peut s'écrire comme le produit d'une intégrale simple sur p et d'une intégrale simple sur x . On trouve

$$z = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \times \sqrt{\frac{2\pi}{k\beta}}. \quad (7.69)$$

La première racine est le $z_{\text{impulsion}}$ déjà calculé, équation (7.64). La seconde racine vient de l'intégrale sur x . Avec (7.37), on calcule l'énergie moyenne ; en prenant le logarithme, les h , m et k deviennent des constantes additives qui disparaissent à la dérivation, et on trouve

$$\bar{\epsilon} = k_B T, \quad (7.70)$$

c'est-à-dire $k_B T/2$ pour l'impulsion et $k_B T/2$ pour la position, comme annoncé. (Rappelons, voir section 7.5, que ce résultat classique n'est valable que si $k_B T \gg \hbar\omega$.)

4. Encore une fois, il y a ce facteur $1/h$ qui compte les incertitudes sur la position et l'impulsion.

Le théorème d'équipartition se généralise à des énergies qui sont des formes quadratiques quelconques⁵ parce qu'on peut toujours se ramener à une somme de carrés par un changement de variable linéaire. Par exemple, considérons un système en une dimension de deux particules plongées dans un potentiel harmonique $(1/2)kX^2$ et reliées par un ressort de raideur k' . On a

$$\epsilon = \frac{1}{2}kx_1^2 + \frac{1}{2}kx_2^2 + \frac{1}{2}k'(x_1 - x_2)^2 + \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2}. \quad (7.71)$$

On ne peut pas, *a priori*, factoriser z parce que les variables x_1 et x_2 ne sont pas indépendantes. Mais, avec un peu de travail, on voit qu'on peut écrire

$$\epsilon = \frac{1}{4}k(x_1 + x_2)^2 + \left[\frac{1}{4}k + \frac{1}{2}k' \right] (x_1 - x_2)^2 + \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2}. \quad (7.72)$$

On fait alors le changement de variable $X = x_1 + x_2$, $X' = x_1 - x_2$ et on se retrouve avec des variables indépendantes et quadratiques⁶. En appliquant le résultat précédent, on trouve ici encore $\bar{\epsilon} = 4 \times k_B T / 2$.

7.8 Système gelés (ou, à la Arrhénius, thermiquement activé)

Le théorème d'équipartition de l'énergie que nous venons de discuter ne s'applique qu'aux problèmes pouvant être traités classiquement, c'est-à-dire, aux systèmes ayant une température suffisamment élevée. En effet, le résultat $\bar{E} = (\text{nombre de variables quadratiques}) \times k_B T / 2$ ne peut pas être correct à basse température puisqu'il implique une capacité calorifique constante, alors qu'on sait que la capacité calorifique doit s'annuler à température nulle. Examinons plus en détail comment un système se comporte à basse température.

On considère un système quantique quelconque et on note $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ les énergies classées dans l'ordre croissant qui lui sont accessibles : E_0 est l'énergie du fondamental, E_1 l'énergie d'un premier état excité, etc. En général, le fondamental n'est pas dégénéré ; il y a un seul état quantique d'énergie E_0 . Pour les autres valeurs de l'énergie, il peut y avoir dégénérescence et l'on note Ω_n le nombre d'états quantiques d'énergie E_n . Par exemple, pour un oscillateur harmonique, on a $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ et $\Omega_n = 1$ pour tout n . Pour une assemblée de N spins dans un champ magnétique B , on a $E_0 = -N\mu B$ (tous les moments magnétiques alignés) et $E_1 = -N\mu B + 2\mu B$ avec $\Omega_1 = N$ (un seul moment magnétique est à l'envers, et il y a N choix possibles).

Quand on calcule la fonction de partition, tous les états quantiques ayant la même énergie contribuent de la même manière, et on trouve

$$Z = e^{-\beta E_0} + \Omega_1 e^{-\beta E_1} + \Omega_2 e^{-\beta E_2} + \dots = e^{-\beta E_0} \left[1 + \Omega_1 e^{-\beta(E_1 - E_0)} + \Omega_2 e^{-\beta(E_2 - E_0)} + \dots \right], \quad (7.73)$$

et donc

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = E_0 - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[1 + \Omega_1 e^{-\beta(E_1 - E_0)} + \Omega_2 e^{-\beta(E_2 - E_0)} + \dots \right]. \quad (7.74)$$

Toutes les différences d'énergie dans l'exponentielle de l'équation (7.74) sont positives. À basse température, c'est-à-dire pour $\beta(E_1 - E_0) \gg 1$, tous les $\beta(E_n - E_0)$ sont très grands (puisque $E_n - E_0 > E_1 - E_0$ pour $n \geq 2$), et les termes de la somme deviennent tout petits. Le moins petit d'entre eux est le premier ; en ne gardant que celui-ci, on obtient

$$\ln \left[1 + \Omega_1 e^{-\beta(E_1 - E_0)} + \Omega_2 e^{-\beta(E_2 - E_0)} + \dots \right] \approx \ln \left[1 + \Omega_1 e^{-\beta \Delta} \right] \approx \Omega_1 e^{-\beta \Delta}, \quad (7.75)$$

5. Pour les mathématiciens : une forme quadratique ne peut représenter une énergie physique que si elle est définie positive. Réfléchissez-y.

6. En faisant le changement de variable dans l'intégrale définissant z , il faut multiplier par le jacobien qui est une constante et qui ne changera donc rien à la fin.

pour $\beta\Delta \gg 1$, où l'on a posé

$$\Delta = E_1 - E_0. \quad (7.76)$$

La différence Δ est l'échelle microscopique d'énergie du système. Dans (7.74),

$$\bar{E} \approx E_0 + \Omega_1 \Delta e^{-\beta\Delta} \quad \text{pour } \beta\Delta \gg 1, \quad (7.77)$$

et, en dérivant par rapport à T , on trouve la capacité calorifique

$$C \approx k_B \Omega_1 \beta^2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta} \quad \text{pour } \beta\Delta \gg 1. \quad (7.78)$$

On retrouve le comportement thermiquement activé (loi d'Arrhénius) aussi appelé gelé, déjà rencontré dans les spins et les oscillateurs harmoniques : la capacité calorifique tend vers zéro comme $\exp[-\Delta/(k_B T)]$, où $\Delta = E_1 - E_0$ est l'échelle d'énergie microscopique, la différence d'énergie entre le premier état excité et le fondamental. Qualitativement, si on se souvient que chaque particule dispose d'en gros une énergie $k_B T$ (en plus de son fondamental), il est très difficile, si $E_1 - E_0 \gg k_B T$, de trouver suffisamment d'énergie pour atteindre le premier niveau d'excitation ; presque toutes les particules sont donc dans le fondamental.

Si maintenant on suppose, au contraire, que $E_1 - E_0 \ll k_B T$, on se trouve dans la limite haute température. Avec l'énergie thermique $k_B T$ disponible, le système a de nombreux états quantiques facilement accessibles. Le fait que le spectre d'énergie soit discret n'est plus très important et, bien souvent, le problème peut être traité classiquement.

7.9 Conclusion du chapitre

Pour des systèmes de grande taille, les approches microcanonique et canonique doivent conduire aux mêmes propriétés thermodynamiques. L'approche canonique est souvent plus simple. Dans ce chapitre, nous avons donné, équation (7.5), l'expression de la loi de probabilité d'un micro-état dans un système fermé et indéformable mis en contact avec un thermostat. Nous avons montré, équations (7.10) et (7.21), que toutes les grandeurs thermodynamiques pouvaient s'exprimer à l'aide de la fonction de partition Z définie par (7.6). Nous avons ensuite vu, équations (7.40) et (7.41), que pour des systèmes de particules identiques sans interactions, la fonction Z pouvait se factoriser en un produit de fonctions de partition à une particule. Nous avons appliqué cette méthode à deux exemples simples, les spins 1/2 dans un champ magnétique et les oscillateurs harmoniques, puis nous avons exploré quelques conséquences générales (avec, en particulier, le théorème d'équipartition de l'énergie) des propriétés de factorisation de Z .

Chapitre 8

Thermodynamique des gaz atomiques et moléculaires

Dans ce chapitre nous étudions en détail la thermodynamique des gaz moléculaires en nous appuyant sur les résultats généraux obtenus dans le chapitre précédent pour un système en contact avec un thermostat. Nous avons montré que l'outil mathématique essentiel pour obtenir la thermodynamique d'un système était la fonction de partition Z définie par (7.6). Dans le cas d'un gaz, en première approximation (et cette approximation est excellente), les interactions entre molécules peuvent être négligées et l'énergie microscopique totale du gaz est égale à la somme des énergies individuelles des molécules qui le composent. De ce fait, la fonction de partition totale du système Z se factorise (voir la section 7.3) et s'exprime à l'aide du produit des fonctions de partition de chaque particule du gaz. Pour une seule particule de gaz, la fonction de partition z s'écrit, par définition,

$$z = \sum_{\theta} e^{-\beta\epsilon(\theta)}, \quad (8.1)$$

où la somme court sur tous les états quantiques microscopiques θ d'une particule. L'objet de ce chapitre est de calculer z pour des molécules monoatomiques ou polyatomiques et d'en déduire les propriétés thermodynamiques d'un gaz constitué de ces molécules.

Nous avons vu, équations (7.54) et (7.55), que pour une seule particule, les contributions à la fonction de partition z des degrés de liberté de translation, de rotation et de vibration se factorisent. On peut donc les étudier séparément. Nous commencerons par considérer les degrés de liberté de translation d'une particule, puis nous en déduirons les propriétés du gaz monoatomique. Enfin, nous ajouterons à notre description les degrés de liberté de rotation et vibration, ce qui nous permettra de décrire le gaz polyatomique.

8.1 Calcul de la fonction de partition associée à la translation

Nous avons vu dans le chapitre 6 que nous pouvions décrire les états de translation d'une particule de masse m dans une boîte cubique de côté L en les caractérisant par leur impulsion \mathbf{p} . Ces vecteurs sont quantifiés ; pour des conditions aux limites périodiques, on a

$$p_x = n_x \frac{h}{L}, \quad p_y = n_y \frac{h}{L}, \quad p_z = n_z \frac{h}{L} \quad \text{où } n_x, n_y \text{ et } n_z \text{ sont trois entiers relatifs.} \quad (8.2)$$

Les états quantiques microscopiques sont donc décrits par les triplets (n_x, n_y, n_z) de nombres entiers relatifs. L'énergie d'un de ces états est

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (8.3)$$

La fonction de partition correspondant à ces termes de translation s'écrit donc

$$z_{\text{translation}} = \sum_{\mathbf{p} \text{ autorisés}} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p})} = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\frac{\beta h^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = \left[\sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta h^2}{2mL^2} n_x^2} \right]^3. \quad (8.4)$$

Notez que les sommes sur n_x , n_y et n_z donnent trois fois le même terme, d'où la somme finale au cube. Ce n'est pas étonnant que $z_{\text{translation}}$ se factorise ainsi, puisque le terme d'énergie cinétique de translation s'écrit comme une somme de trois termes indépendants !

Il n'y a pas de formule exacte donnant la valeur de (8.4) à l'aide de fonctions simples ; on va être obligé de faire une approximation. Guidé par la section 7.8, on introduit l'échelle d'énergie de translation $\Delta_{\text{translation}}$ définie par la différence d'énergie entre le premier niveau excité et le fondamental :

$$\Delta_{\text{translation}} = \frac{h^2}{2mL^2}. \quad (8.5)$$

Faisons l'application numérique : $h \simeq 6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $m \simeq 10^{-26} \text{ kg}$, dans une boîte cubique de côté $L = 1 \text{ cm}$, cette quantité vaut $\Delta_{\text{translation}} \simeq 2 \cdot 10^{-37} \text{ J}$, soit une température caractéristique de $\Delta_{\text{translation}}/k_B \simeq 10^{-14} \text{ K}$. On est donc, en pratique, toujours dans la situation où

$$\Delta_{\text{translation}} \ll k_B T. \quad (8.6)$$

Sous la condition (8.6), on peut remplacer la somme dans (8.4) par une intégrale :

$$\sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta h^2}{2mL^2} n_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dn_x e^{-\frac{\beta h^2}{2mL^2} n_x^2}. \quad (8.7)$$

De manière générale, on peut écrire $\sum_n f(n) \approx \int dn f(n)$ dès que la fonction f varie lentement ; cette propriété est expliquée de manière graphique dans la figure 8.1. Ici, on vient de voir que le préfacteur de n^2 dans l'exponentielle, égal à $\beta \Delta_{\text{translation}}$, est d'ordre 10^{-14} ou plus petit pour des températures supérieures à 1 K ; l'approximation (8.7) est donc excellente.

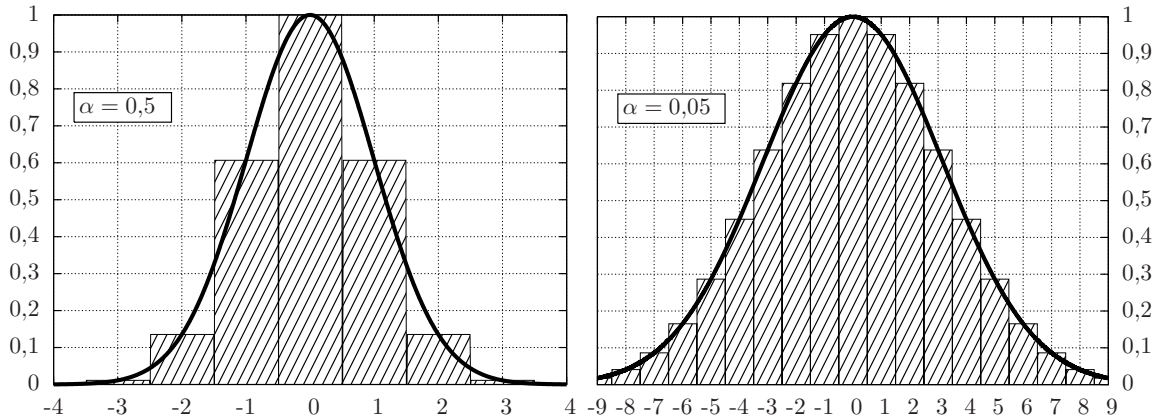


FIGURE 8.1 – La grosse ligne noire représente $\exp(-\alpha n^2)$ en fonction de n , pour $\alpha = 0,5$ et $\alpha = 0,05$. La valeur de $\int dn \exp(-\alpha n^2)$ est donc l'aire sous cette ligne noire. L'aire hachurée représente la valeur de $\sum_n \exp(-\alpha n^2)$; en effet, à chaque point de coordonnée entière n on a dessiné un rectangle de hauteur $\exp(-\alpha n^2)$ et de largeur 1, et donc d'aire $\exp(-\alpha n^2)$. L'aire totale des rectangles, c'est-à-dire l'aire de la région hachurée est donc la somme annoncée. On constate que l'approximation $\sum_n \exp(-\alpha n^2) \approx \int dn \exp(-\alpha n^2)$ est d'autant meilleure que α est petit.

8.1.1 Introduction de la densité d'états

On préfère en général écrire l'intégrale dans (8.7) en fonction d'un paramètre dimensionné qui a une signification physique claire : l'impulsion. L'équation (8.7) devient alors, par changement de variable

$$\sum_{n_x=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta h^2}{2mL^2} n_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L dp_x}{h} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}}. \quad (8.8)$$

On écrit les égalités similaires pour n_y et n_z et, au final, la fonction de partition des degrés de liberté de translation s'écrit

$$z_{\text{translation}} = \sum_{\mathbf{p} \text{ autorisés}} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p})} = \iiint \frac{V d^3 \mathbf{p}}{h^3} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p})} \quad \text{avec } \epsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (8.9)$$

où l'intégration court sur tout l'espace des \mathbf{p} . Le facteur V/h^3 qui apparaît ici mesure **la densité d'états dans l'espace des impulsions**, ce qui signifie que $V d^3 \mathbf{p}/h^3$ est **le nombre d'états d'impulsion possibles dans le volume $d^3 \mathbf{p}$** . L'interprétation de (8.9) est alors simple : pour sommer $\exp(-\beta \epsilon)$ sur tous les modes quantiques possibles (*i.e.* sur tous les vecteurs \mathbf{p} autorisés par les conditions aux limites), on découpe l'espace des \mathbf{p} en petits volumes $d^3 \mathbf{p}$. Dans un tel volume, il y a $V d^3 \mathbf{p}/h^3$ modes quantiques, et chacun d'entre eux a la même énergie $\epsilon(\mathbf{p})$ puisque \mathbf{p} varie très peu dans $d^3 \mathbf{p}$. L'intégrande comptabilise donc les contributions de tous les modes dans $d^3 \mathbf{p}$, et il ne reste plus qu'à sommer (*fff*) pour trouver $z_{\text{translation}}$.

Ces idées sont très importantes et méritent qu'on se répète : dans quasiment toutes les situations physiquement raisonnables, une somme sur les impulsions autorisées d'une particule peut être remplacée par V/h^3 fois l'intégrale sur \mathbf{p} .

$$\boxed{\sum_{\mathbf{p} \text{ autorisés}} (\dots) = \iiint \frac{V d^3 \mathbf{p}}{h^3} (\dots)} \quad (8.10)$$

Pour finir, remarquons que V dans (8.9) peut s'écrire comme une intégrale sur l'espace :

$$z_{\text{translation}} = \frac{1}{h^3} \iiint d^3 \mathbf{x} \iiint d^3 \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p})}. \quad (8.11)$$

On retrouve bien le terme $1/h^{[\text{Nombre de variables}]}$ qu'on avait postulé dans (7.60) et (7.68).

8.1.2 Longueur d'onde thermique de de Broglie

Calculons maintenant $z_{\text{translation}}$ à partir de l'équation (8.9). C'est une intégrale triple qui se calcule aussi facilement en cartésien qu'en sphérique :

$$\begin{aligned} z_{\text{translation}} &= \iiint \frac{V d^3 \mathbf{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = V \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_x}{h} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_y}{h} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_z}{h} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} \right), \\ &= V \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{h} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^3. \end{aligned} \quad (8.12)$$

L'intégrale, gaussienne, se calcule facilement. Elle a la dimension de l'inverse d'une longueur, puisque $z_{\text{translation}}$ est sans dimension. On est donc conduit à introduire une longueur microscopique dépendant de la température que l'on appelle **la longueur d'onde thermique de de Broglie**, et que l'on note λ :

$$\boxed{\lambda = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{h} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^{-1} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (8.13)$$

(Attention, c'est h au numérateur, pas \hbar .) La fonction de partition d'une particule en translation s'écrit alors, tout simplement,

$$z_{\text{translation}} = \frac{V}{\lambda^3} \quad (8.14)$$

|| **Exercice** : Vérifiez directement, à partir de l'équation (8.13), que λ est une longueur.

La longueur d'onde de de Broglie a une interprétation simple : considérons une particule. Sur l'axe des x , son impulsion p_x vérifie

$$\overline{p_x} = 0, \quad \overline{\frac{p_x^2}{2m}} = \frac{1}{2}k_B T. \quad (8.15)$$

(C'est le théorème d'équipartition de l'énergie, ou la définition élémentaire de la température.) L'incertitude sur p_x , c'est-à-dire l'écart type de p_x , est donc $\sqrt{mk_B T}$. D'après le principe d'incertitude de Heisenberg, l'incertitude sur x doit être d'ordre $h/\sqrt{mk_B T}$, c'est-à-dire, au facteur $\sqrt{2\pi}$ près, λ .

Il est donc légitime de considérer que λ est une mesure de la largeur typique du paquet d'onde représentant une particule en mouvement au sein d'un gaz à la température T . Autrement dit, λ^3 est, en trois dimensions, le volume de l'espace où la fonction d'onde de la particule n'est pas négligeable ou, en simplifiant, le volume occupé par la particule.

Remarquons que la longueur d'onde thermique de de Broglie décroît avec la température et la masse des particules. Plus la particule est légère et froide, moins il y a d'incertitude pour la valeur de l'impulsion, plus sa position est floue, et moins il est légitime de la considérer comme ponctuelle.

Notons que la condition (8.6) qui permet le passage (8.7) de la somme à l'intégrale peut se réécrire sous la forme

$$\lambda \ll L. \quad (8.16)$$

La longueur d'onde de de Broglie doit être beaucoup plus petite que la taille du système. Autrement dit, une particule ne doit pas pouvoir ressentir simultanément les effets de deux parois opposées du récipient. Cette condition est assez naturelle et, nous l'avons déjà vu, très facile à remplir. Refaisons le calcul : la longueur d'onde thermique de de Broglie d'un atome d'hélium 3 à 1 K est $\lambda = 10 \text{ \AA}$, ce qui est supérieure d'un facteur 3 à la taille du nuage électronique de l'atome. Pour une molécule d'azote à 300 K, on trouve $\lambda = 0,19 \text{ \AA}$.

8.2 Propriétés thermodynamiques du gaz parfait monoatomique

On considère un gaz parfait monoatomique constitué de N particules. La fonction de partition z d'une particule se réduit au $z_{\text{translation}}$ de la section précédente. Les particules sont identiques et indiscernables ; en utilisant (7.41), on obtient

$$Z = \frac{z_{\text{translation}}^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N, \quad (8.17)$$

où le dénominateur $N!$ évite de compter plusieurs fois des états quantiques qui ne diffèrent que par des échanges de particules. Rappelons que **ce dénominateur est une approximation, qui n'est valide que si toutes les particules sont statistiquement dans des états quantiques différents**. Nous sommes maintenant en mesure de préciser sous quelle condition cette approximation est correcte.

Si on admet l'idée simple que λ^3 représente le volume occupé par une particule, alors $z_{\text{translation}} = V/\lambda^3$ apparaît comme une estimation du nombre d'états quantiques distincts possibles pour une particule en translation. Pour que l'approximation (8.17) soit correcte, c'est-à-dire

pour qu'il soit rare d'avoir des états quantiques occupés par plusieurs particules du même gaz, il faut donc

$$N \ll \frac{V}{\lambda^3} \quad \text{ou} \quad n\lambda^3 \ll 1 \quad \text{ou} \quad \lambda \ll [\text{la distance typique entre deux particules}] \quad (8.18)$$

(Ces trois conditions sont équivalentes ; $n = N/V$ est la densité de particules.)

La condition (8.18) est habituellement vérifiée à température ambiante (voir les estimations ci-dessus), mais comme $n\lambda^3$ croît quand la température décroît, il vient un moment, si on refroidit le gaz, où $n\lambda^3$ est d'ordre 1. Il y a alors en moyenne une particule par état quantique microscopique accessible, l'approximation $Z = z^N/N!$ n'est plus valable et il faut tenir compte des effets quantiques et de l'indiscernabilité des particules de manière plus précise. Nous traiterons ce problème dans un chapitre ultérieur où nous verrons qu'il faudra distinguer le gaz constitué de bosons (statistique de Bose-Einstein) et le gaz constitué de fermions (statistique de Fermi-Dirac). Sachez cependant que dans la plupart des cas, un gaz moléculaire va se liquéfier bien avant que les effets quantiques se fassent sentir.

Grâce au résultat (8.17), on obtient enfin l'énergie libre $F = -k_B T \ln Z$ de N particules :

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N \right) = k_B T \left(N \ln N - N + N \ln \frac{\lambda^3}{V} \right) = N k_B T \left[\ln(n\lambda^3) - 1 \right], \quad (8.19)$$

où $n = N/V$ est la densité de particules. L'énergie libre est bien extensive. Le potentiel chimique est donné par

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T} = k_B T \ln(n\lambda^3). \quad (8.20)$$

(Attention quand on dérive par rapport à N : il faut se souvenir que $n = N/V$.)

Pour obtenir l'entropie, on dérive $-F$ par rapport à T ; il ne faut alors pas oublier que λ dépend de T . Mais il vaut mieux éviter de remplacer λ par sa valeur : en effet, comme $\lambda \propto T^{-1/2}$, on a directement

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{T}, \quad \text{et donc} \quad \frac{\partial \ln \lambda}{\partial T} = -\frac{1}{2T}, \quad (8.21)$$

ce qui donne

$$S = N k_B \left[\frac{5}{2} - \ln(n\lambda^3) \right] \quad (8.22)$$

De même, pour obtenir l'énergie, il faut dériver $\ln Z$ par rapport à β . Comme $\lambda \propto \beta^{1/2}$, on a

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \beta} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\beta}, \quad \text{et donc} \quad \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \beta} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}, \quad (8.23)$$

ce qui donne

$$E = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (8.24)$$

|| **Exercice** : Vérifier que l'expression de S est la même que celle obtenue en microcanonique, équation (6.38).

Remarquez qu'apparaît dans les expressions de F et μ le facteur $n\lambda^3$ qui est selon l'hypothèse (8.18), très petit devant 1. (Pour du diazote dans les conditions standard, $n\lambda^3 \approx 2 \cdot 10^{-7}$.) **Ceci implique que F et μ sont des quantités négatives.** D'un point de vue thermodynamique, $F = E - TS < 0$ signifie que la contribution entropique dans F l'emporte face à la contribution énergétique. Le potentiel chimique, lui, mesure l'augmentation de l'énergie libre du système lorsqu'on lui apporte une particule supplémentaire à T et V fixés. Quand on ajoute une particule à T constant, on apporte d'une part une énergie $(3/2)k_B T$, ce qui devrait augmenter F , mais la croissance associée de l'entropie fait plus que contrebalancer cet effet purement énergétique !

8.3 Thermodynamique des gaz parfaits diatomiques

L'énergie des molécules diatomiques ne se réduit pas à l'énergie cinétique de translation, elle comporte aussi des termes décrivant le mouvement des noyaux dans le référentiel barycentrique, mouvements qui peuvent être analysés en termes de vibrations des distances internucléaires et de rotations des édifices moléculaires. On pourrait aller plus loin et considérer également les excitations du nuage électronique et du noyau atomique et, théoriquement, l'analyse ultime pourrait nous conduire à l'étude des nucléons voire des quarks !

En première approximation, toutes ces contributions à l'énergie de la molécule se découpent et l'on peut écrire

$$\epsilon = \epsilon_{\text{translation}} + \epsilon_{\text{rotation}} + \epsilon_{\text{vibration}} + \epsilon_{\text{électrons}} + \epsilon_{\text{noyaux}} + \dots \quad (8.25)$$

On peut alors factoriser la fonction de partition associée à la particule et l'écrire comme un produit de facteurs qui décrivent chacun la dynamique d'un de ces degrés de liberté pris isolément :

$$z = z_{\text{translation}} \times z_{\text{rotation}} \times z_{\text{vibration}} \times z_{\text{électrons}} \times z_{\text{noyaux}} \times \dots \quad (8.26)$$

Après passage au logarithme et dérivées diverses, on voit qu'à la fin du calcul **les fonctions thermodynamiques vont s'écrire comme la somme des contributions relatives à chaque degré de liberté**, contributions que l'on peut étudier séparément. En particulier, la chaleur spécifique c à volume constant pourra se mettre sous la forme

$$c = c_{\text{translation}} + c_{\text{rotation}} + c_{\text{vibration}} + c_{\text{électrons}} + c_{\text{noyaux}} + \dots \quad (8.27)$$

Nous avons déjà vu, plusieurs fois, que la chaleur spécifique à volume constant des degrés de translation est donnée par le résultat classique

$$c_{\text{translation}} = \frac{3}{2}k_B. \quad (8.28)$$

(Voir par exemple (8.24).) Cependant, théoriquement, **ce résultat n'est valable que si la température n'est pas trop, trop froide**. On a en effet supposé que la condition (8.6) était respectée, c'est-à-dire que l'échelle d'énergie de translation $\Delta_{\text{translation}}$ est petite devant le quantum d'énergie thermique $k_B T$. Si cette condition n'est pas réalisée, le système est gelé, voir la section 7.8, et la chaleur spécifique est proche de 0, voir (7.78). On corrige donc l'équation (8.28) en

$$\begin{cases} c_{\text{translation}} = \frac{3}{2}k_B & \text{si } k_B T \gg \Delta_{\text{translation}}, \\ c_{\text{translation}} \approx 0 & \text{si } k_B T \ll \Delta_{\text{translation}}. \end{cases} \quad (8.29)$$

Cet effet est dû à la **discrétisation des niveaux d'énergie** accessibles à une particule. En ce qui concerne $c_{\text{translation}}$, il est très théorique puisque $\Delta_{\text{translation}}/k_B$ est d'ordre 10^{-14} K, voir (8.5) et le texte qui suit, et le moment où l'équation (8.28) n'est plus valable n'est pas vraiment accessible expérimentalement. De plus, l'effet de **l'indiscernabilité des particules** va modifier la valeur de la capacité calorifique dès que la condition (8.18) n'est plus réalisée, c'est-à-dire à des températures bien moins basses que $\Delta_{\text{translation}}/k_B$.

Ce phénomène de discrétisation est très général : **Pour chaque degré de liberté, il existe une échelle d'énergie $\Delta_{\text{degré de liberté}}$ telle que**

$$\begin{cases} c_{\text{degré de liberté}} = [\text{résultat classique}] & \text{si } k_B T \gg \Delta_{\text{degré de liberté}}, \\ c_{\text{degré de liberté}} \approx 0 & \text{si } k_B T \ll \Delta_{\text{degré de liberté}}. \end{cases} \quad (8.30)$$

Dans le premier cas, le degré de liberté est dit **totalelement excité** et il faut en tenir compte. Dans le second cas, on dit qu'il est **gelé**; sa contribution à la chaleur spécifique est nulle et on peut ignorer ce degré de liberté. Dans le cas intermédiaire où $\Delta_{\text{degré de liberté}} \approx k_B T$, il faut faire le calcul au cas par cas. Rappelons que l'interprétation physique du cas gelé est très simple : chaque particule dispose d'une énergie thermique d'ordre $k_B T$; si $k_B T \ll \Delta_{\text{degré de liberté}}$, elle n'a typiquement pas assez d'énergie pour atteindre le premier niveau d'excitation et va rester dans le fondamental. Nous sommes donc conduits à associer à chacun des degrés de liberté microscopiques du système une échelle caractéristique d'énergie. Quelques valeurs sont données dans la table 8.1. (Remarquez au passage comme il est plus pratique de donner des valeurs de l'énergie exprimées en Kelvin.)

	translation	rotation	vibration	électrons
Ordre de grandeur	10^{-20} K à 10^{-14} K	0,5 K à 100 K	500 K à 6 000 K	$\geq 11\,000$ K
HD		65,7 K	5 492 K	132 000 K
CO		2,8 K	3 122 K	93 600 K
HCl		15,2 K	4 302 K	63 300 K
H ₂		87,5 K	6 324 K	132 000 K
N ₂		2,9 K	3 395 K	99 700 K
O ₂		2,1 K	2 274 K	11 400 K

TABLE 8.1 – Ordre de grandeur et quelques valeurs expérimentales des échelles microscopiques caractéristiques $\Delta_{\text{degré de liberté}}/k_B$ pour divers degrés de liberté internes des molécules diatomiques. Pour donner un exemple, on sait que pour exciter l'électron d'un atome d'hydrogène (pas une molécule), il faut lui fournir d'après la loi de Rydberg une énergie $\Delta_{\text{électrons}} = 13,6 \text{ eV} \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) \approx 10 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, soit $\Delta_{\text{électrons}}/k_B \approx 116\,000 \text{ K}$. Les valeurs numériques pour les différents gaz sont tirés de l'ouvrage *Physique Statistique*, L. Couture et R. Zitoun, ellipses (1992).

On voit donc que les degrés de translation sont toujours totalement excités, que les degrés électroniques (et *a fortiori* les degrés nucléaires) sont toujours gelés. Les degrés de rotation sont presque toujours excités : pour réussir à geler les rotations, il faudrait théoriquement descendre à des températures où le gaz est depuis longtemps liquéfié ! Une exception est le dihydrogène qui se liquéfie autour de 20 K mais dont l'échelle caractéristique de rotation est de 87,5 K. Les degrés de vibrations sont habituellement gelés, mais on peut les exciter en chauffant un peu.

On voit donc que pour la thermodynamique, les seuls degrés de liberté pertinents sont la translation, la rotation et la vibration; dans les équations (8.25), (8.26) et (8.27), seuls les trois premiers termes comptent. La fonction de partition associée à la translation a déjà été étudiée dans la section 8.1, voir l'équation (8.14). Nous allons maintenant étudier les deux autres contributions.

8.3.1 Contribution des termes de vibration

Pour être cohérent, on aurait dû commencer par les termes de rotation; en effet, l'énergie caractéristique des rotations est beaucoup plus basse que celle des vibrations, et il est donc courant que les termes de vibration soient gelés alors que ceux de rotations soient excités. Nous commençons néanmoins par la vibration pour une raison simple : on a déjà résolu ce problème.

La vibration des noyaux d'une molécule diatomique se décrit en effet comme un oscillateur harmonique. Les niveaux d'énergie sont décrits par un seul nombre quantique n (entier, positif ou nul) et valent :

$$\epsilon_{\text{vibration}}(n) = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.31)$$

où ω est la pulsation de l'oscillateur. L'échelle d'énergie caractéristique est donc

$$\Delta_{\text{vibration}} = \hbar\omega. \quad (8.32)$$

Nous avons traité l'oscillateur harmonique dans la section 7.5 et trouvé la chaleur spécifique, voir l'équation (7.51),

$$c_{\text{vibration}} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right]^2} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}. \quad (8.33)$$

Nous avons déjà représenté (figure 7.1) cette chaleur spécifique en fonction de $k_B T / (\hbar\omega)$. On la redessine figure 8.2 en changeant un peu les axes.

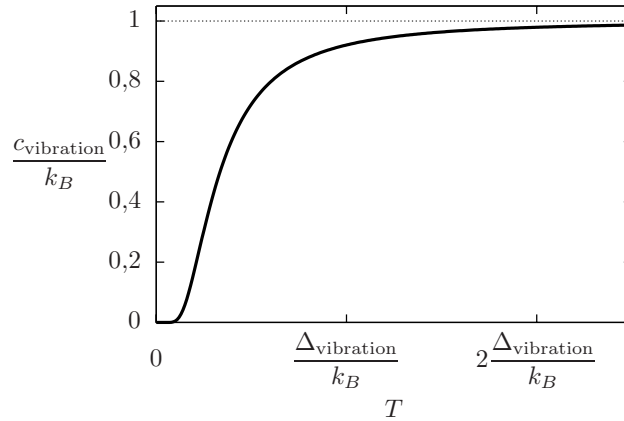


FIGURE 8.2 – Chaleur spécifique de vibration d'une molécule.

Comme nous l'avons déjà expliqué section 7.5, la chaleur spécifique $c_{\text{vibration}}$ tend vers k_B pour $k_B T \gg \Delta_{\text{vibration}}$ (c'est le résultat classique que l'on peut obtenir par le théorème d'équipartition de l'énergie), et tend vers 0 à la Arrhénius pour $k_B T \ll \Delta_{\text{vibration}}$.

Pour fixer les idées, on a $\Delta_{\text{vibration}}/k_B \approx 2274 \text{ K}$ pour la molécule de dioxygène. À 300 K, on trouve que $c_{\text{vibration}}$ vaut $0,03 k_B$: les modes de vibrations de la molécule de dioxygène sont pratiquement complètement gelés à température ambiante.

8.3.2 Contribution des termes de rotation

Pour une molécule diatomique ou une molécule linéaire, il n'y a que deux degrés de liberté interne qui correspondent aux rotations autour de deux axes perpendiculaires à l'axe internucléaire. Pour des molécules plus compliquées, il y a trois degrés de liberté de rotation. Nous allons étudier en détail le cas le plus simple de la **molécule diatomique hétéronucléaire** et nous donnerons simplement le résultat pour les autres cas qui sont un peu plus complexes.

Les molécules diatomiques hétéronucléaires ont deux degrés de liberté correspondant à la rotation. L'hamiltonien décrivant ce mouvement s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{rotation}} = \frac{\mathcal{L}^2}{2I}, \quad (8.34)$$

où \mathcal{L} est l'opérateur moment cinétique orbital et I le moment d'inertie de la molécule. Les états propres du moment cinétique peuvent être décrits par deux nombres quantiques : l et m , où l est un entier positif ou nul et m est un entier tel que

$$-l \leq m \leq l. \quad (8.35)$$

L'état propre $|l, m\rangle$ vérifie alors

$$\begin{aligned}\mathcal{L}^2 |l, m\rangle &= l(l+1) \hbar^2 |l, m\rangle, \\ \mathcal{L}_z |l, m\rangle &= m\hbar |l, m\rangle.\end{aligned}\quad (8.36)$$

Les énergies propres sont donc de la forme

$$\epsilon_{\text{rotation}}(l, m) = \frac{l(l+1) \hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad \text{et } m = -l, -l+1, \dots, l-1, l. \quad (8.37)$$

Cette énergie ne dépend pas de m . Par contre, le niveau d'énergie correspondant à une certaine valeur de l est $2l+1$ fois dégénéré, où $2l+1$ fois est le nombre de valeurs de m possibles. L'échelle d'énergie caractéristique (donnée dans la table 8.1) est donc

$$\Delta_{\text{rotation}} = \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (8.38)$$

(On suit la convention habituelle de définir Δ_{rotation} comme la moitié de la différence d'énergie entre le fondamental et le premier état excité.)

On écrit la fonction de partition en sommant sur tous les états quantiques :

$$z_{\text{rotation}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} e^{-\beta \epsilon_{\text{rotation}}(l, m)} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \Delta_{\text{rotation}} l(l+1)}. \quad (8.39)$$

Tout comme pour la somme (8.4) donnant $z_{\text{translation}}$, on ne sait pas évaluer la somme (8.39) analytiquement. Mais, comme pour l'équation (8.7), on peut passer de la somme à l'intégrale si le préfacteur dans l'exponentielle est tout petit, c'est-à-dire si $k_B T \gg \Delta_{\text{rotation}}$:

$$z_{\text{rotation}} \approx \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\beta \Delta_{\text{rotation}} l(l+1)} = \frac{k_B T}{\Delta_{\text{rotation}}} \quad \text{si } k_B T \gg \Delta_{\text{rotation}}. \quad (8.40)$$

D'où la contribution de la rotation à l'énergie interne et la chaleur spécifique :

$$\bar{\epsilon}_{\text{rotation}} = -\frac{\partial \ln z_{\text{rotation}}}{\partial \beta} = k_B T, \quad c_{\text{rotation}} = \frac{\partial \bar{\epsilon}_{\text{rotation}}}{\partial T} = k_B \quad \text{si } k_B T \gg \Delta_{\text{rotation}}. \quad (8.41)$$

Néanmoins, contrairement au cas de la translation, les températures pour lesquelles la condition $k_B T \gg \Delta_{\text{rotation}}$ n'est plus réalisée peuvent être accessibles (voir la table 8.1) ; il faut alors calculer numériquement la somme (8.39). La figure 8.3 montre le résultat numérique.

Notez que le résultat final, $c_{\text{rotation}} = k_B$ à température suffisamment haute, s'explique par le théorème d'équipartition de l'énergie : il y a classiquement deux termes quadratiques dans l'énergie (énergie cinétique de rotation autour de deux axes perpendiculaires), chacun d'entre eux contribue une chaleur spécifique $k_B/2$.

Pour des molécules diatomiques homopolaires (par exemple O_2) et les molécules polyatomiques linéaires (par exemple CO_2), il faut un petit peu modifier (8.39) et donc la courbe 8.3, mais l'allure générale de c_{rotation} en fonction de la température reste inchangée. Pour des molécules plus compliquées, il y a trois degrés de liberté internes de rotation et la contribution de la rotation à la chaleur spécifique à haute température est $(3/2)k_B$. Les degrés de liberté ont en général des températures caractéristiques différentes et se dégèlent les uns après les autres.

Nous retiendrons qu'aux températures usuelles la contribution de la rotation à la chaleur spécifique des molécules est k_B pour les molécules linéaires et $(3/2)k_B$ pour les molécules non-linéaires. Mais attention : à basse température, les degrés de liberté de rotation peuvent être partiellement gelés, ce qui entraîne un c_{rotation} plus faible.

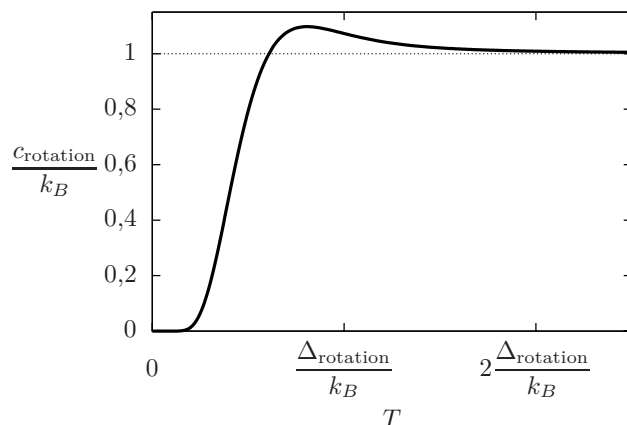


FIGURE 8.3 – Chaleur spécifique de rotation d’une molécule diatomique hétéronucléaire.

8.3.3 Allure générale du résultat final

Mettons ensemble toutes les contributions de cette théorie à la chaleur spécifique à volume constant d’un gaz de molécules HD (molécule hétéronucléaire pour laquelle la figure 8.3 est correcte et dont la température caractéristique de rotation est supérieure à la température d’ébullition). On obtient la figure 8.4.

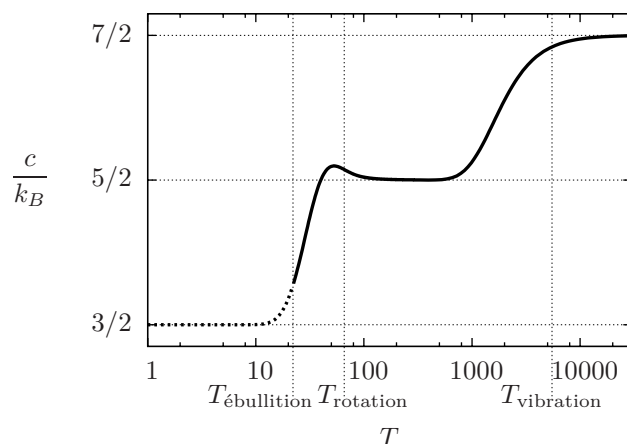


FIGURE 8.4 – Chaleur spécifique à volume constant d’un gaz de molécules HD . L’échelle des températures est logarithmique. Sur cette échelle, c_V commence à tendre vers 0 environ une largeur de page à gauche du graphe.

À très haute température, les approximations que nous avons faites commencent à ne plus être vérifiées et la chaleur spécifique expérimentale commence à dévier de la théorie : le potentiel entre les deux atomes n’est pas vraiment harmonique, le moment d’inertie dépend de l’amplitude des oscillations, la force centrifuge exerce une influence sur la distance interatomique, etc.

8.4 Généralisation aux molécules de plus de deux atomes

Pour un gaz polyatomique constitué de molécules rigides de plus de deux atomes, on généralise facilement. Rien ne change pour les degrés de liberté de translation. Pour la rotation, il y a en général trois degrés de liberté plutôt que deux, sauf si la molécule est linéaire (cas du CO_2), et ces degrés de libertés sont excités aux températures usuelles. Pour la vibration, il y a plusieurs modes

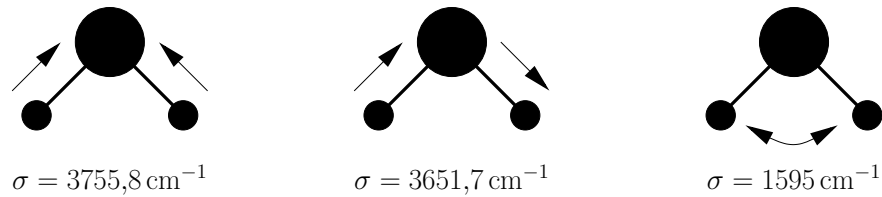


FIGURE 8.5 – les trois modes de vibration d’une molécule d’eau. À gauche : les atomes d’hydrogènes se rapprochent et s’éloignent ensemble de l’atome d’oxygène. Au milieu, ils se rapprochent et s’éloignent en opposition. À droite, la molécule se reserre et s’ouvre.

de vibration (au lieu d’un seul pour une molécule diatomique). Ces modes sont en général excités à des températures différentes qu’on mesure par spectroscopie et dont on trouve les valeurs dans les livres. Par exemple, la molécule d’eau H_2O a trois modes de vibration représentés sur la figure 8.5.

Comme indiqué sur la figure, les modes sont en général caractérisés par leur nombre d’onde σ donné en cm^{-1} . Ce nombre d’onde est l’inverse de la longueur d’onde λ . La fréquence est $\nu = c/\lambda = \sigma c$, l’énergie est $\epsilon = h\nu = hc\sigma$ et la température caractéristique est $\Delta = (hc/k_B)\sigma$. Une application numérique donne $hc/k_B \approx 1,4 \text{ cm K}$; les températures caractéristiques des trois modes de vibration sont donc $\approx 5300 \text{ K}$ (deux fois) et $\approx 2300 \text{ K}$.

8.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons d’abord calculé la fonction de partition décrivant le mouvement de translation des molécules, ce qui donne toute la thermodynamique du gaz parfait monoatomique. Pour cette étude, nous avons introduit la longueur d’onde thermique de de Broglie qui rend les fonctions thermodynamiques simples à écrire et qui permet de déterminer facilement si la limite classique pour les degrés de translation est justifiée ou non.

Nous avons ensuite étendu notre étude à d’autres de degrés de liberté internes des molécules et nous avons expliqué pourquoi les degrés de liberté dont l’énergie caractéristique est grande devant $k_B T$ sont gelés du point de vue thermodynamique.

Nous avons étudié les degrés de liberté thermiquement activés dans un gaz moléculaire (rotation et éventuellement vibration) et nous avons calculé leurs contributions à la thermodynamique des gaz à partir des résultats généraux sur l’ensemble canonique obtenus au chapitre précédent.

|| **Exercice** : Dans un mélange de gaz, on peut habituellement supposer qu’il n’y a pas d’interaction entre les gaz. En déduire le potentiel chimique de chaque espèce constituant le mélange. Vérifier qu’on retrouve la même expression que pour le potentiel chimique d’un gaz seul.

Chapitre 9

Gaz réels en champ moyen, transition de phases

9.1 Gaz réels

Dans la limite où la densité particulaire tend vers zéro (ce qui est le cas à faible pression, pour des températures pas trop basses) le comportement de tous les gaz réels tend vers celui du gaz parfait. Si on augmente la pression (à température constante), le nombre de particules par unité de volume augmente, les distances interparticulaires diminuent et l'effet des interactions croît. L'énergie interne se met alors à dépendre non seulement de l'énergie cinétique des particules mais aussi de leur **énergie potentielle d'interaction** due aux forces microscopiques.

9.1.1 Le potentiel de Lennard-Jones

Une forme assez générique d'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes ou molécules distants de r est la forme phénoménologique due à Lennard-Jones (figure 9.1) :

$$u_{\text{pot}}(r) = 4u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (9.1)$$

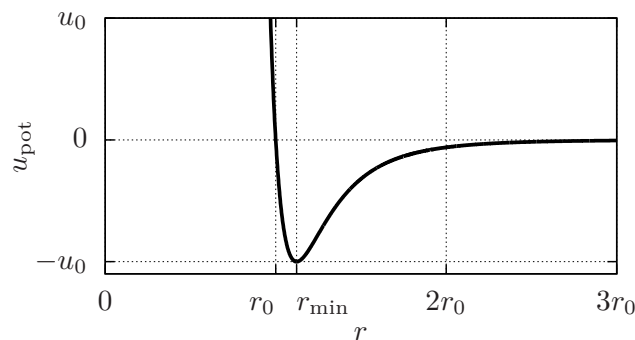


FIGURE 9.1 – Le potentiel de Lennard-Jones

Le terme négatif en $1/r^6$ représente une force attractive ; c'est la force de Van der Waals qui est bien comprise théoriquement. Le terme en $1/r^{12}$ est répulsif et est phénoménologique. Il modélise l'impossibilité qu'ont les atomes de s'interpénétrer.

Les paramètres u_0 et r_0 sont deux caractéristiques des molécules en interaction : r_0 , distance à laquelle le potentiel s'annule, est de l'ordre de la taille des particules, quelques Angströms. On utilise

aussi parfois $r_{\min} = 2^{1/6}r_0$, distance à laquelle le potentiel est minimal. u_0 est l'échelle d'énergie d'interaction, caractéristique de l'attraction entre les espèces chimiques considérées. Sa valeur va de quelques dizaines à quelques centaines de kelvin. $-u_0$ est la valeur minimale du potentiel.

	Ne	Ar	Kr	Xe
u_0 (K)	36	121	162	232
r_0 (Å)	2,74	3,40	3,65	3,98

TABLE 9.1 – Table des paramètres de Lennard-Jones de quelques gaz rares.

|| **Exercice** : Que signifient ces énergies données en kelvin ? Réponse page 78.

Prendre en compte l'énergie potentielle d'interaction introduit dans l'énergie totale du système des termes dépendant des positions relatives des particules, et par suite les propriétés du système (son équation d'état, ses chaleurs spécifiques) sont des fonctions non triviales de son volume.

9.1.2 La fonction de partition

Comment prendre en compte ce potentiel dans l'écriture d'une fonction de partition ? Comme d'habitude, on décrit les micro-états par les positions \mathbf{x}_i et impulsions \mathbf{p}_i des particules, et on écrit l'énergie totale du système (voir section 7.7.1)

$$E(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} + E_{\text{int}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (9.2)$$

où E_{int} est l'énergie d'interaction. La fonction de partition est donnée, voir (7.60), par

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{x}_2 d^3\mathbf{p}_2 \dots d^3\mathbf{x}_N d^3\mathbf{p}_N e^{-\beta E(\mathbf{x}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{p}_N)}. \quad (9.3)$$

|| **Exercice** : Justifiez que l'approche classique prise dans (9.3) est valide.

Les intégrales sur les impulsions se factorisent et se calculent, il reste

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} Z_{\text{positions}} \quad \text{avec} \quad Z_{\text{positions}} = \int \dots \int d^3\mathbf{x}_1 \dots d^3\mathbf{x}_N e^{-\beta E_{\text{int}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}. \quad (9.4)$$

Noter que si on prend $E_{\text{int}} = 0$, l'intégrale se calcule et vaut $Z_{\text{positions}} = V^N$; on retrouve le gaz parfait. Que vaut E_{int} dans le système en interaction ? En supposant qu'il n'y a que les interactions de paires¹ données par Lennard-Jones, (9.1), on écrit

$$E_{\text{int}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{\substack{(i,j) \\ i \neq j}} u_{\text{pot}}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = \sum_i \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} u_{\text{pot}}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \quad (9.5)$$

La première somme se fait sur les $N(N-1)/2$ paires de points (i, j) .

|| **Exercice** : Comprenez-vous le 1/2 ?

Personne ne sait faire exactement le calcul de $Z_{\text{positions}}$. Si E_{int} était de la forme

$$E_{\text{int}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_i u_{\text{eff}}(\mathbf{x}_i), \quad (9.6)$$

1. C'est déjà une approximation.

où chaque terme de la somme ne dépendait que de \mathbf{x}_i et pas des autres positions, on pourrait factoriser $Z_{\text{positions}}$ et mener le calcul à terme. Ce n'est malheureusement pas le cas dans l'expression (9.5), mais nous allons faire l'**approximation** que tout se passe comme si on pouvait écrire E_{int} de la forme (9.6), où $u_{\text{eff}}(\mathbf{x}_i)$ serait le **potentiel moyen** ressenti par la particule i quand elle est en \mathbf{x}_i . En comparant avec (9.5), on écrit donc

$$u_{\text{eff}}(\mathbf{x}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle u_{\text{pot}}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \rangle. \quad (9.7)$$

Dans chaque terme de la somme, la moyenne est prise sur la position \mathbf{x}_j de l'autre particule. **On remplace donc le potentiel aléatoire ressenti par la particule i par l'espérance de ce potentiel, ou potentiel moyen, ou champ moyen, ressenti par cette particule.** Mathématiquement, cette approximation n'est pas justifiable et donne des résultats vaguement corrects dans les grandes lignes mais faux quand on regarde un peu dans les détails.

À partir de là, c'est facile. Comme l'espace est homogène, $u_{\text{eff}}(\mathbf{x}_i)$ n'a aucune raison de dépendre de \mathbf{x}_i et on note u_{eff} cette constante. Dans (9.4), $Z_{\text{positions}}$ se calcule facilement

$$Z_{\text{positions}} = V^N e^{-\beta N u_{\text{eff}}}. \quad (9.8)$$

Le terme V^N est un terme d'entropie (comment placer les particules) et l'exponentielle un terme d'énergie, qui dépend de la température. En fait, l'expression (9.8) est un peu trop simpliste et on va devoir la modifier dans la suite.

Calculons maintenant u_{eff} . Dans (9.7), tous les termes de la somme sont égaux (le champ moyen dû à la particule j ne peut pas dépendre de j) et il suffit d'en calculer un. On a besoin de savoir comment est distribuée la particule j dans l'espace pour faire cette moyenne. Idéalement, il faudrait estimer cette distribution étant donnée la présence de la particule i en \mathbf{x}_i , mais en première approximation on va supposer que la particule j n'est pas trop perturbée par la présence de i et que sa distribution est uniforme dans l'espace. Il y a donc une probabilité $4\pi r^2 dr/V$ de trouver j à une distance r (à dr près) de i , et on écrit

$$u_{\text{eff}} = \frac{N}{2} \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 dr}{V} u_{\text{pot}}(r). \quad (9.9)$$

|| **Exercice** : Justifier la borne supérieure de l'intégrale.

On remplace $u_{\text{pot}}(r)$ par le potentiel de Lennard-Jones (9.1) et on réalise que cette intégrale diverge en $r = 0$. Le problème vient de l'hypothèse que la position de j n'est pas perturbée par la présence de i . Autant cette hypothèse est raisonnable pour $r > r_0$, où le potentiel de Lennard-Jones est faible (voir les ordres de grandeur de u_0), autant elle est profondément fautive pour $r < r_0$. **Le potentiel de Lennard-Jones est très répulsif à courte distance. La distance entre deux particules ne peut pas vraiment être inférieure à r_0 , la taille d'une particule**². On doit prendre ce phénomène d'exclusion en compte; pour calculer u_{eff} on suppose donc que $r > r_0$. Il vient

$$u_{\text{eff}} = \frac{N}{2} \int_{r_0}^\infty \frac{4\pi r^2 dr}{V} u_{\text{pot}}(r) = -a \frac{N}{V} \quad \text{avec} \quad a = \frac{16}{9} \pi r_0^3 u_0. \quad (9.10)$$

Si on interdit à deux particules d'être trop proches, on doit aussi modifier le préfacteur V^N dans (9.8); en effet, ce préfacteur se justifie par l'idée que chacune des particules dispose d'une place V dans le système. Or, si la première particule peut effectivement être mise n'importe où dans le volume V , la deuxième ne dispose plus que de $V - \frac{4}{3}\pi r_0^3$ pour ne pas être trop proche de la

2. Si on imagine que les particules sont des sphères dures (penser au billard ou à la pétanque), on peut donc considérer que r_0 est le *diamètre* (et non le rayon!) d'une particule.

première, la troisième n'a plus que $V - 2 \times \frac{4}{3}\pi r_0^3$ pour ne pas être trop proche des deux premières, etc. Combinant cette remarque et l'expression (9.10) de u_{eff} on arrive à

$$Z_{\text{positions}} \approx V \left[V - \frac{4}{3}\pi r_0^3 \right] \left[V - 2 \times \frac{4}{3}\pi r_0^3 \right] \cdots \left[V - (N-1) \times \frac{4}{3}\pi r_0^3 \right] e^{\beta a N^2 / V}. \quad (9.11)$$

$(4/3)\pi r_0^3$ est de l'ordre du volume d'une particule³. Même multiplié par N , c'est très petit devant V puisque les particules ne sont pas tassées les unes sur les autres. Cette remarque permet de montrer qu'une expression plus maniable de $Z_{\text{positions}}$ équivalente à (9.11) au premier ordre est

$$Z_{\text{positions}} \approx (V - bN)^N e^{\beta a N^2 / V} \quad \text{avec} \quad b = \frac{2}{3}\pi r_0^3 \quad (9.12)$$

(attention, $2/3$ et non pas $4/3$) ; il suffit pour s'en convaincre de prendre le logarithme des deux expressions et de tout développer en utilisant $\ln[V - \epsilon] \approx \ln V - \epsilon/V$.

On est enfin en mesure de calculer l'énergie libre $F = -k_B T \ln Z$ en utilisant (9.4). On trouve

$$F = Nk_B T \left[\ln \frac{N}{V - bN} + 3 \ln \lambda - 1 - \beta a \frac{N}{V} \right] \quad (9.13)$$

et, puisque $p = -\partial F / \partial V|_{T,N}$,

$$p = \frac{Nk_B T}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (9.14)$$

qui est la célèbre équation de van der Waals. (Remarque : on utilise k_B , et N est un nombre de particules ; a est donc une pression \times volume² et b est un volume. Dans les livres, on utilise plutôt R et le nombre de moles. Dans les livres, donc, a est une pression \times volume²/mole² et b un volume/mole. Traduire entre les deux descriptions est facile.)

L'approximation de champ moyen permet donc de relier les paramètres microscopiques du gaz (u_0 et r_0) aux paramètres a et b de l'équation de van der Waals.

En utilisant $bN \ll V$, développons encore $1/(V - bN)$ dans (9.14). Il vient

$$pV \approx Nk_B T + \frac{N^2}{V} (bk_B T - a) = Nk_B T + \frac{N^2}{V} b[k_B T - (8/3)u_0], \quad (9.15)$$

(on a utilisé (9.10) et (9.12) pour calculer a/b), ou

$$\frac{pV}{Nk_B T} \approx 1 + \frac{Nb}{V} \left[1 - \frac{8u_0}{3k_B T} \right]. \quad (9.16)$$

On voit donc que le décalage entre le gaz réel et le gaz parfait est typiquement très faible : Nb/V est d'ordre 10^{-3} et $u_0/(k_B T)$ est d'ordre 1. On observe effectivement de manière expérimentale dans les conditions standard que $pV/(Nk_B T) \approx 1 \pm 10^{-3}$. Même quand le gaz coexiste avec le liquide, la partie gazeuse est souvent bien décrite par l'approximation du gaz parfait.

De plus, l'effet des interactions dépend de la température :

- **À basse température**, pour $k_B T$ de l'ordre de u_0 ou plus petit, le terme correctif est négatif. Physiquement, les particules ressentent l'attraction de Van der Waals, se rassemblent, et **occupent un moins grand volume que le gaz parfait** ce qui, à terme, peut conduire à une liquéfaction. C'est la possibilité d'abaisser l'énergie du système qui pousse les particules à se rassembler.
- **À haute température** ($k_B T \gg u_0$), la situation est inversée : le terme correctif est positif ; les particules ne ressentent plus la petite bosse attractive de profondeur u_0 et seule la partie répulsive du potentielle a de l'importance. Elles vont donc avoir tendance à s'éloigner et à **occuper un plus grand volume que le gaz parfait**. C'est la diminution d'entropie due au volume exclu qui est déterminante.

3. Pour des sphères dures de diamètre r_0 , ce serait huit fois le volume de la particule.

9.2 L'équation de van der Waals

Prenons le temps d'étudier (9.14). On fixe le nombre de particules à $N = \mathcal{N}_A$ (nombre d'Avogadro, c'est-à-dire qu'on prend une mole de matière) et on trace, pour plusieurs valeurs de la température, la pression en fonction du volume. C'est un **diagramme de Clapeyron**. La figure 9.2 donne trois courbes typiques.

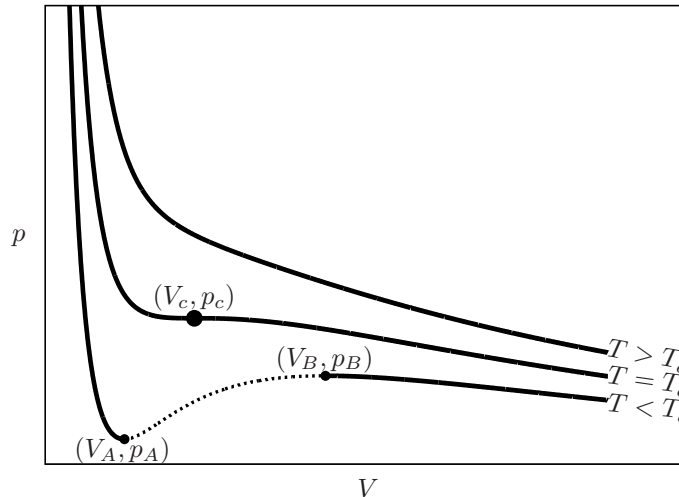


FIGURE 9.2 – Isothermes de van der Waals en unités arbitraires dans le diagramme de Clapeyron.

Pour V grand, a et b sont négligeables, l'équation d'état se réduit à celle du gaz parfait et on obtient une branche d'hyperbole. Quand V diminue, la courbe s'éloigne de l'hyperbole. Si la température est suffisamment élevée, on a une gentille courbe monotone. Mais il se trouve qu'il y a une température spéciale, notée T_c où la courbe a un point d'inflexion horizontal (dérivées première et seconde nulles) ; c'est le **point critique**. Pour une température inférieure à T_c , la courbe n'est plus monotone, mais a une partie croissante (en pointillés sur la figure).

|| **Exercice** : En utilisant la définition du point critique et l'équation de van der Waals, montrez que les coordonnées du point critique sont : $k_B T_c = 8a/(27b) = (64/81)u_0$, $V_c/N = 3b$ et $p_c = a/(27b^2)$.

Cette courbe non-monotone est problématique : supposons que l'on mette le fluide dans un bocal fermé par un piston, qu'on fixe la température en dessous de T_c et qu'on applique une certaine pression p en appuyant sur le piston. Quel est alors l'état thermodynamique du système ? Pour $p > p_B$, il n'existe qu'une solution qui est de faible volume. Pour $p < p_A$, il n'existe qu'une solution qui est de fort volume (très à droite, non représentée sur la figure). Pour p compris entre p_A et p_B , l'équation de van der Waals semble prédire qu'il y a trois solutions, une avec un faible volume (dans la partie décroissante gauche de la courbe), une avec un volume intermédiaire (dans la partie croissante — en pointillés — de la courbe), et une avec un volume élevé (dans la partie décroissante droite de la courbe), alors que physiquement il ne peut y avoir qu'une seule bonne réponse.

En fait, l'équation de van der Waals est en train de décrire une **transition de phase** ; la solution de faible volume (à gauche) correspond à la phase liquide, alors que la solution de fort volume (à droite) correspond à la phase gazeuse. la solution de volume intermédiaire (au centre, en pointillés) n'est pas physique : il est strictement impossible, pour un système thermodynamique, d'avoir une pente positive sur un diagramme de Clapeyron⁴. Notons que cette transition de phase

4. Par définition, $\partial p/\partial V|_T = -1/(V\chi_T)$ où χ_T est la compressibilité isotherme, quantité forcément positive comme on l'a déjà mentionné dans la section 5.1.3.

n'est présente que si $T < T_c$. Pour des températures supérieures à T_c , il n'y a qu'une seule phase fluide ; la distinction liquide/gaz n'est plus pertinente.

Pour $p > p_B$ ou $p < p_A$, pas de problème : le système ne peut être que liquide (haute pression) ou gazeux (basse pression). Mais pour p intermédiaire, comment le système choisit-il entre les deux solutions ? Il prend la plus stable thermodynamiquement, celle qui minimise l'enthalpie libre (on est à p et T fixées). Pour faire le calcul, on considère donc $\Phi = F(N, V, T) + pV$ en utilisant (9.13) pour F , mais sans remplacer p par son expression (9.14) ; à ce stade, Φ est donc une fonction des quatre variables N, V, T et p . On fixe les valeurs de N, T et p , comme dans l'expérience de piston que l'on décrit, avec $T < T_c$ et $p_A < p < p_B$ (voir figure 9.2) pour être dans le cas « intéressant », et on trace Φ en fonction de V . Des courbes typiques sont données figure 9.3.

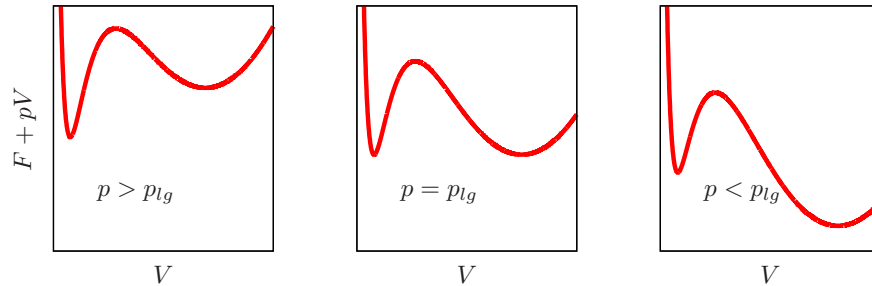


FIGURE 9.3 – Tracé de $\Phi = F(N, V, T) + pV$ en fonction de V pour $T < T_c$ et trois valeurs de p .

Ces courbes ont deux minima et un maximum. Ces trois extrema correspondent aux trois valeurs de V compatibles avec l'équation de van der Waals : en effet, $\partial\Phi/\partial V = 0$ revient à $\partial F/\partial V + p = 0$, qui est l'équation qui a mené à (9.14). L'équilibre thermodynamique est donné par le minimum le plus profond :

- La *position* de ce minimum donne le volume V occupé par le système en fonction de N, p et T ,
- La *valeur* de ce minimum donne l'enthalpie libre G du système en fonction de N, p et T .
Autrement dit :

$$G(N, p, T) = \min_V [F(N, V, T) + pV]. \quad (9.17)$$

Le maximum de la courbe est complètement instable : c'est la valeur de V donnée par la ligne en pointillé figure 9.2. L'autre minimum est un état **métastable** : ce n'est pas l'équilibre thermodynamique, mais c'est quand même un minimum local de l'enthalpie libre. Un système physique peut passer un temps macroscopique dans cet état avant de basculer brutalement vers le vrai équilibre thermodynamique.

En faisant varier la pression, on constate que pour p suffisamment grand, le minimum le plus profond est celui de faible volume (c'est la phase liquide), alors que pour p plus faible, le minimum le plus profond est à droite (c'est la phase gazeuse). Il existe une valeur critique p_{lg} de la pression pour laquelle les deux minima sont de même profondeur : phases gazeuse et liquide sont alors également stables.

On peut maintenant représenter le résultat sur le diagramme de Clapeyron, voir la figure 9.4.

- Pour $p > p_{lg}$, le système est liquide à l'équilibre (c'est la phase la plus stable), mais si la pression ne dépasse pas p_B , il existe une phase gazeuse métastable : le système peut éventuellement y rester quelques temps avant de « réaliser » que le liquide est plus stable.
- Pour $p < p_{lg}$, le système est gazeux à l'équilibre, mais si la pression est plus grande que p_A , il est possible de l'observer sous la forme d'un liquide métastable.

La pression p_{lg} (qui dépend de la température) s'appelle la pression de vapeur saturante, ou pression de coexistence entre la phase liquide et gazeuse. C'est la pression à laquelle la phase liquide et la phase gazeuse sont aussi stables l'une que l'autre.

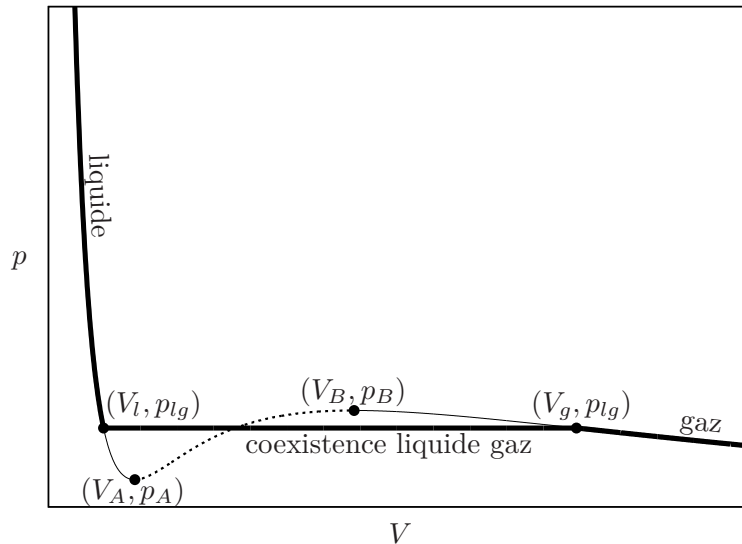


FIGURE 9.4 – Une isotherme en dessous de la température critique. La ligne grasse correspond à l'état stable, la ligne fine aux états métastables et la ligne pointillée n'est pas physique.

Exercice : L'état stable à (p, T) constant est celui qui minimise l'enthalpie libre. Montrer que, dans la figure 9.2, la variation d'énergie libre entre deux points d'une courbe est (au signe près) la surface sous la courbe entre ces deux points. De manière similaire, trouver une interprétation graphique à la variation d'enthalpie libre entre deux points de la courbe qui sont à la même pression. En déduire que pour déterminer p_{lg} , il faut placer la ligne de coexistence liquide/gaz (voir figure 9.4) de manière à ce que les aires des deux lobes délimités par cette ligne et la courbe de van der Waals soient égales. C'est la **construction de Maxwell**.

On peut maintenant raisonner en terme de volumes. En ignorant les états métastables, si le volume attribué au système est inférieur à V_l , il est liquide et sa pression est supérieure à p_{lg} . Si le volume attribué est supérieur à V_g , le système est gazeux et sa pression est inférieure à p_{lg} . Si le volume est compris entre V_l et V_g (c'est la ligne droite horizontale sur la figure), il n'existe pas de phase unique stable, et le système va spontanément se scinder en deux phases, l'une liquide et l'autre gazeuse. La pression est p_{lg} , le volume molaire du liquide est V_l , le volume molaire du gaz est V_g , et les proportions de liquide et de gaz sont entièrement déterminées par la donnée du volume total. L'équation de van der Waals ne peut pas prédire cette ligne droite parce qu'on a supposé implicitement lors du calcul que le système était sous une phase unique. En partant d'un gaz très dilué et en abaissant le volume de manière isotherme, la première goutte de liquide apparaît au volume V_g . Quand on diminue encore le volume, de plus en plus de liquide se forme, mais la pression ne bouge pas. Quand le volume atteint V_l , la dernière bulle de gaz disparaît : le système est entièrement liquide. Si on diminue encore le volume, la pression augmente brusquement.

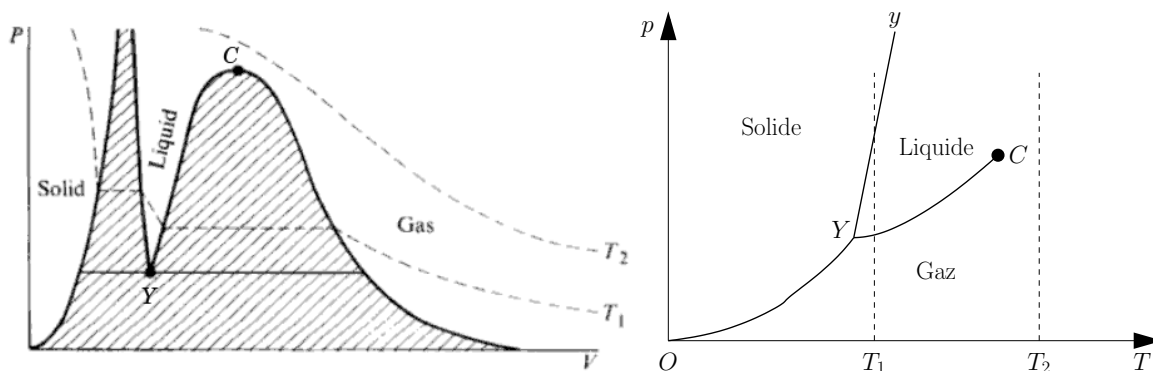


FIGURE 9.5 – Gauche : Isothermes dans le diagramme de Clapeyron (figure empruntée au livre *States of matter*, Goodstein, 1975). Droite : allure du diagramme de phases d'un corps pur typique.

9.3 Transitions et diagrammes de phases d'un corps pur

9.3.1 Diagramme de Clapeyron

On peut compléter le diagramme de Clapeyron 9.4 (pression en fonction du volume pour une mole d'un corps pur sur une isotherme) en ajoutant la transition liquide-solide, voir la partie gauche de la figure 9.5. Les parties hachurées sont celles où plusieurs phases coexistent (liquide + gaz en haut à droite, liquide + solide en haut à gauche, gaz + solide en bas); elles correspondent aux lignes du diagramme de phases (partie droite de la figure, voir plus bas). Sur ces zones hachurées, les isothermes sont horizontales : quand on comprime à température constante un mélange liquide + gaz, une quantité de gaz se condense en liquide (qui occupe moins de place) de manière à s'accommoder au nouveau volume. Le tout se fait à pression constante ; les deux phases ne changent pas d'état thermodynamique. **Le système liquide + gaz est donc monovariant puisque toutes les quantités (pression, volumes molaires du gaz et du liquide) ne dépendent plus que de la température.** Il en est ainsi dès que deux phases coexistent (liquide + gaz, liquide + solide ou solide + gaz). Au **point triple** (point Y sur la figure), les trois phases coexistent et le système est **invariant** : pression et température sont des constantes caractéristiques du corps chimique considéré.

Revenons à la liquéfaction. Il faut remarquer sur le diagramme de Clapeyron que lorsque la température croît, le palier de coexistence liquide/gaz est de plus en plus court, ce qui signifie que le volume molaire du liquide v_{liquide} se rapproche du volume molaire du gaz v_{gaz} , liquide et gaz en coexistence se « ressemblent » de plus en plus. Au **point critique** (point C sur la figure) le palier est nul et on a $v_{\text{liquide}} = v_{\text{gaz}}$. Pour toutes les températures supérieures à la température du point critique, on ne peut plus faire de distinction entre les deux phases fluides. Les propriétés au point critique sont extrêmement spectaculaires, par exemple l'opalescence critique. La théorie des transitions critiques a fait l'objet de très nombreux travaux dans ces dernières décennies. Ainsi, K. Wilson a reçu en 1982 le prix Nobel pour une importante contribution à la solution de ce problème. Loin du point critique, le changement de phase est une transition franche où, en particulier, **le volume molaire du système est discontinu. On dit que la transition de phase est du premier ordre.**

Les coordonnées des points triple et critique peuvent servir de points fixes pour une échelle de pression ou de température (voir table 9.2).

	T_Y (K)	P_Y (mm Hg)	T_C (K)	P_C (atm)
Eau	273,16	4,6	647,5	218,5
Oxygène	54,4	1,1	154,6	49,8
N_2	63,2	94,0	126,2	33,5
H_2	13,9	53,9	33,2	12,8
He^4			5,2	2,3

TABLE 9.2 – Table des points fixes (point triple et point critique) de température et pression.

|| **Exercice** : Savez vous convertir des mm Hg en Pa ou en atm ?

9.3.2 Diagramme de phases

Une autre représentation des phases d'un corps pur est le *diagramme de phases*, où l'on représente en fonction de p et T les régions où le corps est solide, liquide ou gazeux.

Pour presque tous les corps purs, ce diagramme a l'allure représentée sur la partie droite de la figure 9.5. Il y a deux exceptions notables : le diagramme de l'hélium a une allure assez différente, et celui de l'eau ressemble beaucoup à celui la figure, excepté que la branche Yy monte légèrement vers la gauche plutôt que vers la droite.

Dans le diagramme de phases, la ligne YC représente l'ensemble des conditions dans lesquelles on peut observer la coexistence d'un liquide et de sa vapeur (phénomènes de liquéfaction et d'évaporation). Pour chaque température T , la pression à laquelle on peut observer cette coexistence s'appelle **la pression de vapeur saturante**.

Pour fixer les ordres de grandeur, la pression de vapeur saturante de l'eau est

T (°C)	5	10	15	20	25	30	50	100
p (atm)	0,009	0,012	0,017	0,023	0,031	0,042	0,12	1

Le point C est le point critique; c'est là que s'arrête la courbe de coexistence liquide-vapeur. Au delà de la température T_c de ce point C , dite température critique, la distinction entre gaz et liquide n'a pas de sens et on parle d'*état fluide*.

La branche Yy sépare le liquide du solide. Il n'y a pas de point critique sur cette branche qui décrit les conditions de solidification-fusion⁵.

La branche OY décrit les conditions de coexistence du gaz et du solide. Aux très basses températures proches du 0 absolu (0 de l'échelle kelvin) le solide est, en général, directement en équilibre avec un gaz très raréfié⁶. La neige à température inférieure à 0 °C est en équilibre direct avec la vapeur d'eau : elle se sublime sans fondre.

Au point triple Y , les trois phases sont en coexistence. Pour un corps pur donné, la pression et la température de ce point sont des constantes.

Remarquez bien que les diagrammes de phase sont donnés pour un **corps pur** : l'eau salée ne gèle pas à 0°C. Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur entre un liquide pur et un mélange de gaz, l'exemple typique étant de l'eau pure en contact avec l'atmosphère, la règle est simple : on se reporte au diagramme de phases du corps pur mais c'est la **pression partielle** du corps dans le mélange de gaz qui détermine l'équilibre thermodynamique. Ainsi, à $T = 20$ °C, la pression de vapeur saturante

5. Ceci signifie que, quelle que soit la pression, le passage du liquide au solide se fait toujours par une transition discontinue. Le solide (où les atomes sont régulièrement disposés aux nœuds d'un réseau) est toujours différent du liquide qui est une phase dense mais désordonnée. Par contre, la différence entre liquide et gaz n'est pas qualitative, elle est uniquement quantitative (liquide et gaz sont deux phases désordonnées qui ne diffèrent que par leur densité), ce qui explique que l'on puisse passer continûment de l'une à l'autre.

6. À l'exception de l'hélium qui est liquide à $T = 0$ K.

de l'eau est de 0,02 atm, bien inférieure à la pression atmosphérique. Cependant, à l'air libre, l'eau est sous forme gazeuse à l'équilibre thermodynamique (les flaques d'eau s'évaporent spontanément). En effet, **la pression partielle** de la vapeur d'eau dans l'atmosphère parisienne varie entre 20 % et 90 % de sa pression de vapeur saturante (ce pourcentage est le degré hygrométrique) et, de ce fait l'équilibre thermodynamique de l'eau à Paris est toujours sous forme de « vapeur sèche ! » Seules les contrées équatoriales en période de mousson présentent des taux d'hygrométrie pouvant atteindre 100 %

|| **Exercice** : À quelle condition est-il possible d'avoir une bulle de gaz à l'intérieur du liquide en équilibre thermodynamique et mécanique ? Expliquez l'ébullition.

9.3.3 Condition d'équilibre d'un corps pur sous différentes phases

Nous avons vu chapitre 5 qu'une conséquence du deuxième principe est que

- S'il y a contact thermique, la chaleur passe des régions de température plus élevée vers les régions de température plus basse,
- Si les parois sont mobiles, le volume des régions de plus haute pression augmente,
- S'il n'y pas d'obstacle physique **les particules se déplacent des régions de potentiel chimique élevé vers les régions de potentiel chimique plus faible.**

Autrement dit pour le dernier point, la phase stable est celle dont le potentiel chimique μ est le plus bas. Considérons un point S du diagramme de phases 9.5 de température T_S suffisamment basse et de pression p_S suffisamment élevée pour correspondre à un point de la phase solide. Si on amène doucement un liquide vers ce point S (par exemple, on met une bouteille d'eau au congélateur), le système ne peut clairement pas rester sous forme liquide à l'équilibre thermodynamique et doit se solidifier. Son potentiel chimique sera alors $\mu_{\text{solide}}(T_S, p_S)$. *Cependant, pour des systèmes très purs, on peut observer pendant des temps très long le système rester sous forme liquide au point S sans évoluer.* C'est un état *métastable* dit de *surfusion*. Bien que n'étant pas à l'équilibre thermodynamique, on peut définir pour cet état métastable une entropie et un potentiel chimique $\mu_{\text{liquide}}(T_S, p_S)$. Comme on sait que l'état stable est l'état solide, le deuxième principe implique

$$\mu_{\text{solide}}(T_S, p_S) < \mu_{\text{liquide}}(T_S, p_S). \quad (9.18)$$

De même, $\mu_{\text{solide}}(T_S, p_S) < \mu_{\text{gaz}}(T_S, p_S)$. En fait, puisque $G = N\mu$, nous ne faisons que reprendre une propriété que nous avons déjà utilisée dans l'étude de la transition de van der Waals.

À la limite, sur une ligne de transition de phase (par exemple solide-liquide), les deux phases coexistent : elles sont aussi stables l'une que l'autre et les potentiels chimiques (ou les enthalpies libres) sont égaux :

$$\mu_{\text{solide}}(T, p) = \mu_{\text{liquide}}(T, p) \quad \text{sur la ligne de transition.} \quad (9.19)$$

|| **Exercice** : Une manière de retrouver (9.19) est de considérer la chaleur relâchée lors d'une transition de phase, (9.27), et, puisque la transformation est isobare, de l'exprimer de manière indépendante, à l'aide de ΔH . Faire ce calcul.

Au point triple, bien entendu, les trois potentiels chimiques sont égaux

$$\mu_{\text{solide}}(T, p) = \mu_{\text{liquide}}(T, p) = \mu_{\text{gaz}}(T, p) \quad \text{au point triple.} \quad (9.20)$$

Les deux égalités (9.20) déterminent les deux inconnues T et p . On voit encore une fois que le système au point triple est invariant.

9.3.4 Compréhension qualitative de la forme du diagramme des phases

Dans des conditions données de température et de pression, la phase stable est celle qui minimise le potentiel chimique :

$$\mu(T, p) = \frac{G}{N} = \frac{1}{N}(E + pV - TS). \quad (9.21)$$

L'entropie est par définition toujours positive. Le terme pV est également toujours positif dans les situations thermodynamiques d'équilibre. Par contre, le terme E peut être positif ou négatif, selon qu'il est dominé par l'énergie cinétique (qui est toujours positive) ou par l'énergie potentielle d'interaction (qui peut être positive ou négative).

Dans un gaz, l'entropie est très élevée et l'énergie interne positive. À haute température, le terme $-TS$ domine les deux autres et rend le potentiel chimique très négatif. La phase stable est bien la phase gazeuse.

Dans un solide, l'entropie est faible, mais l'énergie interne est négative car l'énergie potentielle d'interaction est fortement négative. (Deux plus proches voisins sur le réseau sont pratiquement à la distance qui minimise le potentiel d'interaction.) À basse température, l'énergie interne domine les effets entropiques et l'état stable est la phase solide.

Aux températures intermédiaires apparaît le domaine de stabilité du liquide : plus ordonné que le gaz, il a moins d'entropie et est défavorisé par rapport au gaz à haute température mais, plus dense que le gaz, il bénéficie comme le solide d'une énergie potentielle d'interaction attractive et donc d'une énergie interne beaucoup plus petite que celle du gaz.

9.3.5 Équation des courbes de coexistence du diagramme de phases

Les courbes de coexistence de phases du diagramme 9.5 sont les lieux des points dans le plan (T, p) où des équations du type (9.19) sont vérifiées. Par exemple, l'équation $p = p_{sl}(T)$ de la branche (Yy) de la figure 9.5 (courbe d'équilibre solide-liquide) s'écrit sous la forme implicite :

$$\mu_{\text{liquide}}(T, p_{lg}(T)) = \mu_{\text{gaz}}(T, p_{lg}(T)). \quad (9.22)$$

Si l'on est capable de déterminer le potentiel chimique de l'espèce considérée dans chacune des phases (solide et liquide), l'égalité (9.22) donne alors l'équation implicite de la pression d'équilibre $p_{sl}(T)$ en fonction de la température T .

Exercice : Sans regarder le chapitre 3, retrouver l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait monoatomique. Chercher à deviner une expression, la plus simple possible, du potentiel chimique dans un solide, et en déduire une expression $p_{sg}(T)$ de la ligne de coexistence solide-gaz sur le diagramme de Clapeyron.

Ce type de calcul de physique statistique peut être difficile à faire de manière quantitative et précise pour les phases denses. Toutefois, on peut toujours déduire de l'égalité (9.22) **la pente des courbes de coexistence** en fonction de grandeurs spécifiques de chacune des phases en coexistence (grandeurs qui peuvent être déterminées à l'aide d'expériences).

Dérivons (9.22) par rapport à T . Il vient

$$\left. \frac{\partial \mu_{\text{liquide}}}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_{\text{liquide}}}{\partial p} \right|_T \times \frac{dp_{lg}}{dT} = \left. \frac{\partial \mu_{\text{gaz}}}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_{\text{gaz}}}{\partial p} \right|_T \times \frac{dp_{lg}}{dT}. \quad (9.23)$$

Les dérivées partielles de μ peuvent-être évaluées à l'aide de la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$\boxed{d\mu = -s dT + v dp} \quad (9.24)$$

(On rappelle que $s = S/N$ est l'entropie spécifique, c'est-à-dire ramenée à une seule particule, et que $v = V/N$ est le volume spécifique.)

|| **Exercice** : Démontrer cette relation à partir des équations (3.19) et (3.20).

On en déduit une expression donnant la pente de la courbe de coexistence des phases :

$$\frac{dp_{lg}}{dT} = \frac{s_{\text{gaz}} - s_{\text{liquide}}}{v_{\text{gaz}} - v_{\text{liquide}}}, \quad \text{et de même,} \quad \frac{dp_{sl}}{dT} = \frac{s_{\text{liquide}} - s_{\text{solide}}}{v_{\text{liquide}} - v_{\text{solide}}}, \quad \frac{dp_{sg}}{dT} = \frac{s_{\text{gaz}} - s_{\text{solide}}}{v_{\text{gaz}} - v_{\text{solide}}}. \quad (9.25)$$

Quand on passe d'une phase plus ordonnée vers une phase plus désordonnée (solide \rightarrow liquide ou liquide \rightarrow gaz ou solide \rightarrow gaz), l'entropie augmente et, souvent, le volume spécifique de la phase plus désordonnée est plus grand que celui de la phase plus ordonnée. Le membre de droite est donc souvent positif, et la pression de coexistence augmente avec la température. Une exception est la transition solide-liquide pour l'eau : le volume spécifique du liquide est plus petit que celui de la glace (un glaçon flotte), le membre de droite est négatif et la courbe de $p_{sl}(T)$ décroît pour l'eau.

9.3.6 Chaleur latente de changement de phase, relation de Clapeyron

Le changement de phase est une opération réversible et isotherme. Lors d'une telle transformation, d'après la définition de Clausius, l'entropie augmente de

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{reçue}}^{\text{réversible}}}{T}. \quad (9.26)$$

Cette chaleur est, bien sûr, échangée avec le thermostat. L'évaporation d'une masse M d'un liquide à la température T ne peut donc avoir lieu que si le système reçoit une quantité de chaleur égale à

$$Q_{\text{reçue}}^{\text{réversible}} = T \times (S_{\text{gaz}}(T) - S_{\text{liquide}}(T)) = TN \times (s_{\text{gaz}}(T) - s_{\text{liquide}}(T)). \quad (9.27)$$

(On prend l'exemple de la transformation liquide \rightarrow gaz, mais c'est bien sûr général.) Par définition, cette quantité est égale à $ML(T)$, où $L(T)$ est la **chaleur latente** de changement de phase. En posant $m = M/N$ la masse d'une particule, on a donc, de manière concise,

$$\boxed{mL = T\Delta s} \quad (9.28)$$

Un système relâche de l'énergie quand il passe d'une phase très entropique vers une phase moins entropique (gaz \rightarrow liquide, gaz \rightarrow solide, liquide \rightarrow solide). À l'inverse, un système a besoin d'énergie pour passer d'une phase peu entropique vers une phase très entropique.

|| **Exercice** : Pourquoi est-il rafraichissant de se mouiller ?

La chaleur latente dépend de la température. Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, la chaleur latente de vaporisation tend vers zéro quand la température tend vers la température critique T_c : la discontinuité de s (comme celle du volume moléculaire v) disparaît au point critique. La table 9.3 donne des ordres de grandeur des chaleurs latentes de l'eau.

transition	T (°C)	L (J/kg)
fusion glace	0,01	$3,3 \cdot 10^5$
vaporisation eau	0,01	$2,5 \cdot 10^6$
vaporisation eau	100	$2,25 \cdot 10^6$

TABLE 9.3 – Quelques valeurs usuelles de chaleur latente.

L'équation (9.25) donnant la pente de la courbe de coexistence dans le diagramme de phases peut alors s'écrire

$$\frac{dp_{lg}}{dT} = \frac{mL_{\text{liquide} \rightarrow \text{gaz}}}{T(v_{\text{gaz}} - v_{\text{liquide}})}, \quad (9.29)$$

où $L_{\text{liquide} \rightarrow \text{gaz}}$ est la chaleur latente de fusion, chaleur nécessaire par unité de masse pour faire passer des particules de la phase liquide à la phase gazeuse. C'est la **relation de Clapeyron**.

Chapitre 10

Gaz de photons, rayonnement du corps noir

10.1 Énergie contenue dans un four

On considère un four, c'est-à-dire une enceinte fermée de volume V maintenue à la température T . Les parois du four vont émettre et absorber des photons, et on aimerait étudier ces photons d'un point de vue thermodynamique.

Un photon est une particule bosonique sans masse. Comme pour une particule massive, on peut décrire son mouvement par son impulsion \mathbf{p} (ou par son vecteur d'onde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$). Par contre, l'énergie du photon n'est pas $(\mathbf{p})^2/(2m)$, mais plutôt

$$\epsilon = \|\mathbf{p}\|c. \quad (10.1)$$

Tout comme une particule massive, la fonction d'onde du photon doit vérifier des conditions aux bords, ce qui impose des restrictions sur les valeurs permises de \mathbf{p} . Si on suppose, comme on l'a déjà fait, des conditions aux bords périodiques dans une boîte cubique de côté $L = V^{1/3}$, on doit avoir

$$p_x = n_x \frac{h}{L}, \quad p_y = n_y \frac{h}{L}, \quad p_z = n_z \frac{h}{L}, \quad (10.2)$$

où n_x , n_y et n_z sont trois entiers positifs, négatifs ou nuls. Pour compléter la description, la lumière est polarisable. On distinguera les photons qui tournent à droite (\odot) des photons qui tournent à gauche (\ominus)¹.

Au final, pour décrire l'état quantique d'un photon, il faut donner les valeurs de n_x , n_y et n_z (entiers relatifs) et la valeur de la polarisation (\odot ou \ominus).

Comme les photons n'interagissent pas entre eux, on pourrait être tenté de suivre le même programme que pour un gaz parfait de molécules : calculer z , la fonction de partition à un seul photon, en déduire $Z \approx z^N/N!$ en faisant les hypothèses habituelles, puis calculer E , F , etc. Mais ce programme se heurte à une difficulté de taille : le nombre N de photons dans l'enceinte n'est pas une donnée connue et fixée, imposée par l'expérimentateur, mais une quantité fluctuante qui résulte de l'équilibre thermodynamique du système. Les photons sont continuellement émis et absorbés par les parois du four ; la valeur moyenne de N est « choisie » par le système, et n'est pas connue *a priori*.

Paradoxalement, le fait que N fluctue est plutôt un avantage qui va nous permettre de faire un calcul exact, sans recourir à l'approximation $Z \approx z^N/N!$. Pour cela, **nous allons complètement**

1. Bien sûr, un photon peut être dans une superposition de \odot et \ominus mais, comme d'habitude, on ne s'intéresse qu'aux éléments d'une base d'états propres de l'hamiltonien.

changer de point de vue sur la manière de décrire les micro-états du système. Jusqu'ici, nous les avons décrits en numérotant les particules et en écrivant une liste donnant l'état quantique de chacune des particules :

$$[\text{Un micro-état du système complet}] = \begin{cases} \text{Particule 1 :} & \text{État quantique } \theta_1 \\ \text{Particule 2 :} & \text{État quantique } \theta_2 \\ \dots & \\ \text{Particule } N : & \text{État quantique } \theta_N \end{cases} \quad (10.3)$$

Pour écrire une telle liste, il faut connaître le nombre total de particules dans le système. De plus, pour prendre en compte l'indiscernabilité des particules, il faut introduire le facteur approximatif $N!$ dans la fonction de partition. Dans un système où le nombre de particules est variable, comme le gaz de photons, on retourne le problème : au lieu de donner l'état quantique de chaque particule, **on donne le nombre de particules se trouvant dans chacun des états quantiques accessibles** :

$$[\text{Un micro-état du système complet}] = \begin{cases} \text{État quantique 1 :} & \text{contient } n_1 \text{ particules} \\ \text{État quantique 2 :} & \text{contient } n_2 \text{ particules} \\ \text{État quantique 3 :} & \text{contient } n_3 \text{ particules} \\ \dots & \end{cases} \quad (10.4)$$

On a numéroté les états quantiques (caractérisés par leur impulsion et leur polarisation) de manière arbitraire. La liste qui précède est infiniment longue, puisqu'il y a un nombre infini d'états quantiques accessibles, mais ce n'est pas très grave. Comme les photons sont des bosons, il peut y en avoir un nombre arbitraire dans chaque état quantique. Les nombres n_i peuvent donc prendre toutes les valeurs entières entre zéro et l'infini.

Une fois qu'on a numéroté tous les états quantiques accessibles à une particule comme dans la liste (10.4), donner un micro-état σ du système complet revient à donner les **nombre d'occupation** n_i de chaque état quantique. Sommer sur tous les micro-états revient à sommer sur toutes les valeurs de tous les n_i :

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots e^{-\beta E(n_1, n_2, n_3, \dots)}. \quad (10.5)$$

(Oui, il y a un nombre infini de symboles \sum dans l'égalité précédente, puisqu'il y a un nombre infini d'états quantiques. Les points de suspension sont une bien belle chose.) **Notez qu'il n'y a pas de problème de surcomptage dans cette nouvelle manière de décrire le système** : chaque micro-état est repéré par une liste de nombres $\{n_i\}$ et une seule, et échanger les valeurs (supposées différentes) de n_1 et de n_2 conduit bien à deux micro-états différents. Il n'y aura pas de facteur $N!$ à rajouter à la fin.

Quelle est l'énergie du système quand il est dans le micro-état $\sigma = (n_1, n_2, n_3, \dots)$? Si on pose ϵ_i l'énergie d'une seule particule se trouvant dans le micro-état i , on a clairement, puisqu'on a supposé l'absence d'interactions,

$$E_{\sigma} = E(n_1, n_2, n_3, \dots) = n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + \dots \quad (10.6)$$

(Il y a n_1 particules avec l'énergie ϵ_1 , et n_2 particules avec l'énergie ϵ_2 , etc.) Dans (10.5), on obtient

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + \dots)} \\ &= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} \right) \left(\sum_{n_2} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} \right) \left(\sum_{n_3} e^{-\beta n_3 \epsilon_3} \right) \dots \end{aligned} \quad (10.7)$$

En posant

$$\zeta_\theta = \sum_{n_\theta} e^{-\beta n_\theta \epsilon_\theta}, \quad (10.8)$$

on arrive à

$$Z = \zeta_1 \times \zeta_2 \times \zeta_3 \times \cdots = \prod_{\substack{\text{états} \\ \text{quantiques } \theta}} \zeta_\theta \quad (10.9)$$

Ici encore, **la fonction d'état se factorise**. Mais cette factorisation est très différente de celle qu'on avait obtenue plus haut, équation (7.34), à savoir $Z = z_1 \times z_2 \times \cdots \times z_N$. Dans le cas de l'équation (7.34), le produit a un nombre fini de termes qui correspondent chacun à une particule : z_i , la fonction de partition associée à la particule i , est obtenue en sommant sur tous les états quantiques dans lesquels la particule i peut se trouver. Dans le cas de l'équation (10.9), le produit a un nombre infini de termes qui correspondent chacun à un état quantique microscopique : ζ_θ , la fonction de partition associée à l'état quantique θ , est obtenue en sommant sur le nombre n_θ de photons se trouvant dans cet état θ .

On peut appliquer l'équation (7.5) pour obtenir la probabilité d'observer le système dans un micro-état $\sigma = (n_1, n_2, n_3, \dots)$. On obtient

$$\text{Proba}(\sigma) = \text{Proba}(n_1, n_2, n_3, \dots) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\sigma} = \frac{e^{-\beta n_1 \epsilon_1}}{\zeta_1} \times \frac{e^{-\beta n_2 \epsilon_2}}{\zeta_2} \times \frac{e^{-\beta n_3 \epsilon_3}}{\zeta_3} \times \cdots \quad (10.10)$$

où l'on a utilisé (10.6) et (10.9). La probabilité de n_1, n_2, n_3, \dots se factorise, ce qui signifie que **les variables aléatoires n_1, n_2, n_3, \dots sont indépendantes; le taux d'occupation d'un état quantique θ , c'est-à-dire le nombre de photons n_θ qui sont dans cet état, est une variable aléatoire indépendante des taux d'occupation des autres états quantiques**. La distribution de cette variable ne dépend que de l'énergie de l'état quantique considéré (et, bien sûr, de la température du système) et est donnée par

$$\text{Proba}(n_\theta) = \frac{e^{-\beta n_\theta \epsilon_\theta}}{\zeta_\theta}. \quad (10.11)$$

(Comparez à l'équation (7.36).) Cette propriété n'est évidemment possible que parce que le nombre de particules n'est pas fixé².

À partir de la distribution (10.11) du nombre n_θ de particules dans l'état quantique θ , on obtient le nombre moyen de particules dans l'état θ :

$$\bar{n}_\theta = \sum_{n_\theta} n_\theta \text{Proba}(n_\theta). \quad (10.12)$$

L'énergie moyenne présente dans cet état quantique est alors $\bar{n}_\theta \epsilon_\theta$.

On montre facilement à partir de (10.11) (faites le calcul!) que l'on a, comme pour (7.37),

$$[\text{énergie moyenne dans l'état } \theta] = \bar{n}_\theta \epsilon_\theta = -\frac{\partial \ln \zeta_\theta}{\partial \beta}. \quad (10.13)$$

Insistons encore une fois : l'équation (10.13) donne l'énergie moyenne dans un état θ , où la moyenne est faite sur le nombre de particules pouvant occuper cet état, alors que l'équation (7.37) donne l'énergie moyenne portée par une particule, où la moyenne est faite sur tous les états quantiques dans lesquels on peut trouver cette particule.

2. Si on suppose que le nombre de particule est fixé à N et si on trouve qu'une certaine partie des états quantiques totalise déjà N particules, alors on sait que tous les autres états quantiques ont zéro particule; les états quantiques ne seraient donc pas indépendants!

Connaissant \bar{n}_θ , on obtient enfin le nombre moyen de photons et l'énergie moyenne dans le four :

$$N = \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{quantiques } \theta}} \bar{n}_\theta, \quad E = \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{quantiques } \theta}} \bar{n}_\theta \epsilon_\theta. \quad (10.14)$$

Notez qu'on n'a pas mis de barre sur N et E : ce sont des quantités macroscopiques dont les fluctuations sont, comme d'habitude, négligeables. On confond donc la valeur moyenne et la valeur typique.

À partir de (10.9), on peut également écrire l'énergie libre $F = -k_B T \ln Z$ comme une somme sur les états quantiques :

$$F = -k_B T \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{quantiques } \theta}} \ln \zeta_\theta. \quad (10.15)$$

L'énergie libre permettra de déterminer la pression $p = -\partial F / \partial V|_T$.

Il est temps de calculer ζ_θ . Dans l'équation (10.8), la somme sur n_θ va de zéro à l'infini puisque le nombre de photons dans un état quantique n'est pas limité. C'est une simple série géométrique de somme

$$\zeta_\theta = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_\theta}}. \quad (10.16)$$

Dans l'équation (10.13) on trouve, après simplification,

$$\bar{n}_\theta = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_\theta} - 1}. \quad (10.17)$$

On voit donc que **Le nombre de photons dans un état quantique θ ne dépend que de la température et de l'énergie ϵ_θ des photons dans cet état quantique.**

On peut maintenant sommer sur tous les états quantiques. Un état quantique θ est caractérisé par la donnée d'une impulsion \mathbf{p} qui vérifie les conditions de discrétisation (10.2) et d'une polarisation (\odot ou \ominus). La somme sur les états quantiques est normalement une somme discrète mais on peut, comme pour un gaz réel, l'approcher par une intégrale sur \mathbf{p} . On se souvient de la **densité d'états** : dans un volume $d^3\mathbf{p}$, il y a $V d^3\mathbf{p}/h^3$ vecteurs impulsion autorisés, voir (8.10), et donc

$$\sum_{\substack{\text{états} \\ \text{quantiques } \theta}} \dots \iff 2 \iiint \frac{V d^3\mathbf{p}}{h^3} \dots, \quad \text{avec } \epsilon_\theta = \|\mathbf{p}\|c. \quad (10.18)$$

Le préfacteur 2 vient de la polarisation : pour chaque vecteur \mathbf{p} autorisé, il y a deux états quantiques. Comme l'énergie d'un état ne dépend que de \mathbf{p} , l'effet de la polarisation est de rajouter un facteur 2 global. En fait, comme tout ce qu'on intègre ne dépend que de la norme du vecteur \mathbf{p} , il est judicieux d'écrire l'intégrale en sphérique et d'intégrer sur les angles. Il vient alors

$$\sum_{\substack{\text{états} \\ \text{quantiques } \theta}} \dots \iff 2 \int_0^\infty \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3} \dots = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp \dots. \quad (10.19)$$

La nouvelle interprétation est qu'il y a (en comptant les polarisations) $8\pi V p^2 dp/h^3$ états quantiques dont l'impulsion a une norme comprise entre p et $p + dp$. On a donc finalement, en utilisant les équations (10.14), (10.15), (10.16), (10.17) et (10.19)

$$E = \frac{8\pi V c}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^3 dp}{e^{\beta pc} - 1}, \quad F = \frac{8\pi V k_B T}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp \ln(1 - e^{-\beta pc}). \quad (10.20)$$

(On aurait pu écrire tout aussi facilement le nombre de photons dans le système, mais ce n'est finalement pas très intéressant.)

Exercice : 1) À l'aide d'une intégration par parties, montrez que $F = -E/3$. Quelle relation en déduit-on entre E , V et la pression? 2) Essayez de déterminer à quelle condition l'approximation (10.18) est valable en écrivant E comme une somme discrète sur les états quantiques θ . Montrez que pour une boîte de 1 cm^3 , il faut supposer une température grande devant 1 K .

La signification de l'expression de l'énergie E dans (10.20) est la suivante : dans le four, les photons dont l'impulsion a une norme comprise entre p et $p + dp$ transportent une énergie par unité de volume égale à

$$\left[\begin{array}{l} \text{Énergie par unité de volume transportée par les photons dont} \\ \text{la norme de l'impulsion est comprise entre } p \text{ et } p + dp \end{array} \right] = \frac{8\pi c}{h^3} \frac{p^3 dp}{e^{\beta pc} - 1}; \quad (10.21)$$

si on multiplie par V et qu'on intègre sur tous les p , on retrouve l'énergie totale.

Écrire la densité d'énergie en fonction de l'impulsion n'est pas la chose la plus naturelle à faire. En faisant des changements de variables, on peut écrire l'énergie totale E comme une intégrale sur les fréquences $\nu = pc/h$ ou sur les longueurs d'onde $\lambda = h/p$. On trouve

$$E = \frac{V8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}, \quad E = V8\pi hc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\lambda^5 (e^{\beta hc/\lambda} - 1)}, \quad (10.22)$$

et donc

$$\left[\begin{array}{l} \text{Énergie par unité de volume transportée par les pho-} \\ \text{tons dont la fréquence est comprise entre } \nu \text{ et } \nu + d\nu \end{array} \right] = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}, \quad (10.23)$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{Énergie par unité de volume transportée par les photons} \\ \text{dont la longueur d'onde est comprise entre } \lambda \text{ et } \lambda + d\lambda \end{array} \right] = \frac{8\pi hc d\lambda}{\lambda^5 (e^{\beta hc/\lambda} - 1)}. \quad (10.24)$$

L'équation (10.23) est la fameuse formule de Planck (1900).

Faisons un dernier changement de variable et posons $x = \beta pc = \beta h\nu = \beta hc/\lambda$. On trouve

$$E = \frac{V(k_B T)^4}{\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (10.25)$$

(Attention, on est passé de h à \hbar .) On a isolé tous les paramètres physiques : l'énergie contenue dans le four est proportionnelle au volume (heureusement) et la température puissance quatre. Le coefficient de proportionnalité (l'intégrale) est un nombre qu'on peut évaluer numériquement. Il se trouve que, miraculeusement, il peut être calculée et vaut $\pi^4/15$. Le résultat final est donc

$$\boxed{\frac{E}{V} = \frac{\pi^2(k_B T)^4}{15(\hbar c)^3}} \quad (10.26)$$

Exercice : On a vu que la formule approximative $Z = z^N/N!$ n'était pas vraiment applicable au gaz de photons, et on a utilisé une méthode meilleure et plus exacte. En fait, en creusant un peu, on aurait pu s'en sortir autrement. Première méthode : quand on somme sur les micro-états, toutes les configurations avec N photons contribuent (à peu près) $z^N/N!$. Comme il peut y avoir zéro, ou un, ou deux, ou ... photons, on doit sommer toutes ces contributions pour tous les N . En déduire que $Z \approx \exp(z)$, calculer z puis la densité d'énergie E/V . Comparer avec (10.26). La différence est-elle numériquement importante? Deuxième méthode : le nombre N de photons à l'équilibre est tel que l'énergie libre est minimale; c'est une propriété générale de l'énergie libre. On doit donc avoir $\partial F/\partial N = \mu = 0$. En supposant qu'il y a N photons, calculer E et F . Déterminer la valeur de N qui minimise F , puis en déduire E . Comparer et commenter.

10.2 Le rayonnement du corps noir

Maintenant que nous savons décrire les photons dans le four, intéressons nous aux parois de ce four. Quand un photon rencontre un matériau quelconque, il peut être réfléchi ou absorbé. Connaître quels photons sont réfléchis, c'est connaître la couleur du matériau : un objet qui réfléchit les photons de longueur d'onde voisine de 500 nm et qui absorbe tous les autres photons apparaît bleu sous une lumière blanche. Par contre, un objet qui absorbe tous les photons et n'en réfléchit aucun apparaît noir.

Supposons maintenant que les parois du four sont noires et absorbent tous les photons qui les rencontrent. Nécessairement, à l'équilibre thermodynamique, **les parois du four doivent émettre autant de photons qu'elles en ont absorbés et aux mêmes fréquences**. Ce phénomène n'est pas une réflexion, puisqu'on a supposé les parois noires, mais bien une émission spontanée due à l'agitation thermique : les atomes de la paroi sont excités par une fluctuation thermique et retombent dans leur fondamental en émettant un photon.

Ce phénomène d'émission est indépendant de la présence ou non du four ; tout corps noir émet donc des photons de manière spontanée ; c'est le **rayonnement du corps noir**. La quantité de photons émis et leurs longueurs d'onde ne dépendent que de la température du corps noir, et elles peuvent être déterminées en considérant un four : le corps noir émet exactement ce qu'il recevrait s'il faisait partie de la paroi d'un four.

Un simple calcul de géométrie³ nous permet alors de calculer l'énergie totale émise par une surface dS d'un corps noir pendant un temps dt :

$$\boxed{\left[\begin{array}{l} \text{Énergie émise par une surface} \\ dS \text{ d'un corps noir pendant } dt \end{array} \right]} = \sigma T^4 dS dt, \quad \text{où } \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4 \quad (10.27)$$

σ est la **constante de Stefan-Boltzmann** (facile à retenir : cinq six sept huit). Si on ne s'intéresse qu'aux photons ayant une longueur d'onde entre λ et $\lambda + d\lambda$, on trouve

$$\left[\begin{array}{l} \text{Énergie émise par une surface } dS \text{ d'un corps noir pendant } \\ dt \text{ pour une longueur d'onde comprise entre } \lambda \text{ et } \lambda + d\lambda \end{array} \right] = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{\beta hc/\lambda} - 1)} dS dt d\lambda. \quad (10.28)$$

(L'intégrale de (10.28) sur λ redonne (10.27), bien sûr.)

La longueur d'onde d'un photon, c'est sa couleur, et l'énergie des photons, c'est l'intensité lumineuse. L'équation (10.28) nous donne donc, en fonction de la couleur, l'intensité lumineuse de cette couleur émise par le corps noir. La figure 10.1 donne cette intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures.

L'intensité lumineuse émise (10.28) a un maximum que l'on obtient aisément par dérivation. On trouve que la longueur d'onde λ_{\max} autour de laquelle il y a le plus d'énergie transportée vérifie

$$e^{\beta hc/\lambda_{\max}} \left(5 - \frac{\beta hc}{\lambda_{\max}} \right) = 5, \quad (10.29)$$

3. Calculons ce que reçoit une petite surface de four dS pendant un petit temps dt . Les photons qui percutent dS dans le temps imparti doivent être, à l'origine, à une distance inférieure à $c dt$ de la surface dS . On suppose que $\sqrt{dS} \ll c dt$, ce qui nous permet de considérer que la région d'où peuvent venir les photons est une demi sphère centrée en dS et de rayon $c dt$. On se place en coordonnées sphériques avec un axe des z perpendiculaire à dS et rentrant dans le four. Les coordonnées (r, θ, ϕ) des points dans la demi sphère intéressante sont tels que $r < c dt$, $0 < \theta < \pi/2$ et $0 < \phi < 2\pi$. Considérons un petit volume $d^3\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ au point (r, θ, ϕ) . La surface dS est vue depuis ce point avec un angle solide $\cos \theta dS/r^2$, ce qui signifie qu'un photon donné dans $d^3\tau$ a une probabilité $\cos \theta dS/(4\pi r^2)$ d'arriver sur dS . Si on pose e l'énergie par unité de volume dans le four, alors on trouve que l'énergie arrivant sur dS et venant de $d^3\tau$ est $e d^3\tau \cos \theta dS/(4\pi r^2) = e \sin \theta \cos \theta dr d\theta d\phi dS/(4\pi)$. On intègre maintenant sur toute la demi sphère. L'énergie arrivant en dS pendant dt est donc $ec dt dS/4$. En utilisant $e = E/V$ donné par l'équation (10.26), on obtient (10.27). Si maintenant on ne considère que les photons ayant une longueur d'onde λ , on prend e donnée par l'équation (10.24), et on obtient (10.28).

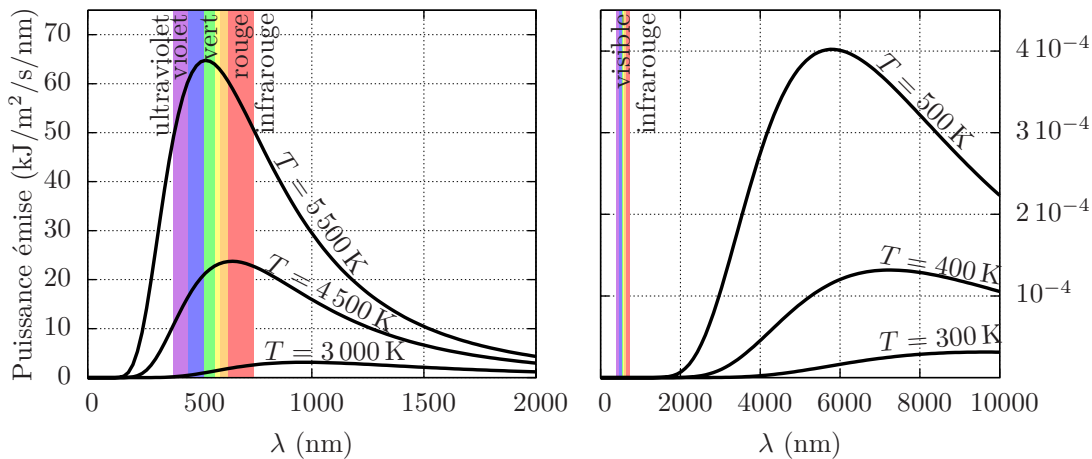


FIGURE 10.1 – Intensité lumineuse émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures

qui se résout numériquement en

$$\frac{\beta hc}{\lambda_{\max}} = 4,965, \quad \text{c'est-à-dire } \lambda_{\max} = \frac{2,9 \cdot 10^6 \text{ nm} \cdot \text{K}}{T}. \quad (10.30)$$

C'est la **première loi de Wien**. En reportant dans l'équation (10.28), on voit que le maximum d'intensité varie en T^5 ; c'est la deuxième loi de Wien.

Par exemple, pour une température de 5800 K (la température à la surface du soleil), on trouve $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$, bien dans le visible. Pour un corps humain, la température de 310 K donne $\lambda_{\max} = 9400 \text{ nm}$, dans l'infrarouge.

|| ***Exercice :** En supposant qu'on puisse faire l'approximation que la peau émet comme un corps noir, avec quelle puissance un corps humain émet-il de l'énergie sous forme de rayonnement ? Comment cette puissance perdue est-elle compensée ? Montrez qu'il faut tenir compte de la puissance thermique de rayonnement reçue par le corps.*

10.3 Conclusion

Nous avons retrouvé la formule de Planck explicitant le rayonnement du corps noir, ainsi que les deux lois de Wien. Pour obtenir ce résultat, nous avons étudié la thermodynamique d'un gaz de photons dans un four, en introduisant une nouvelle méthode consistant à écrire la fonction de partition comme un produit sur les états quantiques plutôt que comme un produit sur les particules. Cette nouvelle méthode est exacte et est adaptée quand on a des particules indépendantes mais dont le nombre fluctue.

Chapitre 11

Vibrations du réseau cristallin des solides, phonons

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés thermodynamiques des solides, et en particulier leur chaleur spécifique. La chaleur spécifique d'un solide est due, *a priori*, aux vibrations du réseau cristallin. On pourrait également imaginer qu'il y a une contribution venant du mouvement des électrons dans un conducteur, mais cette contribution est négligeable sauf à très basse température (voir chapitre 13). Nous allons nous concentrer dans ce chapitre sur les vibrations du réseau cristallin et négliger les électrons de conduction ; nos résultats finaux s'appliqueront donc aux isolants. Pour un solide conducteur, il faudra ajouter la contribution des électrons de conduction ; pour un solide magnétique, il faudra ajouter la contribution des spins.

Les capacités calorifiques des solides se mesurent facilement : par exemple on trouve dans les livres que le c de l'or vaut 128 J/kg/K, celui de l'argent est de 234 J/kg/K et celui du cuivre est 380 J/kg/K. Mais le nombre d'atomes par kilogramme est très différent pour ces trois métaux parce que les atomes n'ont pas les mêmes masses : l'or pèse 197 g/mol, l'argent 108 g/mol et le cuivre 63,5 g/mol. Si on calcule la capacité calorifique par mole, on trouve en gros la même valeur de 25 J/mol/K, c'est-à-dire $3R$. Par particule, la chaleur spécifique est donc de $3k_B$. C'est la loi de **Dulong et Petit**, constatée expérimentalement en 1819 : à haute température la chaleur spécifique d'un solide est indépendante du matériau et de la température. La théorie classique donne la valeur de cette constante : $c = 3k_B$. Cependant, si on baisse la température, la chaleur spécifique commence à décroître autour d'une température caractéristique T_D puis se met à tendre vers zéro en $c \propto T^3$, de la manière représentée sur la figure 11.1.

La température caractéristique T_D autour de laquelle c commence à décroître, dite température de Debye, est de l'ordre de la centaine de kelvins ; voici quelques valeurs de T_D , déterminées à partir du comportement à basse température :

Ne : 63 K, Au : 170 K ; Ag : 215 K, Cu : 315 K, NaCl : 321 K, Fe : 464 K.

Typiquement, plus le solide est dur, plus T_D est élevée. Pour un diamant, on a $T_D \approx 2\,200$ K.

Notre objectif est d'expliquer les résultats expérimentaux suivants :

- À basse température, la chaleur spécifique augmente comme T^3 ,
- À haute température, la chaleur spécifique est constante.

Nous allons suivre l'approche historique pour montrer, sur cet exemple, comment progresse la connaissance par essais et erreurs.

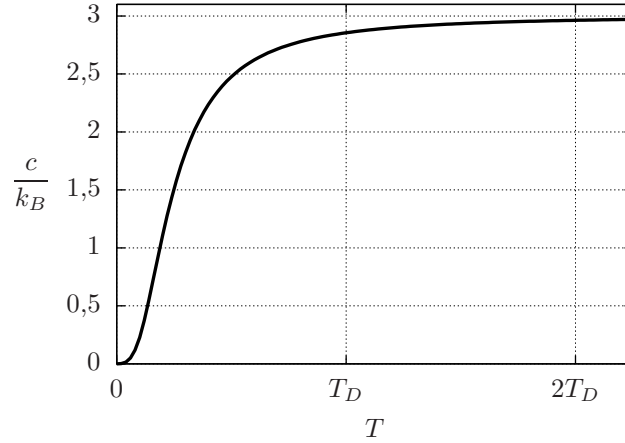


FIGURE 11.1 – Allure de la chaleur spécifique due aux vibrations du réseau cristallin d’un solide en fonction de la température. Cette courbe, tracée à partir de la prédiction théorique du modèle de Debye, s’accorde bien avec l’expérience. En particulier, $c \propto T^3$ à basse température.

11.1 Le modèle classique

Le problème est extrêmement simple à comprendre en mécanique classique. À température nulle, tous les atomes du solide sont immobiles à leurs positions d’équilibre. À température non nulle, les atomes vibrent autour de cette position d’équilibre. Les atomes sont localisés, donc discernables, et on peut les numéroter. Posons \mathbf{p}_i l’impulsion de l’atome i et \mathbf{r}_i le déplacement de l’atome i par rapport à sa position d’équilibre.

L’approche la plus simple est de supposer que chaque atome dans le réseau ressent, indépendamment de tous les autres, une force de rappel due à l’effet collectif de tous les atomes environnants. On suppose que cette force de rappel ne dépend que très peu des positions précises des autres atomes (après tout, on suppose que tous les mouvements sont petits), ce qui revient à dire que l’on suppose que tous les atomes sont indépendants.

L’énergie de l’atome i s’écrit alors

$$\epsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u(\mathbf{r}_i), \quad (11.1)$$

où $u(\mathbf{r}_i)$ est l’énergie potentielle ressentie par l’atome i dans son interaction avec le réseau cristallin. Cette énergie ne dépend que de la position \mathbf{r}_i et est minimale quand \mathbf{r}_i est nul (c’est la position d’équilibre) ; pour des petits mouvements on peut alors faire un développement limité et on trouve, au premier ordre non nul,

$$u(\mathbf{r}_i) = u_0 + \frac{K}{2} \mathbf{r}_i^2 + \dots \quad (11.2)$$

(On a supposé le solide isotrope. S’il ne l’est pas, le développement (11.2) est plus compliqué mais le résultat final est inchangé.) On vient tout simplement d’écrire que pour des petits mouvements près de la position d’équilibre, un potentiel quelconque peut être approché par un potentiel harmonique. $K = u''(0)$ est alors la constante de raideur de ce potentiel harmonique. On écrit donc

$$\epsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) \approx u_0 + \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{K}{2} \mathbf{r}_i^2. \quad (11.3)$$

On peut maintenant calculer l’énergie moyenne de cet atome. Dans (11.3), il y a un terme constant (u_0) qui reste tel quel, et six termes quadratiques (\mathbf{p}_i et \mathbf{r}_i sont des vecteurs) qui contribuent chacun une énergie $k_B T/2$, d’après le théorème d’équipartition de l’énergie. On trouve donc

$$\bar{\epsilon}_i \approx u_0 + 3k_B T. \quad (11.4)$$

On peut alors écrire l'énergie totale du système, sa capacité calorifique et sa chaleur spécifique :

$$E_{\text{classique}} \approx N(u_0 + 3k_B T), \quad C_{\text{classique}} \approx 3Nk_B, \quad c_{\text{classique}} \approx 3k_B. \quad (11.5)$$

On retrouve bien la loi de Dulong et Petit : c est constant, indépendant du matériau et de la température. Cette limite classique ne donne cependant pas la décroissance de la chaleur spécifique observée à basse température.

Remarquez que dans l'approche classique ci-dessus, on a fait une grosse hypothèse simplificatrice consistant à supposer que le mouvement de chaque atome est indépendant du mouvement des atomes voisins. On aurait pu se passer de cette hypothèse et on aurait obtenu le même résultat final¹ ; tant qu'on suppose que le solide peut se traiter classiquement, on obtient une chaleur spécifique constante, que l'on suppose ou non la présence d'interactions.

11.2 Modèle d'Einstein

C'est Einstein qui fait remarquer en 1907 que les vibrations de la position des atomes dans le solide doivent être traitées de manière quantique. On fait les mêmes hypothèses que dans la section précédente : chaque atome ressent, indépendamment de tous les autres, une force de rappel (qu'on peut supposer harmonique) due à l'effet collectif de tous les atomes du réseau. On reprend donc l'expression (11.3) pour l'énergie de l'atome i , mais on traite le problème quantiquement.

Rappelons les résultats de la section 7.5, où nous avons traité l'oscillateur harmonique : un oscillateur harmonique en une dimension de pulsation ω a une énergie moyenne et une chaleur spécifique données par

$$\bar{\epsilon}_{\text{oscillateur}}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad c_{\text{oscillateur}}(\omega) = k_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}. \quad (11.6)$$

Dans (11.3), l'énergie de l'atome i contient un terme constant (u_0) et un oscillateur harmonique en trois dimensions, ce qui est la même chose que trois oscillateurs harmoniques en une dimension (réfléchissez-y). En posant ω_E la pulsation de cet oscillateur (E pour Einstein), on a donc

$$\bar{\epsilon}_i = u_0 + 3\bar{\epsilon}_{\text{oscillateur}}(\omega_E), \quad c_{\text{Einstein}} = 3c_{\text{oscillateur}}(\omega_E). \quad (11.7)$$

Le facteur 3 provient du fait qu'on a trois oscillateurs à une dimension par atome. On trouve souvent plus pratique de définir une **température d'Einstein** T_E par

$$\hbar\omega_E = k_B T_E. \quad (11.8)$$

1. Un micro-état σ du système total est défini par la donnée de toutes les impulsions \mathbf{p}_i et de tous les déplacements \mathbf{r}_i par rapport à la position d'équilibre. L'énergie E_σ d'un micro-état s'écrit alors

$$E_\sigma = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N).$$

où U est le potentiel de tous les atomes en interaction. Par hypothèse, U est minimal quand tous les \mathbf{r}_i sont nuls (position d'équilibre). Comme plus haut, si on suppose les mouvements petits, on peut faire un développement limité du potentiel U . Au premier ordre non nul, le résultat est quadratique dans les coordonnées x_i , y_i et z_i des déplacements des atomes, mais avec des termes croisés à cause des interactions entre atomes. On peut malgré tout appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie car il est toujours possible de faire un changement de variables qui transforme l'énergie en une somme de termes quadratiques indépendants. Il y a $6N$ termes quadratiques au total, d'où le résultat final.

|| **Exercice** : En fait, il n'y a que $6N - 6$ termes quadratiques indépendants (ce qui ne change rien dans la limite thermodynamique). Voyez-vous pourquoi ?

La chaleur spécifique s'écrit alors

$$c_{\text{Einstein}} = 3k_B \frac{\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}}{\left(e^{-\frac{T_E}{T}} - 1\right)^2}. \quad (11.9)$$

La figure 11.2 illustre le résultat (11.9).

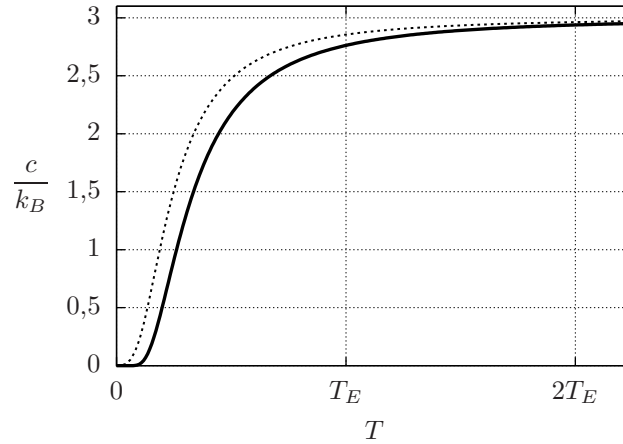


FIGURE 11.2 – Chaleur spécifique d'un solide dans le modèle d'Einstein. La courbe en pointillés est le résultat dans le modèle de Debye (voir figure 11.1) pour $T_D = T_E$.

Dans la limite haute température on retrouve bien le résultat (11.5) de la théorie classique, à savoir $c = 3k_B$. Par contre, à basse température, le chaleur spécifique se comporte en

$$c_{\text{Einstein}} \approx 3k_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}} \quad \text{pour } T \ll T_E, \quad (11.10)$$

selon une forme à la Arrhénius typique d'un système quantique gelé.

Le modèle d'Einstein est meilleur que le modèle classique car la prise en compte de la discrétisation quantique de l'énergie d'un oscillateur permet de voir qu'à basse température les degrés de liberté se gèlent et la chaleur spécifique décroît. Cependant, l'expérience montre que les chaleurs spécifiques décroissent en T^3 et non exponentiellement quand on baisse la température. C'est Debye en 1912 qui propose la solution correcte.

11.3 Modèle de Debye

11.3.1 Décomposition en modes propres

À basse température, le système est dans le fondamental ou dans les premiers états excités. Si la description d'Einstein ne donne pas le bon comportement à basse température, c'est qu'elle ne décrit pas assez bien la statistique des premiers états excités du modèle. Examinons plus en détail ces états de basse énergie.

Dans le modèle d'Einstein, le solide est vu comme $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants de même pulsation ω_E . Le premier état excité serait d'imaginer que tous les oscillateurs sont dans leur fondamental, sauf un qui a un degré d'excitation. Classiquement, il faudrait imaginer que tous les atomes sont immobiles, sauf un qui vibre un peu.

On imagine bien que ce scénario est peu probable. Si un atome vibre, il va entraîner avec lui ses voisins. Si les voisins vibrent à la même fréquence, la même amplitude et presque la même phase, et

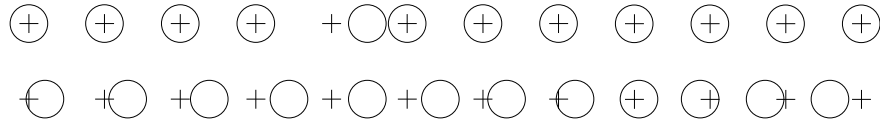


FIGURE 11.3 – Les ronds représentent les atomes du réseau et les croix leurs positions d'équilibre. *Ligne du haut* : seul un atome vibre. Son énergie potentielle avec ses deux voisins est très élevée. *Ligne du bas* : tous les atomes vibrent à la même fréquence, la même amplitude et presque la même phase. La distance entre deux atomes consécutifs est presque égale à la distance d'équilibre, et l'énergie potentielle d'interaction totale est plus faible que dans le premier cas.

que les voisins des voisins font de même, etc., on va arriver à des configurations ayant des énergies bien plus faible qu'en considérant que seul un atome se déplace, voir la figure 11.3.

On voit donc que les excitations de faible énergie sont des modes d'oscillations couplées de grande longueur d'onde faisant intervenir tous les atomes du réseau. (La longueur d'onde est grande parce qu'on a supposé que le déphasage entre deux atomes consécutifs est faible; il faut donc aller à des atomes éloignés pour que le déphasage accumulé soit 2π , c'est-à-dire une longueur d'onde.)

Restons un peu en mécanique classique pour voir comment fonctionne ces oscillations couplées. On considère une chaîne de N atomes en une dimension, avec des conditions aux bords périodiques (l'atome 1 est voisin de l'atome N). On suppose que le potentiel d'interaction est équivalent à un ressort de raideur K et de longueur à vide a entre chaque paire d'atomes voisins; la position d'équilibre de l'atome i est donc $x = ai$. On pose r_i le déplacement de l'atome i par rapport à cette position d'équilibre. La force exercée sur l'atome i est $-K(r_i - r_{i+1}) - K(r_i - r_{i-1})$, l'équation du mouvement est donc

$$m\ddot{r}_i = -K(2r_i - r_{i+1} - r_{i-1}). \quad (11.11)$$

On cherche des solutions sous la forme d'ondes sinusoïdales :

$$r_i = A \cos(\omega t - kai); \quad (11.12)$$

autrement dit, [déplacement au point x] = $A \cos(\omega t - kx)$, puisque l'atome i est en $x = ai$.

Une solution de cette forme s'appelle un **mode propre** : tous les atomes oscillent avec la pulsation ω , le terme $-kai$ donne le déphasage de l'atome i et A est l'amplitude des oscillations. Remplacer \cos par \sin donne une autre solution indépendante, mais c'est le même mode propre. Comme i est un entier, remplacer k par $k + 2\pi/a$ ne change rien aux déplacements r_i . On ne perd donc rien si on se limite aux valeurs de k comprises entre $-\pi/a$ (exclu) et $+\pi/a$ (inclus). C'est la première zone de Brillouin.

En reportant, on voit que le mode propre (11.12) est solution de (11.11) si

$$m\omega^2 = K[2 - 2\cos(ka)]. \quad (11.13)$$

C'est la relation de dispersion. Il faut encore s'assurer que (11.12) vérifie les conditions périodiques. L'atome 1 est voisin de l'atome N signifie que, formellement, l'atome N est le même que l'atome 0, et on doit avoir $r_0 = r_N$. Ceci implique que kL est un multiple de 2π , où $L = Na$ est la longueur totale du système :

$$k = \frac{2\pi n}{L} \quad \text{avec } n \text{ entier tel que } -\frac{N}{2} < n \leq \frac{N}{2}. \quad (11.14)$$

Les conditions aux bords imposent la discrétisation du vecteur d'onde k . Il y a N valeurs de k différentes possibles, on a donc trouvé N modes propres solutions de (11.11). Toutes les solutions de l'équation linéaire (11.11) peuvent alors s'écrire comme une combinaison linéaire des modes propres. Le mode propre $k = 0$ est un peu particulier : sa pulsation ω est nulle et r_i est indépendant de i : ce mode correspond simplement à une translation en bloc de la chaîne

d'atomes. Les $N - 1$ autres modes correspondent bien à des oscillations de pulsation ω non nulles. **On est parti de N atomes couplés par des ressorts de pulsation propre $\sqrt{K/m}$ et on a décomposé ce problème en $N - 1$ oscillateurs *indépendants* de pulsations différentes** (voir la figure 11.4) données par

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}[2 - 2\cos(ka)]} \quad \text{où } k = \frac{2\pi n}{L} \text{ avec } n \text{ entier non nul tel que } -\frac{N}{2} < n \leq \frac{N}{2}. \quad (11.15)$$

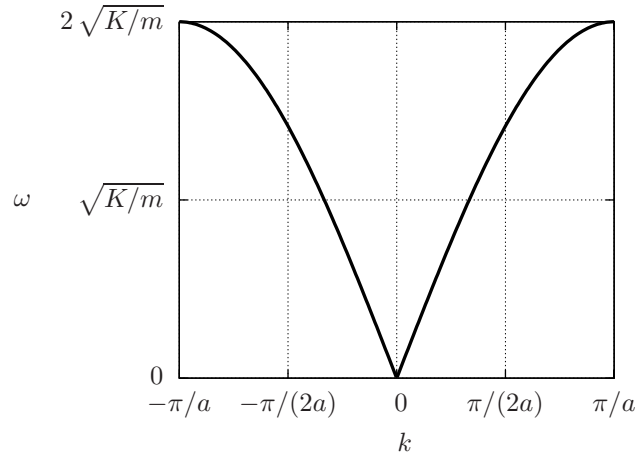


FIGURE 11.4 – Graphe de la relation de dispersion (11.15).

Pour obtenir le comportement correcte de la chaleur spécifique à basse température, il est suffisant d'avoir une bonne description des modes propres ayant une pulsation ω petite. En effet, tous les modes propres avec $\hbar\omega \gg k_B T$ sont de toute façon gelés et ne contribuent presque pas à la chaleur spécifique. Les modes avec ω petit correspondent à k petit (grande longueur d'onde) et l'équation de dispersion (11.15) donne dans cette limite :

$$\omega \approx |k|v \quad \text{avec } v = a\sqrt{\frac{K}{m}}. \quad (11.16)$$

La relation de dispersion donne, pour les petits ω , une relation linéaire entre ω et k . Les ondes correspondantes ne sont rien d'autres que les ondes sonores se propageant à la vitesse v dans le solide.

Remarquez que le mode propre de pulsation minimale est donnée par $n = \pm 1$, soit $k = \pm 2\pi/L$: c'est une oscillation dont la longueur d'onde est égale à la taille du système. (11.16) donne alors

$$\omega_{\text{minimal}} \approx \frac{2\pi}{N}\sqrt{\frac{K}{m}}, \quad (11.17)$$

ce qui est *beaucoup* plus petit que la pulsation propre $\sqrt{K/m}$ de départ ; par rapport au modèle d'Einstein, le spectre des excitations de ce modèle est très différent. En mécanique classique, rien ne change : chaque oscillateur apporte une énergie moyenne $k_B T$, quelle que soit sa pulsation. En mécanique quantique, cependant, la pulsation des oscillateurs a une importance à basse température.

On s'intéresse maintenant à un solide à trois dimensions. On suppose, comme d'habitude, que le solide est cubique de largeur $L = V^{1/3}$ et qu'il contient N atomes. En gardant en tête l'image que nous avons formée des oscillations couplées dans un solide en une dimension on peut énoncer les propriétés correspondantes dans un solide en trois dimensions, que nous admettrons.

- Les oscillations couplées des atomes peuvent se décomposer en $3N$ oscillateurs **indépendants**² de pulsations différentes. Ces oscillateurs sont associés à des ondes se propageant dans le solide.
- Ces ondes se propagent avec une direction et une longueur d'onde caractérisées par le vecteur d'onde \mathbf{k} . Les valeurs autorisées pour ce vecteur d'onde sont discrètes :

$$k_x = n_x \frac{2\pi}{L}, \quad k_y = n_y \frac{2\pi}{L}, \quad k_z = n_z \frac{2\pi}{L}, \quad (11.18)$$

où n_x, n_y et n_z sont trois entiers positifs, négatifs ou nuls. Notez comme ces conditions de normalisation rappellent les conditions (6.31) sur le vecteur impulsion \mathbf{p} . En fait, si on pose formellement $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ (l'impulsion d'un mode propre de vibration égal \hbar fois son vecteur d'onde), alors (11.18) est la même chose que (6.31). Mais que signifie l'impulsion d'un mode propre de vibration ? Nous y reviendrons.

- **Contrairement au cas étudié en une dimension**, on montre que pour chacun des vecteurs \mathbf{k} autorisés, il y a **plusieurs ondes différentes** qui se propagent avec ce vecteur d'onde \mathbf{k} . Supposons qu'il y en ait r et notons $\omega_1(\mathbf{k}), \omega_2(\mathbf{k}), \dots, \omega_r(\mathbf{k})$ leurs pulsations. On montre que trois de ces ondes (par exemple les trois premières) sont telles que pour des petits vecteurs \mathbf{k} (de grandes longueurs d'onde) on a

$$\omega_1(\mathbf{k}) \approx v\|\mathbf{k}\|, \quad \omega_2(\mathbf{k}) \approx v\|\mathbf{k}\|, \quad \omega_3(\mathbf{k}) \approx v\|\mathbf{k}\| \quad \text{pour } \|\mathbf{k}\| \text{ petit.} \quad (11.19)$$

Ce sont les trois ondes dites **acoustiques** (dans les cas simples, une longitudinale et deux transversales, mais ça peut être plus compliqué) ; elles sont responsables de la propagation du son dans le solide. La vitesse v , de l'ordre de quelques milliers de mètres par seconde, est la vitesse de propagation du son³. Quand $r > 3$, il existe, en plus des ondes acoustiques, des ondes dites « optiques ». Elles sont telles que ω reste grand même pour $\|\mathbf{k}\| \rightarrow 0$.

11.3.2 Trois approximations

Si on sait décrire tous les modes normaux de propagation des ondes dans le solide, on peut facilement écrire l'énergie totale et la capacité calorifique du système⁴ :

$$E = Nu_0 + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^r \bar{\epsilon}_{\text{oscillateur}}(\omega_i(\mathbf{k})), \quad C = \frac{\partial E}{\partial T} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^r c_{\text{oscillateur}}(\omega_i(\mathbf{k})). \quad (11.20)$$

Ces formules se lisent aisément : on somme sur tous les modes normaux de propagation d'ondes, c'est-à-dire sur tous les vecteurs \mathbf{k} autorisés, voir (11.18), et sur tous les modes (il y en a r) ayant ce vecteur d'onde \mathbf{k} . La quantité qu'on somme est, respectivement, l'énergie de ce mode et la chaleur spécifique de ce mode. Concernant l'énergie, on a le terme supplémentaire Nu_0 qui est classiquement l'énergie potentielle des atomes au repos, voir (11.3).

Comme en une dimension, où les valeurs de k intéressantes n'allaient que de $-\pi/a$ à π/a , il existe en trois dimensions une région finie de valeurs de \mathbf{k} intéressantes, appelée **première zone**

2. En fait, $3N - 3$, mais on suppose N très grand et la différence est minime.

3. En fait, les trois ondes sonores ne se propagent pas à la même vitesse. Nous négligeons cette petite complication. On peut imaginer que la vitesse v dans (11.19) est en fait une sorte de moyenne des différentes vitesses de propagation du son.

4. On pourrait tout aussi facilement écrire Z :

$$Z = e^{-\beta Nu_0} \prod_{\mathbf{k}} \prod_{i=1}^r z_{\text{oscillateur}}(\omega_i(\mathbf{k})),$$

mais nous nous intéressons dans ce chapitre uniquement à la chaleur spécifique.

de Brillouin, et il faut limiter les sommes dans (11.20) à ces valeurs : les vecteurs d'onde \mathbf{k} en dehors de la première zone de Brillouin décrivent les mêmes modes propres que les vecteurs d'onde dans cette première zone, et les inclure dans la somme reviendrait à compter chaque mode plusieurs fois. Une manière de voir qu'il ne faut pas sommer sur toutes les valeurs de \mathbf{k} permises est de se rappeler qu'il n'y a au total que $3N$ oscillateurs dans le système ; il y a donc $3N/r$ vecteurs \mathbf{k} autorisés dans cette première zone de Brillouin.

Concentrons-nous sur l'énergie. En remplaçant $\bar{\epsilon}_{\text{oscillateur}}$ par son expression (11.6), on obtient

$$E = \underbrace{\left[Nu_0 + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^r \frac{\hbar\omega_i(\mathbf{k})}{2} \right]}_{E_0} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^r \frac{\hbar\omega_i(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_i(\mathbf{k})} - 1}. \quad (11.21)$$

Le premier terme est une constante compliquée mais indépendante de T donc assez peu intéressante. Nous l'appellerons E_0 dans la suite ; c'est l'énergie à température nulle du solide.

Pour estimer le second terme, qui lui dépend de la température, nous allons faire plusieurs approximations. **La première approximation** est désormais classique : nous allons remplacer la somme sur \mathbf{k} par une intégrale. Dans le chapitre 8, on avait $(p_x, p_y, p_z) = \frac{\hbar}{L}(n_x, n_y, n_z)$ et la somme sur les valeurs autorisées de \mathbf{p} se transformait en V/h^3 fois l'intégrale sur \mathbf{p} . Ici on a (11.18) et la somme (11.21) se transforme en

$$E = E_0 + \iiint \frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^r \frac{\hbar\omega_i(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_i(\mathbf{k})} - 1}, \quad (11.22)$$

où l'intégrale ne porte que sur les \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin.

Exercice : Reprendre l'argument du chapitre 8 pour justifier rigoureusement le passage de la somme à l'intégrale et montrer que $V d^3\mathbf{k}/(2\pi)^3$ est le nombre de vecteurs \mathbf{k} autorisés dans le volume $d^3\mathbf{k}$.

Si le passage de la somme à l'intégrale est amplement justifié sauf aux très, très basses températures⁵, les approximations suivantes vont être nettement moins bonnes. Elles ne se justifient que par l'objectif que nous nous sommes fixé : comprendre le comportement à basse température ($c \propto T^3$) du solide. On sait qu'un oscillateur donné de pulsation ω reste dans son fondamental si $\hbar\omega \gg k_B T$ et ne contribue pas à l'énergie (à part via la constante $\hbar\omega/2$, déjà prise en compte dans E_0) ou à la chaleur spécifique ; on dit que le mode est gelé. **À basse température, seuls les modes de faible pulsation ont de l'importance et, en particulier, seuls les trois modes acoustiques contribuent.**

Notre **deuxième approximation** consiste donc à négliger les modes optiques. On va même aller plus loin ; on sait qu'à basse énergie on a $\omega = v\|\mathbf{k}\|$ où v est la vitesse du son. Nous allons supposer que cette relation est vraie quel que soit \mathbf{k} . Cette hypothèse revient à changer la valeur de l'énergie dans des modes qui sont déjà de haute énergie ; rien ne devrait donc être modifié à basse température puisque ces modes sont de toute façon gelés. On écrit donc

$$E = E_0 + \iiint \frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar v\|\mathbf{k}\|}{e^{\beta\hbar v\|\mathbf{k}\|} - 1} = E_0 + \iiint \frac{V d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} 3 \frac{\hbar v\|\mathbf{k}\|}{e^{\beta\hbar v\|\mathbf{k}\|} - 1}. \quad (11.23)$$

(Par rapport à (11.22), on a d'abord changé la borne de la somme de r à 3 et remplacé $\omega_i(\mathbf{k})$ par la valeur $\hbar v\|\mathbf{k}\|$. Puis, comme les trois termes de la somme sur i ne dépendent plus de i , on a remplacé le symbole somme par un facteur 3.)

5. L'énergie et la chaleur spécifique dépendent de $\beta\hbar\omega$; pour passer d'un mode au suivant on doit augmenter k_x ou k_y ou k_z d'un quantum égal à $2\pi/L$, voir (11.18), et $\hbar\omega$ augmente (pour une onde acoustique) de $\Delta = \hbar v \times 2\pi/L$. En prenant $L = 1$ cm et $v = 3000$ m/s, on trouve $\Delta \approx 2 \cdot 10^{-28}$ J, soit une température caractéristique de $\Delta/k_B \approx 10^{-5}$ K. On voit donc qu'aux températures raisonnablement accessibles, $\beta\hbar\omega$ varie très, très peu entre deux termes consécutifs de la somme discrète, et le passage à l'intégrale est amplement justifié.

L'intégrale (11.23) doit être faite sur la zone de Brillouin, mais oublions ce détail et intégrons sur tout l'espace des phases. En sphérique et après le changement de variable $k = \frac{k_B T}{\hbar v} x$, on obtient

$$E \stackrel{?}{=} E_0 + \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 dk \frac{\hbar v k}{e^{\beta \hbar v k} - 1} \stackrel{?}{=} E_0 + \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (11.24)$$

On atteint notre objectif avec une énergie en T^4 , et donc une chaleur spécifique en T^3 . Pourquoi ignorer la zone de Brillouin conduit-il malgré tout au bon résultat ? En fait, dans l'intégrale (11.23) à basse température, seules les petites valeurs de $\|\mathbf{k}\|$ contribuent au résultat final. La façon dont le domaine d'intégration est délimité n'a aucune incidence à l'ordre considéré et, en particulier, intégrer sur le domaine infini donne le bon résultat tout en rendant les calculs très simples.

Mais si l'expression (11.24) donne le bon comportement à basse température, elle prédit une chaleur spécifique qui augmente indéfiniment en T^3 au lieu de saturer à $3k_B$ comme sur la figure 11.1. Nous allons donc reprendre le calcul à partir de (11.23) et faire une dernière approximation pour avoir en plus le bon comportement à haute température.

À haute température, les oscillateurs harmoniques peuvent être traités classiquement et pour retrouver le comportement $c \rightarrow 3k_B$, il suffit qu'il y ait $3N$ modes propres dans le système. Notre **troisième approximation** consiste donc à changer le domaine d'intégration dans (11.23) de manière à avoir une intégrale simple à exprimer et, surtout, de manière à avoir un total de $3N$ modes propres :

$$[\text{nombre total d'oscillateurs}] = \iiint \frac{V d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} 3 = 3N. \quad (11.25)$$

Encore une fois, cette opération ne fait que modifier les modes propres de haute énergie et ne change en rien le comportement à basse température. Il y a beaucoup de manières de satisfaire (11.25). La plus simple consiste à **prendre un domaine d'intégration sphérique, centré à l'origine et de rayon k_D** , où k_D est donc choisi tel que

$$[\text{nombre total d'oscillateurs}] = \int_0^{k_D} \frac{V 4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} 3 = 3N, \quad (11.26)$$

ce qui donne

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k_D^3 = 3N \quad \text{ou} \quad k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}. \quad (11.27)$$

(C'est évident : la sphère de rayon k_D a un volume $(4/3)\pi k_D^3$, il y a donc $V/(2\pi)^3 \times (4/3)\pi k_D^3$ vecteurs propres autorisés dans cette sphère, il y a trois modes propres par vecteur d'onde et on doit avoir $3N$ modes propres au total.)

Le nombre k_D (avec D pour Debye) est la valeur maximale de la norme d'un vecteur d'onde dans cette approximation. Remarquons que l'ordre de grandeur de ce vecteur maximal est $1/a$ où a est la distance interatomique dans le solide, ce qui est raisonnable : la longueur d'onde ne peut pas être plus petite que la distance entre deux atomes !

En prenant cette sphère de rayon k_D comme domaine d'intégration, l'équation (11.23) devient

$$E = E_0 + \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk \frac{\hbar v k}{e^{\beta \hbar v k} - 1} = E_0 + \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{(k_B T)^4}{(\hbar v)^3} \int_0^{\frac{\hbar v k_D}{k_B T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (11.28)$$

11.3.3 Résultat final

Étant donné le vecteur d'onde k_D , qui correspond à une pulsation $\hbar v k_D$, il est naturel d'introduire la température associée T_D , dite **température de Debye** et définie par

$$k_B T_D = \hbar v k_D = [\text{énergie du mode normal de plus grand vecteur d'onde}]. \quad (11.29)$$

L'expression de l'énergie se simplifie alors en

$$E = E_0 + \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi k_D^3 \frac{k_B T^4}{T_D^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (11.30)$$

L'expression se simplifie encore en utilisant (11.27), et on arrive au résultat final

$$E = E_0 + 9Nk_B \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (11.31)$$

Pour $T \ll T_D$, il est légitime de remplacer la borne supérieure d'intégration par $+\infty$. L'intégrale se calcule alors et vaut $\pi^4/15$. Pour la limite haute température $T \gg T_D$, les valeurs de x sont petites, on écrit $e^x \approx 1+x$ et on se retrouve avec l'intégrale de x^2 qui donne $(T_D/T)^3/3$. On obtient donc

$$E \approx E_0 + \frac{3\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^4}{T_D^3} \text{ pour } T \ll T_D, \quad E \approx E_0 + 3Nk_B T \text{ pour } T \gg T_D \quad (11.32)$$

On en déduit les limites suivantes sur la chaleur spécifique

$$c \approx \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \text{ pour } T \ll T_D, \quad c \approx 3k_B \text{ pour } T \gg T_D \quad (11.33)$$

Nous avons atteint notre objectif et obtenu l'expression (11.31) de l'énergie interne qui explique le comportement en T^3 de la chaleur spécifique à basse température et redonne également la limite haute température ($c = 3k_B$). On obtient une expression de c en fonction de la température en dérivant E par rapport à T et en divisant par N ; c'est le graphe de cette fonction qui est représenté sur la figure 11.1 au début du chapitre. Notez cependant qu'avec les approximations faites, il n'y a aucune raison pour que (11.31) ou l'expression de c qu'on en déduit soient valides aux températures intermédiaires d'ordre T_D mais, après tout, la « vraie » courbe ne peut pas avoir une allure très différente puisqu'elle doit coïncider avec la figure 11.1 à la fois aux limites basse et haute températures.

Écrivons pour finir l'expression de la température de Debye T_D :

$$T_D = \frac{\hbar v k_D}{k_B} = \frac{\hbar v \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}}{k_B}, \quad (11.34)$$

où l'on rappelle que v est la vitesse du son dans le solide. Pour un réseau cubique, $(V/N)^{1/3}$ est la distance interatomique a . Prenons $a \approx 3 \cdot 10^{-10}$ m et $v \approx 3000$ m/s, on trouve $T_D \approx 300$ K, ce qui est cohérent avec les valeurs typiques de T_D données page 102.

11.4 Conclusion

Nous avons vu que le solide, constitué de N particules en interactions, pouvait être reformulé en un système de $3N - 3$ modes propres indépendants. L'étude des modes propres de basse énergie donne le comportement correct de la chaleur spécifique du solide à basse température.

Il est intéressant de remarquer la grande analogie formelle entre l'énergie (11.24) dans ce chapitre quand on avait intégré sur tout l'espace des phases et l'énergie du gaz de photons (10.25) dans le chapitre précédent : c'est quasiment la même expression. (le terme E_0 du solide n'apparaît pas dans

les photons, les photons ont deux polarisations \circlearrowleft et \circlearrowright alors que dans le solide il y a trois modes acoustiques, la vitesse du son v doit être changé en c , et c'est tout.)

Cette similitude s'explique très simplement : dans le gaz de photon, on avait dit qu'un mode quantique, caractérisé par \mathbf{p} et une polarisation, pouvait avoir 0, 1, 2, ... photons ayant chacun une énergie $\|\mathbf{p}\|c$, alors que dans le solide, on vient de voir qu'un mode propre (il y en a trois par vecteur \mathbf{k}) peut être traité comme un oscillateur harmonique de pulsation $\omega = \|\mathbf{k}\|v$ ayant 0, 1, 2, ... degrés d'excitation au dessus de fondamental, chaque degré d'excitation apportant une énergie $\hbar\|\mathbf{k}\|v$. C'est, formellement, la même chose si on définit l'impulsion d'un mode propre par (naturellement) $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

À cause de ces similitudes, on dit souvent que les excitations des modes propres du solide sont des **quasiparticules**. Ces quasiparticules sont des bosons (il peut y en avoir un nombre arbitraire par mode quantique) ont une impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ et sont sans interaction (c'est tout le point de la décomposition en mode propres). Ces quasiparticules associées aux ondes acoustiques ressemblent tellement aux photons qu'on les appelle des **phonons**. Il y a néanmoins deux différences importantes entre les phonons et les photons : la somme sur \mathbf{k} (ou sur \mathbf{p}) est limitée à la première zone de Brillouin pour les phonons mais n'a pas de limite pour les photons, et la relation de dispersion $\omega = v\|\mathbf{k}\|$ (ou $\epsilon = c\|\mathbf{p}\|$) n'est valable que pour $\|\mathbf{k}\|$ petit pour les phonons, alors qu'elle est valable pour tout \mathbf{p} pour les photons⁶.

6. Une autre différence semble être l'énergie du fondamental d'un oscillateur, $\hbar\omega/2$, absente chez les photons. Ce serait de toute façon une catastrophe de rajouter une énergie $\hbar\omega/2$ à tous les modes quantiques des photons, puisque ça ferait tout diverger (il y a une infinité de modes accessibles). Cependant, en gérant astucieusement les divergences qui apparaissent, rajouter une énergie $\hbar\omega/2$ aux modes quantiques des photons conduit à prédire une force étrange s'exerçant entre deux conducteurs très rapprochés. Cette force a été mesurée expérimentalement et s'appelle la force de Casimir.

Chapitre 12

Ensemble grand-canonique, statistiques quantiques

L'objectif de ce chapitre est d'introduire un dernier ensemble statistique permettant de prendre en compte de manière rigoureuse l'indiscernabilité des particules et de décrire le gaz parfait quantique.

Jusqu'ici, pour énumérer les micro-états d'un gaz parfait, nous avons *numéroté les particules* afin de factoriser la fonction de partition Z , puis nous avons divisé le résultat obtenu par $N!$ pour corriger le surcomptage et prendre en compte, *a posteriori* et de manière approximative, l'indiscernabilité des particules. Cette manière de faire, nous l'avons vu, n'est valide que si la distance typique entre les particules est grande devant la longueur d'onde thermique λ de de Broglie ou, de manière équivalente, si

$$n\lambda^3 \ll 1, \quad (12.1)$$

où $n = N/V$ est la densité particulaire. Si (12.1) n'est pas vérifiée, le gaz décrit est fortement quantique et nous avons besoin d'une nouvelle théorie.

Nous avons vu que la condition (12.1) était presque certainement réalisée, et qu'il fallait descendre à des températures extrêmement faibles pour qu'elle ne le fût pas. En fait, il est bien plus probable que l'approximation de gaz parfait ne devienne plus valable et que le gaz commence à ressentir les forces d'interaction bien avant que (12.1) commence à ne plus être vraie ! Cependant, en considérant des gaz faits de matière ordinaire très dilués à très basses températures, il est possible d'observer des comportements quantiques tout en ayant des interactions négligeables (gaz parfait). Ainsi, en 1995, Cornell et Wieman observent un effet purement quantique, la condensation de Bose-Einstein, dans un gaz dilué de rubidium à 100 nK (prix Nobel 2001 avec Ketterle). De manière moins anecdotique, nous allons traiter les électrons de conduction dans un métal comme un gaz parfait de fermions. La masse des électrons étant très faible, la longueur d'onde de de Broglie est grande. De plus, la densité des électrons dans le métal est très élevée et (12.1) n'est pas du tout vérifiée : le gaz d'électrons est fortement quantique, et la théorie canonique que nous avons développée ne s'applique pas.

Nous avons donc besoin de traiter de manière rigoureuse l'indiscernabilité des particules dans le gaz parfait. Nous avons en fait déjà résolu ce problème sur un cas particulier, le gaz de photons. En effet, nous avons vu que **si le nombre de particules est variable**, on pouvait **factoriser de manière exacte** la fonction de partition non pas sur les particules mais **sur les modes quantiques**. Cette remarque nous a conduit à écrire le taux d'occupation des photons, c'est-à-dire le nombre moyen de photons présents dans chaque état quantique, puis d'obtenir toutes les propriétés que l'on désirait. **Nous allons traiter les gaz quantiques constitués de particules massives de la même manière, en nous arrangeant pour que le nombre total de particules fluctue, ce qui nous permettra de factoriser le problème sur les modes quantiques.**

Il existe des systèmes très simples où le nombre de particules dans un gaz parfait fluctue ; par exemple, on peut considérer un liquide en équilibre avec sa vapeur, voir la figure 12.1.

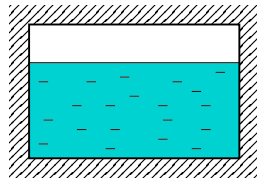


FIGURE 12.1 – Un système isolé constitué d’un liquide en équilibre avec sa vapeur

Même à l’équilibre thermodynamique, la vapeur échange de l’énergie et des particules avec le liquide ; le N et le E du gaz fluctuent. Ici, le liquide joue le rôle d’un thermostat : il peut donner ou prendre de l’énergie au gaz, mais on le suppose tellement gros (comparé au gaz) que ces échanges n’influencent que très peu sa température ; on voit donc que **le liquide va imposer sa température au gaz**. Le liquide joue aussi le rôle d’un réservoir de particules : il peut donner ou prendre des particules au gaz, mais il est tellement gros que ces échanges n’influencent que très peu son *potentiel chimique* ; on voit donc que **le liquide va imposer son potentiel chimique au gaz**. On vient ici de **généraliser la notion de thermostat** : le liquide dans l’exemple est à la fois un réservoir d’énergie et de particules. Comme en canonique, on va voir que **les détails du réservoir important peu ; il est suffisant de connaître la température T et le potentiel chimique μ du réservoir pour déterminer toutes les propriétés d’équilibre du gaz**.

On va donc pouvoir calculer le nombre moyen $\bar{N} = \bar{N}(T, V, \mu)$ de particules dans le gaz, l’énergie moyenne $\bar{E} = \bar{E}(T, V, \mu)$ dans le gaz, la pression $p = p(T, V, \mu)$, etc. On pourra aussi calculer *les écarts types caractérisant les fluctuations de N et de E* mais, comme dans tout système thermodynamique (suffisamment grand), ces fluctuations sont négligeables : on ne s’attend pas à ce qu’il y ait de folles fluctuations du nombre de particules dans le gaz de la figure 12.1.

Le potentiel chimique n’étant pas une quantité mesurable comme le volume ou la température, il n’est pas très agréable d’avoir les propriétés thermodynamiques en fonction de μ . Pour obtenir des résultats utilisables, il est nécessaire, à la fin du calcul, d’éliminer μ des équations : à partir de $N(T, V, \mu)$ (le nombre moyen de particules, qui se confond au nombre typique, au nombre mesuré, etc.), on peut théoriquement inverser et obtenir $\mu(T, V, N)$ et reporter dans $E(T, V, \mu)$ ou $p(T, V, \mu)$ pour obtenir $E(T, V, N)$ ou $p(T, V, N)$, les équations qui nous intéressent vraiment. On voit donc que **considérer un nombre variable de particules n’est qu’un intermédiaire de calcul qui nous permet de résoudre le problème de l’indiscernabilité ; à la fin, on obtient des résultats applicables à des gaz quantiques ayant un nombre fixé de particules**.

12.1 Loi de probabilité grand-canonique

On considère un système de volume fixé mis en contact avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ avec lequel il échange de l’énergie et des particules. En utilisant *le même raisonnement qu’en canonique*¹, on montre que la probabilité d’observer un micro-état σ est donnée par

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)} \quad (12.2)$$

où E_σ et N_σ sont respectivement l’énergie et le nombre de particules du système quand il est dans le micro-état σ . Le dénominateur, Ξ , ne dépend ni du micro-état σ , ni des détails du réservoir,

1. Avec les notations de (12.2), la probabilité que le système soit dans σ est proportionnelle au nombre de micro-états du réservoir ayant l’énergie $E_{\text{totale}} - E_\sigma$ et $N_{\text{total}} - N_\sigma$ particules, qui est $\exp[S_{\text{réservoir}}(E_{\text{totale}} - E_\sigma, N_{\text{total}} - N_\sigma, V)/k_B]$. Un développement au premier ordre en E_σ et N_σ donne le résultat.

mais seulement du système étudié, de la température et du potentiel chimique. Il est donné par normalisation de la probabilité : $\sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) = 1$, et donc

$$\boxed{\Xi(T, \mu, V) = \sum_{\sigma} e^{-\beta(E_{\sigma} - \mu N_{\sigma})}} \quad (12.3)$$

(La somme porte sur *tous* les micro-états σ , quels que soient le nombre de particules ou l'énergie.) Ce dénominateur Ξ s'appelle la **grande fonction de partition**. Comme en canonique, calculer Ξ permet d'obtenir toutes les propriétés thermodynamiques du système. En particulier, en dérivant par β et par μ , on obtient

$$\boxed{\bar{E} - \mu \bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}, \quad \beta \bar{N} = +\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}} \quad (12.4)$$

(La démonstration de ces propriétés est la même qu'en canonique et constitue un excellent exercice.) De même, les variances de E et de N s'obtiennent par des combinaisons linéaires des dérivées secondes de $\ln \Xi$. Pour un système grand, thermodynamique, on vérifie que les fluctuations de E et de N sont négligeables devant leurs valeurs moyennes, et l'on peut donc confondre valeur moyenne, valeur typique, valeur la plus probable, valeur observée : $E = \bar{E}$ et $N = \bar{N}$. Pour un système de petite taille, il faut bien sûr garder les valeurs moyennes.

Connaissant la probabilité (12.2) de chaque micro-état, on peut écrire la probabilité que le système ait N particules :

$$\text{Proba}(N) = \sum_{\substack{\text{micro-états } \sigma \\ \text{tels que } N_{\sigma} = N}} \text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{\Xi} \sum_{\substack{\text{micro-états } \sigma \\ \text{tels que } N_{\sigma} = N}} e^{-\beta(E_{\sigma} - \mu N_{\sigma})}. \quad (12.5)$$

Dans la dernière expression, on peut remplacer N_{σ} par N (puisqu'on ne somme que sur les micro-états tels que $N_{\sigma} = N$) et sortir la dépendance en N de la somme. On reconnaît alors la fonction de partition $Z(T, N, V)$:

$$\text{Proba}(N) = \frac{e^{\beta \mu N}}{\Xi} \sum_{\substack{\text{micro-états } \sigma \\ \text{tels que } N_{\sigma} = N}} e^{-\beta E_{\sigma}} = \frac{e^{\beta \mu N}}{\Xi} Z(T, N, V). \quad (12.6)$$

Prenons le logarithme :

$$\ln \Xi = \beta \mu N + \ln Z(T, N, V) - \ln \text{Proba}(N). \quad (12.7)$$

Cette expression est valable quel que soit N . On suppose que le système est grand et on applique (12.7) pour la valeur la plus probable, effectivement observée. Pour cette valeur, $\text{Proba}(\bar{N})$ est « proche² » de l'unité, $\beta \mu N$ et $\ln Z$ sont tous les deux grands devant $\ln \text{Proba}(\bar{N})$ et on néglige ce dernier terme. On multiplie alors par $-k_B T$ pour faire apparaître l'énergie libre $F = -k_B T \ln Z$ et on trouve :

$$\boxed{J = -k_B T \ln \Xi = F - \mu N} \quad (12.8)$$

(Attention, dans cette formule, on aurait dû écrire \bar{N} mais on confond, comme d'habitude, valeur moyenne, valeur typique, valeur observée, etc.) On appelle J le **grand potentiel thermodynamique**. C'est une quantité extensive, qui dépend de T , μ et V et qui vérifie

$$dJ = -S dT - p dV - N d\mu. \quad (12.9)$$

2. Un calcul précis, similaire à celui effectué en canonique, suggère que $\text{Proba}(\bar{N})$ est en fait d'ordre $1/\sqrt{V}$ où V est la taille du système. Le $\ln \text{Proba}(\bar{N})$ est donc bien négligeable devant les deux autres termes qui sont proportionnels à la taille du système.

En dérivant J par rapport à ses variables, on peut donc obtenir les différentes fonctions thermodynamiques :

$$S = - \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} \quad p = - \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{T, \mu} \quad N = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V}. \quad (12.10)$$

En particulier, on peut vérifier que l'expression donnant N est la même que dans (12.4).

En fait, les choses sont encore plus simples que ça : J est une fonction extensive qui dépend de V (extensif), de T (intensif) et de μ (intensif). J est donc nécessairement proportionnelle à V . Comme $\partial J / \partial V = -p$, on a

$$J = -pV \quad \text{ou} \quad \frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi. \quad (12.11)$$

(En d'autres termes, $E - TS - N\mu = -pV$, voir aussi les équations (3.18) et (3.20).)

|| **Exercice** : Montrez, comme en canonique, que l'égalité (7.25) est encore vraie.

12.2 Factorisation de la grande fonction de partition

Dans l'ensemble grand-canonique, le nombre de particules est variable. S'il n'y a pas d'interactions entre les particules (gaz parfait), on peut factoriser la grande fonction de partition Ξ sur les états quantiques accessibles à une particule, *exactement comme nous l'avons fait pour le gaz de photons*.

Comme pour le gaz de photons, on numérote les états quantiques accessibles à une particule et **on décrit un micro-état en donnant le nombre de particules présentes dans chaque état quantique θ** :

$$[\text{Un micro-état du système complet}] = \begin{cases} \text{État quantique 1 :} & \text{contient } n_1 \text{ particules} \\ \text{État quantique 2 :} & \text{contient } n_2 \text{ particules} \\ \text{État quantique 3 :} & \text{contient } n_3 \text{ particules} \\ \dots & \dots \end{cases} \quad (12.12)$$

Sommer sur tous les micro-états revient alors à sommer sur toutes les valeurs possibles de n_1 , et sur toutes les valeurs possibles de n_2 , etc. Le nombre de particules N_σ et l'énergie E_σ du micro-état sont simplement donnés par

$$N_\sigma = n_1 + n_2 + n_3 + \dots, \quad E_\sigma = n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + n_3 \epsilon_3 + \dots, \quad (12.13)$$

où ϵ_θ est l'énergie d'une particule dans l'état quantique θ .

En reportant (12.13) dans (12.3), on trouve, comme pour les photons, que la grande fonction de partition se factorise et que

$$\Xi = \prod_{\theta} \xi_{\theta}, \quad (12.14)$$

où ξ_{θ} , défini par

$$\xi_{\theta} = \sum_{n_{\theta}} e^{-\beta(\epsilon_{\theta} - \mu)n_{\theta}}, \quad (12.15)$$

est **la grande fonction de partition associée à l'état quantique θ** .

Dans l'équation (12.2) donnant la probabilité d'un micro-état, non seulement le dénominateur Ξ se factorise sur les états quantiques θ , mais aussi le numérateur. On en déduit que **les modes quantiques sont indépendants** et que la probabilité d'avoir n_{θ} particules dans le mode θ est donnée par

$$\text{Proba}(n_{\theta}) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\theta} - \mu)n_{\theta}}}{\xi_{\theta}}. \quad (12.16)$$

En particulier, on obtient le nombre moyen \bar{n}_θ de particules dans l'état quantique θ :

$$\bar{n}_\theta = k_B T \frac{\partial \ln \xi_\theta}{\partial \mu}. \quad (12.17)$$

L'énergie moyenne dans cet état quantique est alors $\epsilon_\theta \bar{n}_\theta$.

Connaissant les ξ_θ et les n_θ , on peut obtenir les propriétés thermodynamiques du système complet en sommant sur tous les états quantiques accessibles :

$$\boxed{N = \sum_{\theta} \bar{n}_\theta, \quad E = \sum_{\theta} \epsilon_\theta \bar{n}_\theta, \quad \frac{pV}{k_B T} = \sum_{\theta} \ln \xi_\theta} \quad (12.18)$$

(Pour la dernière relation, on a utilisé (12.11) et (12.14).)

12.3 Statistiques quantiques des gaz parfaits

Les composants élémentaires de la matière, électrons, protons et neutrons, sont des particules de spin 1/2 et donc des fermions. Une particule qui associe un nombre impair de particules élémentaires est également un fermion. Une particule qui en associe un nombre pair est un boson. Ainsi, l'atome ${}^3\text{He}$ (deux protons, un neutron, deux électrons) est un fermion, et son spin est 1/2. L'atome ${}^4\text{He}$ (deux protons, deux neutrons, deux électrons) est un boson, et son spin est nul. Les fermions, simples ou composites, obéissent au principe d'exclusion de Pauli :

Un état quantique donné contient au plus un fermion

Par contre, un état quantique donné peut contenir un nombre arbitraire de bosons.

Dans le calcul (12.15) donnant ξ_θ , les bornes de la somme sur n_θ dépendent de la nature (fermionique ou bosonique) des particules constituant le système :

— **si les particules sont fermioniques**, n_θ peut valoir 0 ou 1 et on trouve

$$\boxed{\xi_\theta^{\text{FD}} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)}, \quad \bar{n}_\theta^{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} + 1}} \quad (12.19)$$

C'est la statistique de **Fermi-Dirac**.

— **si les particules sont bosoniques**, n_θ peut prendre toutes les valeurs entre 0 et ∞ et

$$\boxed{\xi_\theta^{\text{BE}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)}}, \quad \bar{n}_\theta^{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} - 1}} \quad (12.20)$$

C'est la statistique de **Bose-Einstein**.

On peut rendre les écritures plus compactes de la façon suivante :

$$\ln \xi_\theta^{\text{FD/BE}} = \pm \ln \left(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \right), \quad \bar{n}_\theta^{\text{FD/BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \pm 1}. \quad (12.21)$$

Le signe du haut (+) correspond alors à la statistique de Fermi-Dirac, alors que le signe du bas (−) correspond à la statistique de Bose-Einstein.

On termine alors le calcul en reportant ces expressions dans (12.18), les sommes sur les θ étant remplacées par des intégrales sur les impulsions \mathbf{p} . Avant de faire ce travail, intéressons-nous à la limite classique, c'est-à-dire à la limite haute température.

12.4 Limite classique

Dans la limite classique, on ne fait pas la différence entre fermions et bosons : tous les gaz parfaits se comportent de la même manière. Ceci n'est possible que si le terme ± 1 dans l'expression (12.21) de \bar{n}_θ est négligeable devant l'autre, c'est-à-dire si

$$e^{-\beta\mu} \gg 1 \quad (\text{limite classique}). \quad (12.22)$$

En effet, comme $\epsilon_\theta \geq 0$, on a $e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \geq e^{-\beta\mu} \gg 1$ et (12.21) se simplifie en

$$\ln \xi_\theta \approx e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \approx \bar{n}_\theta \approx e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \quad (\text{limite classique}). \quad (12.23)$$

C'est la statistique classique, dite de Maxwell-Boltzmann. En reportant dans (12.18), on obtient

$$N \approx \frac{pV}{k_B T} \approx e^{\beta\mu} \sum_\theta e^{-\beta\epsilon_\theta}, \quad E \approx e^{\beta\mu} \sum_\theta \epsilon_\theta e^{-\beta\epsilon_\theta} \quad (\text{limite classique}). \quad (12.24)$$

On retrouve déjà la loi des gaz parfaits. De plus, la première somme dans (12.24) est une vieille connaissance : c'est la fonction de partition z à une particule (somme sur tous les états quantiques de l'exponentielle de $-\beta$ fois l'énergie d'une particule dans cet état quantique)!

$$\sum_\theta e^{-\beta\epsilon_\theta} = z = \frac{V}{\lambda^3}. \quad (12.25)$$

On retrouve donc la relation classique entre N et le potentiel chimique :

$$N \approx e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3} \quad \text{ou} \quad \mu = k_B T \ln(n\lambda^3) \quad \text{avec} \quad n = \frac{N}{V} \quad (\text{limite classique}). \quad (12.26)$$

En particulier, la condition (12.22) est équivalente à $n\lambda^3 \ll 1$, qui est bien la condition de validité que nous avons écrite en canonique pour traiter l'indiscernabilité des particules de manière approximative par le facteur $1/N!$ dans la fonction de partition.

Exercice : 1) Terminez le calcul et montrer la seconde égalité dans (12.24) redonne bien $E = \frac{3}{2} N k_B T$. On pourra écrire la somme sur θ comme une dérivée par rapport à β . 2) En écrivant (12.25), on n'a pas tenu compte de la dégénérescence due au spin. En supposant qu'il y a ϖ états quantiques par valeur autorisée du vecteur propre (une pour chaque état de spin), comment les équations ci-dessus sont-elles modifiées?

12.5 Équation d'état

Quand la température est tellement basse que $e^{\beta\mu}$ est d'ordre 1 ou plus grand, on ne peut plus prendre la limite classique comme on vient de le faire ; il faut alors utiliser l'expression (12.21) complète, avec les ± 1 . En reportant dans (12.18), il vient

$$N = \sum_\theta \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \pm 1}, \quad E = \sum_\theta \frac{\epsilon_\theta}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \pm 1}, \quad \frac{pV}{k_B T} = \sum_\theta \pm \ln \left(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \right) \quad (12.27)$$

où on a gardé la même convention que plus haut : \pm signifie $+$ pour les fermions, et $-$ pour les bosons. Sommer sur les états quantiques revient à sommer sur toutes les impulsions autorisées et, éventuellement, sur tous les états de spin possibles. On remplace, comme d'habitude, la somme discrète sur les \mathbf{p} autorisées par une intégrale en écrivant

$$\sum_\theta \Rightarrow \varpi \iiint \frac{V d^3\mathbf{p}}{h^3} \Rightarrow \varpi \int_0^\infty \frac{V 4\pi p^2 dp}{h^3}, \quad \text{avec} \quad \epsilon_\theta = \frac{p^2}{2m}. \quad (12.28)$$

Le passage de l'intégrale triple à l'intégrale simple se fait intégrant en sphérique. Notez qu'on a rajouté un préfacteur ϖ (c'est lettre grecque pi en cursif) qui compte la dégénérescence due au spin; ϖ vaut 1 pour un boson de spin 0, vaut 2 pour un fermion de spin 1/2, vaut 3 pour un boson de spin 1, etc. Pour chaque valeur autorisée \mathbf{p} de l'impulsion, il y a ϖ états quantiques possibles correspondant aux états de spin.

En substituant l'intégrale à la somme dans (12.27), on obtient finalement

$$N = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m}-\mu)} \pm 1}, \quad E = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp \times \frac{p^2}{2m}}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m}-\mu)} \pm 1}, \quad (12.29)$$

$$\frac{PV}{k_B T} = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^\infty (\pm) p^2 dp \ln \left[1 \pm e^{-\beta(\frac{p^2}{2m}-\mu)} \right].$$

(Exceptionnellement, on note la pression par P puisque la lettre p est déjà prise pour l'impulsion.)

Exercice : 1) On sait que le passage de la somme discrète à l'intégrale est amplement justifié pour un gaz constitué de molécules ou d'atomes. Montrez que c'est encore le cas pour un gaz parfait constitué d'électrons. 2) Montrez, en faisant une intégration par parties, que $E = (3/2)PV$. 3) En faisant le changement de variables $\beta p^2/(2m) = x^2$, montrez que $(N/V)\lambda^3$ et $(E/V)\lambda^3/(k_B T)$ sont des fonctions de $\exp(\beta\mu)$.

Pour obtenir les équations usuelles de la thermodynamique, il faut exprimer $\mu(N, T, V)$ en inversant la première équation, puis remplacer μ dans les deuxième et troisième expressions par cette fonction. On peut faire ce travail numériquement, avec le résultat donné sur la figure 12.2.

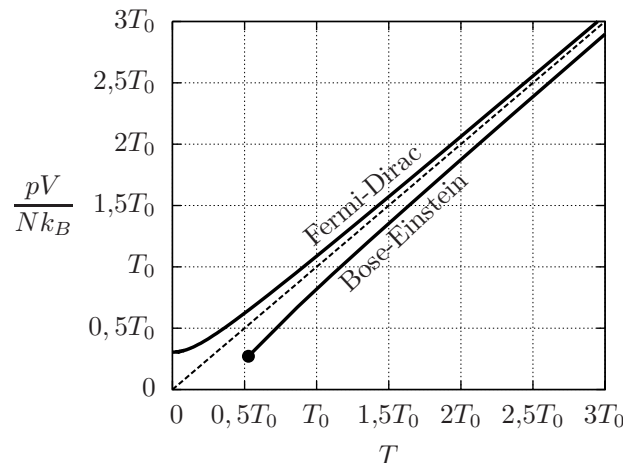


FIGURE 12.2 – $pV/(Nk_B)$ en fonction de T , obtenu à l'aide des équations (12.29) pour un gaz de fermions de spin 1/2 ($\varpi = 2$) et un gaz de bosons de spin 0 ($\varpi = 1$). La température T_0 est celle pour laquelle on a $n\lambda^3 = 1$, où $n = N/V$.

Pour $T \gg T_0$, on retrouve le résultat classique $pV/(Nk_B) = T$. Par contre, pour T d'ordre T_0 ou plus petit, on ressent les effets quantiques. En particulier, le gaz de fermions a une pression qui tend, de manière surprenante, vers une constante strictement positive à température nulle. Pour les bosons, les équations (12.29) ne fournissent pas de solution en dessous d'une certaine température marquée par un point sur la figure ! Ce point correspond à $\mu = 0$ et on se convainc en effet facilement que pour $\mu > 0$ les intégrales divergent. Cela signifie qu'il y a un problème avec les équations (12.29) pour les bosons, au moins en dessous de cette température critique.

Les gaz de fermions et de bosons sont étudiés en détail dans les deux chapitres suivants.

Chapitre 13

Le gaz parfait de fermions

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le gaz parfait de fermions avait, à température nulle, une pression non nulle (et donc une énergie non nulle puisque $E = (3/2)pV$, voir l'exercice de la page précédente). Nous allons expliquer ici d'où vient cette propriété étonnante. Le gaz parfait de fermions à basse température présente un grand intérêt car ce modèle décrit de manière très satisfaisante **la physique des électrons de conduction dans un métal**¹, ainsi que d'autres situations plus exotiques comme les étoiles à neutron ou l'hélium-3 liquide.

13.1 Le taux d'occupation d'un état quantique

On a vu, équation (12.19), que le taux moyen d'occupation d'un état quantique θ dans la statistique de Fermi-Dirac était donné par

$$\bar{n}_\theta^{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} + 1}, \quad (13.1)$$

où ϵ_θ est l'énergie d'un fermion dans ce mode. On voit immédiatement que

$$0 \leq \bar{n}_\theta^{\text{FD}} \leq 1, \quad (13.2)$$

ce qui est heureux puisqu'il ne peut y avoir que zéro ou un fermion dans un état quantique donné.

L'allure du taux d'occupation est représenté sur la figure 13.1. Pour $\epsilon_\theta = \mu$, le taux d'occupation moyen vaut $1/2$. Il est caractérisé par deux échelles d'énergie, μ et $k_B T$; pour $\epsilon_\theta > \mu$, le taux d'occupation tend exponentiellement vers zéro et est presque nul dès que ϵ_θ vaut μ plus quelques $k_B T$. Pour $\epsilon_\theta < \mu$, le taux d'occupation tend exponentiellement vers un et est presque égal à un dès que ϵ_θ vaut μ moins quelques $k_B T$.

Le taux d'occupation passe donc de un à zéro en quelques $k_B T$. Dans la limite basse température, définie par $k_B T \ll \mu$, le taux d'occupation ressemble à une marche d'escalier et, pour $T = 0$, on obtient

$$\bar{n}_\theta^{\text{FD}} = \begin{cases} 1 & \text{pour } \epsilon_\theta < \mu, \\ 0 & \text{pour } \epsilon_\theta > \mu. \end{cases} \quad (13.3)$$

(Voir le graphe de droite sur la figure 13.1. Analytiquement, $\beta = +\infty$ et $e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)}$ vaut $+\infty$ si $\epsilon_\theta > \mu$ et 0 si $\epsilon_\theta < \mu$.) L'expression (13.3), particulièrement simple, permet de tout calculer à $T = 0$.

1. De manière peut-être surprenante, il est valide de considérer au premier ordre que les électrons n'interagissent ni entre eux, ni avec les atomes du réseau. En fait, toutes les interactions électromagnétiques sont écrantées.

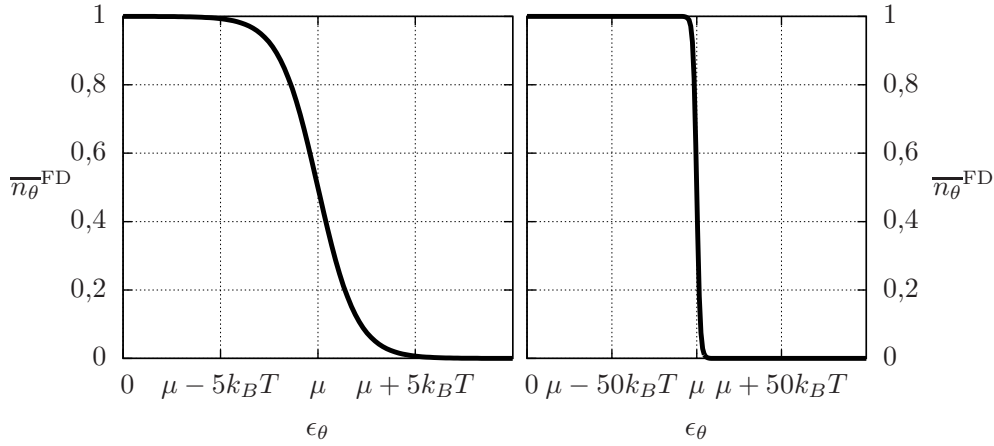


FIGURE 13.1 – Taux d’occupation d’un état quantique en fonction de son énergie. La figure de gauche est pour $\mu = 10k_B T$, alors que la figure de droite est pour $\mu = 100k_B T$.

13.2 Le gaz parfait de fermions à température nulle

Reprenons l’expression (12.18) de N , et passons de la somme à l’intégrale :

$$N = \sum_{\theta} \bar{n}_{\theta}^{\text{FD}} = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 dp \bar{n}_{\theta}^{\text{FD}}. \quad (13.4)$$

Dans cette intégrale, à température nulle, $\bar{n}_{\theta}^{\text{FD}}$ vaut 0 dès que p est trop grand. Plus précisément :

$$\bar{n}_{\theta}^{\text{FD}} = \begin{cases} 1 & \text{pour } p < p_F, \\ 0 & \text{pour } p > p_F, \end{cases} \quad \text{avec } \frac{p_F^2}{2m} = \mu. \quad (13.5)$$

On a alors

$$N = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \varpi \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3. \quad (13.6)$$

Avant de passer à l’énergie, attardons-nous sur la signification de (13.6).

À $T = 0$, le système cherche à minimiser son énergie, sachant qu’on ne peut mettre qu’une particule par état quantique. L’énergie minimale d’un état quantique est atteinte pour $\mathbf{p} = \mathbf{0}$, mais on ne peut avoir que ϖ particules ayant cette impulsion (une pour chacune des ϖ valeurs possibles du spin. Rappelons que $\varpi = 2$ pour des électrons). Après avoir rempli tous les états avec $\mathbf{p} = \mathbf{0}$, le système est contraint de mettre des particules dans des états plus énergétiques. Seront remplis en priorité les états de plus basse énergie où il y a encore de la place, puis des états encore un peu plus énergétiques, etc., jusqu’à ce que toutes les particules soient casées. **On voit donc que, même à température nulle, les particules d’un gaz de fermions ont une impulsion et une énergie non nulles.** Ceci explique, en particulier, que la pression ne s’annule pas à température nulle.

La manière la plus efficace (celle de plus basse énergie) de ranger les N fermions du système est de remplir tous les états quantiques dont l’impulsion a une norme inférieure à un certain p_F , et de laisser vide tous les autres états quantiques. Dans l’espace des impulsions sont donc occupés les états contenus dans la sphère de rayon p_F , c’est la **sphère de Fermi**. Le volume de cette sphère est $(4/3)\pi p_F^3$, le nombre de vecteurs d’onde autorisés dans cette sphère est V/h^3 fois ce volume, et pour chaque vecteur d’onde autorisé il y a ϖ états quantiques. Le nombre total d’états quantiques dans la sphère de Fermi doit être égal au nombre de fermions, et donc

$$\frac{4}{3}\pi p_F^3 \times \frac{V}{h^3} \times \varpi = N, \quad (13.7)$$

ce qui est la même chose que (13.6).

On est donc amené à définir plusieurs quantités :

- **L'impulsion de Fermi** p_F , qui est le rayon de la sphère de Fermi et donc la norme maximale de l'impulsion d'un fermion quand le système est à température nulle. À partir de (13.7), on trouve

$$p_F = \left[\frac{3h^3}{4\pi\varpi} \frac{N}{V} \right]^{1/3}. \quad (13.8)$$

- **L'énergie de Fermi** ϵ_F , qui est l'énergie maximale d'un fermion quand le système est à température nulle. On a

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left[\frac{3h^3}{4\pi\varpi} \frac{N}{V} \right]^{2/3}. \quad (13.9)$$

- **La température de Fermi**, qui est la température caractéristique reliée à l'énergie de Fermi :

$$k_B T_F = \epsilon_F. \quad (13.10)$$

Les quantités p_F , ϵ_F et T_F ont une signification physique directe quand le système est à température nulle, mais on les définit à toute température par les relations (13.8), (13.9) et (13.10). (Autrement dit, on définit ϵ_F comme l'énergie maximale qu'aurait un fermion dans le système si la température était nulle.)

Quand le système est vraiment à température nulle, alors, en comparant (13.5) et (13.9),

$$\mu = \epsilon_F \quad (\text{à température nulle}). \quad (13.11)$$

La température de Fermi définit l'échelle de température sur laquelle les effets de la statistique quantique se manifestent. En effet, considérons un système avec $\mu \gg k_B T$. Tous les états quantiques avec $\epsilon_\theta < \mu - 5k_B T$ sont à peu près remplis (voir la figure 13.1), tous les états quantiques avec $\epsilon_\theta > \mu + 5k_B T$ sont à peu près vides, et les états quantiques pour les énergies intermédiaires sont partiellement remplis. *Mais ces états d'énergies intermédiaires sont minoritaires, puisqu'il correspondent à une « couche » d'épaisseur $10 k_B T$, toute petite comparée à μ .* Le système ressemble donc énormément au système à température nulle, avec quelques fluctuations juste à la surface de la sphère de Fermi. En particulier, on doit avoir $\mu \approx \epsilon_F = k_B T_F$, et la condition $k_B T \ll \mu$ revient à $T \ll T_F$.

On retiendra donc que si $T \ll T_F$, on peut considérer en première approximation que le système est à température nulle

Il est temps de calculer un ordre de grandeur pour le système physique qui nous intéresse, à savoir les électrons de conduction dans un métal. L'ordre de grandeur du nombre d'électrons dans un métal est de 10^{29} électrons par mètre cube. (Typiquement, il y a un électron de conduction par atome, quelques angströms entre deux atomes et donc un peu moins de 10^{30} atomes par mètre cube.) En reportant $N/V = 10^{29} \text{ m}^{-3}$ et $\varpi = 2$ dans l'équation (13.8), on trouve $p_F \approx 1,4 \cdot 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$. Avec $m \approx 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ dans (13.9), on obtient $\epsilon_F \approx 1,25 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ et, enfin, on arrive avec (13.10) à $T_F \approx 9 \cdot 10^4 \text{ K}$.

À toute température où le métal est solide, on a bien, et largement, $T \ll T_F$. **C'est donc une très bonne approximation de supposer $T = 0$ pour le gaz d'électrons dans le métal.**

Écrivons maintenant l'énergie du gaz de fermions à température nulle. On a

$$E = \frac{\varpi V}{h^3} \int_0^{p_F} 4\pi p^2 dp \frac{p^2}{2m}. \quad (13.12)$$

On peut comprendre (13.12) en écrivant que E est la somme sur tous les états quantiques de $\epsilon_{\theta} \bar{n}_{\theta}^{\text{FD}}$, avec les taux d'occupations donnés par (13.3). On peut aussi lire directement l'équation : il y a $V/h^3 \times 4\pi p^2 dp$ vecteurs impulsion autorisés dont la norme est entre p et $p + dp$, et donc ϖ fois ce nombre d'états quantiques. Chacun de ces états quantiques a une énergie $p^2/(2m)$, et ils sont tous pleins si $p < p_F$ et tous vides sinon.

L'intégrale de p^4 est $p_F^5/5$, et donc

$$E = \frac{\varpi V}{h^3} \frac{4}{5} \pi p_F^3 \times \frac{p_F^2}{2m}. \quad (13.13)$$

Le deuxième terme est $\epsilon_F = k_B T_F$, et le premier terme est $3/5$ fois N , voir l'équation (13.6). On a donc, à température nulle,

$$E = \frac{3}{5} N k_B T_F. \quad (13.14)$$

Comme expliqué plus haut, **le principe d'exclusion de Pauli fait que le gaz de fermions a une énergie cinétique non nulle même à température nulle**. Pour les électrons dans un métal, on sait que $T_F \gg T$ et l'expression (13.14) donne une énergie bien plus élevée que le classique $E = (3/2) N k_B T$. On voit donc qu'on ne peut plus définir la température par l'énergie cinétique des particules, comme dans l'équation (1.3)!

La pression peut s'obtenir par la relation $E = (3/2) pV$, voir l'exercice du chapitre précédent.

13.3 Corrections à température non nulle

On vient de voir que l'énergie du système de fermions était importante, même à température nulle. Ça ne veut néanmoins pas dire que la chaleur spécifique est elle aussi importante!

Considérons une température non nulle, mais toujours telle que $T \ll T_F$. L'énergie d'excitation thermique disponible par particule est, comme d'habitude, d'ordre $k_B T$, mais *très peu de fermions peuvent en profiter!* En effet, les particules occupant un niveau de faible énergie, loin du niveau de Fermi ϵ_F , ne peuvent pas être thermiquement excités puisqu'il n'y a aucun état quantique libre ayant une énergie accessible avec l'apport thermique d'ordre $k_B T$. **Seuls les fermions proches du niveau de Fermi peuvent être excités et participent aux propriétés thermiques du matériau.**

Faisons un calcul d'ordre de grandeur. Seuls les fermions dont l'énergie est comprise entre $\epsilon_F - \alpha k_B T$ (avec α d'ordre 1) et ϵ_F peuvent profiter des excitations thermiques et être excités; cela correspond aux fermions très proches du niveau de Fermi, et on se convainc facilement² que cela correspond à une fraction de l'ordre de T/T_F du nombre total de particules. Chacun de ces fermions reçoit alors une énergie d'excitation d'ordre $k_B T$, et la nouvelle énergie du système ressemble alors à

$$E(T) = E(0) + AN \frac{T}{T_F} k_B T + \dots, \quad (13.15)$$

où $E(0)$ est l'énergie à température nulle donnée par (13.14), A est un nombre d'ordre 1 et les points de suspensions sont là pour rappeler l'existence de termes correctifs d'ordre supérieur.

On en déduit, en dérivant, la capacité calorifique

$$C = 2AN k_B \frac{T}{T_F} + \dots, \quad (13.16)$$

qui tend gentiment vers zéro à température nulle.

². On peut faire le calcul si on veut, mais c'est un nombre sans dimension qui est clairement proportionnel à T . La seule échelle de température à mettre au dénominateur est alors T_F .

En travaillant un peu à partir des équations (12.29), on peut faire le développement limité exact de toutes les quantités thermodynamiques (c'est le développement de Sommerfeld), et on trouve, « *after some algebra* »,

$$C = Nk_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + \dots \quad (13.17)$$

On peut comparer cette chaleur spécifique en T/T_F à la chaleur spécifique due aux vibrations du réseau cristallin dans un métal. À haute température³, pour $T \gg T_D$, on a

$$c_{\text{électrons}} \approx k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}, \quad c_{\text{vibrations}} \approx 3k_B. \quad (13.18)$$

Théoriquement, ces deux contributions commencent à être comparables pour T d'ordre T_F , mais à cette température, le solide est depuis longtemps fondu et notre théorie des vibrations du cristal devient complètement fautive ! Aux températures comparables ou grandes devant T_D pour lesquelles le système est solide, on a bien $c_{\text{électrons}} \ll c_{\text{vibrations}}$.

À basse température, pour $T \ll T_D$, on a, voir équation (11.33),

$$c_{\text{électrons}} \approx k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F}, \quad c_{\text{vibrations}} \approx k_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (13.19)$$

Ces deux contributions sont égales si

$$T \approx T_D \sqrt{\frac{5}{24\pi^2} \frac{T_D}{T_F}}. \quad (13.20)$$

Ce nombre est très petit devant T_D , puisque $T_D \ll T_F$. Pour des valeurs typiques $T_D = 250$ K et $T_F = 10^5$ K, on trouve que la température pour laquelle $c_{\text{électrons}} = c_{\text{vibrations}}$ est de l'ordre de 2 K. **Il faut donc descendre à des températures très basses, de l'ordre du kelvin, pour que la chaleur spécifique des électrons de conduction du métal ne soit pas négligeable devant la chaleur spécifique due aux vibrations.**

13.4 Conclusion

Les électrons de conduction dans un solide peuvent être vus par un gaz parfait de fermions à température quasi-nulle. Ce problème se traite facilement en considérant la **sphère de Fermi** et donne des résultats satisfaisants. Ce modèle fonctionne parce que la charge des électrons est très bien écrantée par le réseau cristallin, ce qui permet de négliger les interactions entre particules. Cependant, on peut aller plus loin et supposer que le gaz d'électrons évolue dans un potentiel non nul, attractif là où sont les atomes du réseau (ils sont chargés positivement) et donc périodique. Cette étude conduit à deux résultats :

- Tout d'abord, le modèle que nous avons développé dans ce chapitre est essentiellement correct au premier ordre, mais il faut peut-être, pour obtenir un bon accord numérique, changer de quelques dizaines de pourcent la masse de l'électron dans les formules finales.
- Le second résultat est important : il existe des bandes de conduction, c'est-à-dire des niveaux d'énergie où peuvent se trouver les électrons, et des bandes interdites, c'est à dire des valeurs de l'énergie où il ne peut y avoir aucun électron. Comprendre ces bandes autorisées et interdites permet d'expliquer pourquoi certains matériaux sont isolants, conducteurs, ou semi-conducteurs.

Mais, avant de vous lancer dans les calculs compliqués qui mènent aux résultats que l'on vient d'énoncer, assurez-vous d'avoir bien compris la sphère de Fermi...

3. Haute température pour le cristal. Les électrons sont *toujours* dans la limite basse température.

Chapitre 14

Le gaz parfait de bosons massifs

14.1 Signe du potentiel chimique

Pour un gaz parfait à haute température et faible densité, tel que $n\lambda^3 \ll 1$, on n'a pas besoin de distinguer entre bosons et fermions : ils suivent la même statistique et on sait en particulier que le potentiel chimique $\mu = k_B T \ln(n\lambda^3)$ est négatif.

Si on diminue la température (ou qu'on augmente la densité), le potentiel chimique augmente. À une certaine température, très basse, le potentiel chimique atteint zéro. Pour les fermions, cela ne pose aucun problème : on peut encore baisser la température, le potentiel chimique continue à augmenter (et devient donc positif), et on a vu dans le chapitre précédent qu'il atteint pour $T \rightarrow 0$ une certaine valeur limite $\mu(T = 0) = \mu_F = k_B T_F$. Pour les bosons, cependant, **le potentiel chimique ne peut pas devenir positif**. En effet, considérons le taux d'occupation (12.20) d'un état quantique dans la statistique de Bose-Einstein :

$$\bar{n}_\theta^{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} - 1}. \quad (14.1)$$

Cette équation n'a un sens que si $\epsilon_\theta > \mu$. En effet, pour $\epsilon_\theta = \mu$ on trouve $\bar{n}_\theta^{\text{BE}} = \infty$ et pour $\epsilon_\theta < \mu$ on trouve un taux d'occupation négatif¹, ce qui est manifestement impossible !

Le potentiel chimique doit donc être inférieur à l'énergie de n'importe quel mode, et donc négatif, puisque le fondamental a une énergie nulle. Que se passe-t-il, alors, quand le potentiel chimique atteint zéro ? Que se passe-t-il si on continue de diminuer la température ?

Pour répondre à ces questions, considérons à nouveau l'expression (12.29) du nombre total de particules dans le système dans le cas bosonique :

$$N = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} - 1}. \quad (14.2)$$

Il est utile de sortir les paramètres physiques de l'intégrale ; on fait donc le changement de variable

$$x^2 = \beta \frac{p^2}{2m}, \quad \text{ce qui revient à} \quad p = x\sqrt{2mk_B T} = x \frac{h}{\lambda\sqrt{\pi}}, \quad (14.3)$$

où λ est, bien sûr, la longueur d'onde de de Broglie. Dans (14.2), le terme $p^2 dp$ fait sortir un facteur $1/\lambda^3$, qu'on déplace avec V dans le membre de gauche, et on trouve au final

$$n\lambda^3 = \varpi \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2 - \beta\mu} - 1}. \quad (14.4)$$

1. En fait, la somme géométrique (12.15) qui définit ξ_θ^{BE} diverge parce que sa raison est supérieure à 1, et on n'a plus le droit d'écrire (14.1).

Comme on l'a déjà discuté, pour $\exp(-\beta\mu) \gg 1$ (c'est-à-dire μ très négatif), on néglige le -1 et on retrouve la limite classique, $n\lambda^3 = \varpi \exp(\beta\mu)$. (On ne l'avait pas encore écrit avec le ϖ ; si on veut simplifier la discussion, on peut prendre $\varpi = 1$.) De manière générale, la quantité $n\lambda^3$ est une fonction de $\exp(\beta\mu)$; cette fonction est représentée sur la figure 14.1.

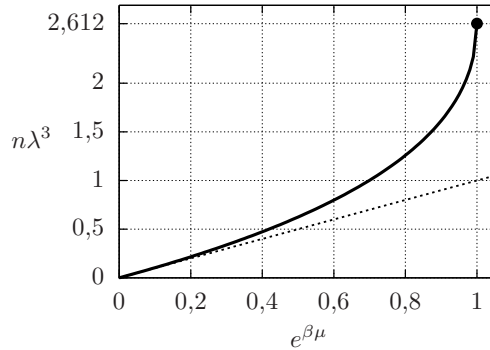


FIGURE 14.1 – $n\lambda^3$ en fonction de $\exp(\beta\mu)$ pour μ variant de $-\infty$ à 0 (on a pris $\varpi = 1$). La ligne en pointillés représente la limite classique, $n\lambda^3 = \exp(\beta\mu)$, qui est valide pour μ très négatif. La courbe s'arrête en $\mu = 0$ à l'endroit marqué d'un point, et en ce point on a $n\lambda^3 \approx 2,612$. La fonction n'est pas définie pour $\mu > 0$.

La fonction (14.4) diverge en $\mu > 0$, mais elle a une valeur bien définie en $\mu = 0$:

$$[\text{valeur de } n\lambda^3 \text{ quand } \mu = 0] = \varpi \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} = \varpi \times 2,612\dots \quad (14.5)$$

En supposant que la densité de particules n est fixée, on voit donc que le potentiel chimique s'annule à une certaine **température critique** T_{BE} , telle que

$$n\lambda_{\text{BE}}^3 = \varpi \times 2,612\dots, \quad (14.6)$$

où $\lambda_{\text{BE}} = h/\sqrt{2\pi mk_B T_{\text{BE}}}$ est la longueur d'onde de de Broglie à la température T_{BE} .

On voit donc que

- si $T > T_{\text{BE}}$, (ou $n\lambda^3 < \varpi \times 2,612\dots$), tout va bien, il existe une valeur de μ (négative, bien sûr) qui décrit le système et qui est donnée par l'équation (14.4).
- si $T = T_{\text{BE}}$, (ou $n\lambda^3 = \varpi \times 2,612\dots$), tout va bien encore, mais de justesse. Le potentiel chimique est nul.
- si $T < T_{\text{BE}}$, (ou $n\lambda^3 > \varpi \times 2,612\dots$), on a un problème : **il n'existe aucune valeur de μ solution de l'équation (14.4)**.

Le passage par la température T_{BE} marque la **transition de phase de Bose-Einstein**, point où un phénomène nouveau et spectaculaire se produit.

14.2 Physique du gaz de bosons en dessous de la transition de Bose-Einstein

Que se passe-t-il quand la température descend en dessous de T_{BE} ? La formule (14.4) n'est clairement plus valable, mais pourquoi ? On a un premier indice à cette question en examinant plus en détail la situation à $T = T_{\text{BE}}$, c'est-à-dire à $\mu = 0$. La formule (14.4) donne une valeur finie de N , voir (14.5), mais si on regarde le taux d'occupation (14.1), on voit que le fondamental, pour lequel $\epsilon_\theta = 0$, a un taux d'occupation infini à $\mu = 0$.

Donc, d'une part (14.4) donne un N total fini, d'autre part (14.1) donne un nombre de bosons infini dans le fondamental. Ces deux équations ne peuvent pas être correctes en même temps, et c'est clairement (14.4) qui ne l'est pas : **en écrivant (14.4), on est passé d'une somme discrète sur les états quantiques à une intégrale, et on a perdu dans ce passage une description précise du nombre de bosons dans le fondamental.**

Pour $T \leq T_{\text{BE}}$, on s'attend donc à avoir un nombre grand² de bosons dans le fondamental. Ils forment ce qu'on appelle le **condensat de Bose-Einstein**. On écrit donc

$$N = N_{\text{condensat}} + N_{\text{excitations}}, \quad (14.7)$$

où $N_{\text{condensat}}$ est le nombre de bosons dans le condensat (dans le fondamental) et $N_{\text{excitations}}$ le nombre de bosons thermiquement excités. Ce nombre $N_{\text{excitations}}$ de bosons excités reste bien décrit par le gaz de bosons à potentiel chimique nul, c'est-à-dire par (14.5) :

$$\frac{N_{\text{excitations}}}{V} \lambda^3 = \varpi \times 2,612 \dots = \frac{N}{V} \lambda_{\text{BE}}^3. \quad (14.8)$$

(Voir (14.6) pour la seconde égalité.) Comme λ varie en $T^{-1/2}$, on obtient

$$N_{\text{excitations}} = N \left(\frac{T}{T_{\text{BE}}} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (14.9)$$

et le nombre de particules dans le condensat est donc

$$N_{\text{condensat}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\text{BE}}} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (14.10)$$

Ceci est un résultat tout à fait exceptionnel! À la limite thermodynamique, pour $T < T_{\text{BE}}$, l'occupation de l'état fondamental devient extensif, macroscopique, proportionnel à N ; un certain pourcentage de toutes les particules du système partagent le même état quantique!

Ayant compris la répartition des particules entre l'état fondamental (*i.e.* le condensat) et les états excités, équations (14.9) et (14.10), il est facile de calculer la thermodynamique du système. Les contributions à l'énergie totale du système se trouvent entièrement et uniquement dans les excitations, puisque les particules dans le condensat ont une énergie nulle. En reprenant (12.29) pour $\mu = 0$, on a

$$E = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp \times \frac{p^2}{2m}}{e^{\beta \frac{p^2}{2m}} - 1}, \quad (14.11)$$

En faisant le même changement de variable (14.3) que plus haut, on obtient

$$E = k_B T \frac{V}{\lambda^3} \varpi \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} = k_B T \frac{V}{\lambda^3} \varpi 2,012 \dots \quad (14.12)$$

Enfin, en utilisant $V = N \lambda_{\text{BE}}^3 / [\varpi 2,612 \dots]$, voir (14.6), on trouve

$$E = N k_B T \left(\frac{T}{T_{\text{BE}}} \right)^{\frac{3}{2}} 0,770 \dots, \quad (14.13)$$

puisque $\lambda_{\text{BE}}/\lambda = (T/T_{\text{BE}})^{1/2}$. L'énergie varie en dessous de la température de Bose-Einstein comme $T^{5/2}$, et la chaleur spécifique comme $T^{3/2}$. On obtient la pression en revenant à la définition cinétique fondamentale, $pV = (2/3)E$. Partant de l'expression (14.12) de E , on trouve

$$p = \frac{k_B T}{\lambda^3} \varpi 1,341 \dots \quad (14.14)$$

2. Grand, mais pas infini. Peut-être faut-il imaginer que μ n'est pas tout-à-fait nul, mais *très* légèrement négatif.

En dessous de la transition de phase, la pression ne dépend que de la température, et non de la densité de particules ! Ceci est caractéristique d'une transition de phase : le système, qui était bivariant pour $T > T_{BE}$ (pas de condensat) devient monovariant en dessous de T_{BE} où on a une coexistence entre deux phases, le condensat et le gaz de bosons excités.

Ayant maintenant décrit la physique du système en dessous de la transition de phase, on peut enfin compléter la figure 12.2, voir la figure 14.2.

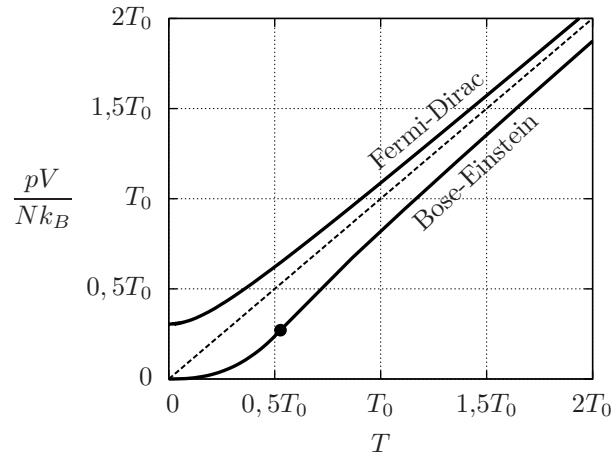


FIGURE 14.2 – $pV/(Nk_B)$ en fonction de T pour un gaz de fermions de spin $1/2$ ($\varpi = 2$) et un gaz de bosons de spin 0 ($\varpi = 1$). La température T_0 est celle pour laquelle on a $n\lambda^3 = 1$, où $n = N/V$. La température de transition T_{BE} est à $T_0 \times 0,527\dots$ (exercice).

14.3 Conclusion

La condensation de Bose-Einstein est un phénomène purement quantique, où une quantité macroscopique de particules se retrouve dans le même état quantique. Ce phénomène est l'un des points de départ pour comprendre la superfluidité et la supersolidité, avec tous les phénomènes spectaculaires qui leur sont associés.