

MASTER DE PHYSIQUE 1^{re} ANNÉE
Voie Physique Fondamentale et Magistère de Physique

UNIVERSITÉ PARIS SACLAY
ORSAY

PHYSIQUE STATISTIQUE

une introduction

G. ABRAMOVICI

septembre 2021

Table des matières

A	Probabilités	5
1	Probabilité statistique	5
2	Propriétés des probabilités	9
B	Principes généraux de la physique statistique	15
1	Hypothèse ergodique	15
2	Micro-états et macro-états	19
3	Équilibre thermodynamique	22
C	Ensemble microcanonique	27
1	Généralités	27
2	Calcul de l'entropie d'un gaz parfait	30
3	Lois thermodynamiques	35
4	Fluctuations	39
D	Ensemble canonique	41
1	Généralités	41
2	Calcul de l'entropie d'un gaz parfait	46
3	Lois thermodynamiques	49
4	Fluctuations	51
E	Ensemble grand-canonique	57
1	Généralités	57
2	Calcul de l'entropie d'un gaz parfait	62
3	Lois thermodynamiques	62
4	Fluctuations	65
F	Ensemble isobare	67
1	Généralités	67
2	Calcul de l'entropie d'un gaz parfait	70
3	Lois thermodynamiques	71
4	Fluctuations	73
G	Ensemble isobare-isotherme	75
1	Généralités	75
2	Calcul de l'entropie d'un gaz parfait	79
3	Lois thermodynamiques	80
4	Fluctuations	82

H	Formule de Gibbs-Duhem	83
1	Limitation des ensembles d'équilibre thermodynamique	83
2	Relation de Gibbs	84
3	Applications de la relation de Gibbs	85
I	Statistique semi-quantique	89
1	Introduction	89
2	Description quantique d'un système simple	90
3	Grandeurs statistiques	93
4	Transitions de phases	104
	Annexes	113
1	Transformation de Legendre	113
2	Oscillateur harmonique à 1 dimension & à 1 particule	114

A Probabilités

1 Probabilité statistique

a Ensemble de configurations

Soit un ensemble de configurations \mathcal{C}_i , définies dans l'espace $\{\mathcal{C}_i, i \in \mathcal{J}\}$, se distinguant les unes des autres par un certain nombre de paramètres $\{a, b, c, \dots, z\}$. On peut donc noter ces configurations $\mathcal{C}_i = \mathcal{C}(a_i, b_i, \dots, z_i)$. Ces paramètres sont liés aux *variables aléatoires* et, dans ce cours, on les y identifiera.

Par définition, deux configurations \mathcal{C}_i et \mathcal{C}_j sont distinctes si et si seulement il existe au moins un paramètre, mettons a pour fixer les idées, qui diffère selon ces deux configurations, autrement dit $a_i \neq a_j$.

Sinon, on a $\mathcal{C}_i = \mathcal{C}_j$ et on impose alors $i = j$; cela signifie qu'il existe une paramétrisation univoque de l'espace des configurations. L'indice i peut prendre un nombre fini de valeurs ($\mathcal{J} = \{1, \dots, M\}$), dénombrable ($\mathcal{J} = \mathbb{N}^*$) ou continu ($\mathcal{J} = \mathbb{R}$). Par contre, le nombre de paramètres, pour autant qu'on utilise la théorie des probabilités en physique, doit être au plus dénombrable, sinon fini.

b Incertitudes sur les valeurs des paramètres

Quand un paramètre prend des valeurs discrètes (par exemple, $a = 0$ ou 1), leur détermination ne pose aucun problème. Par contre, quand un paramètre prend ses valeurs dans un espace continu (typiquement $a \in \mathbb{R}$), la question de leur incertitude se pose. La théorie des probabilités peut en effet conduire à des résultats paradoxaux, quand on ne prend pas en compte ces incertitudes.

Introduisons l'incertitude δa associée au paramètre a : la valeur de a est connue à $\pm \delta a/2$ près. Deux configurations pourront être distinguées selon les valeurs de $a/\delta a$, paramètre discret qui se substitue au paramètre initial a .

Soit un résultat issu de calculs de probabilité, qu'on notera \mathcal{R} . Il dépend des incertitudes choisies, aussi peut-on le noter $\mathcal{R}(\delta a, \delta b, \dots, \delta z)$. Intéressons-nous seulement à la dépendance en δa ; si $\mathcal{R}(\delta a)$ a une limite quand $\delta a \rightarrow 0$, on dira que la théorie est continue par rapport au paramètre a .

Dans de nombreux cas, cette définition est transparente et les incertitudes n'apparaissent pas; il convient pourtant de la garder en mémoire, car elle peut jouer un rôle important.

c Définition des probabilités

α Équiprobabilité

À défaut de connaître un poids spécifique à chacune des configurations, elles sont équiprobables et la probabilité d'une configuration est

$$p_i = \frac{1}{\#\mathcal{J}} \quad (1a)$$

où $\#A$ désigne le cardinal d'un ensemble A et \mathcal{J} est l'espace des indices, qui permet de distinguer les configurations.

β Probabilité d'un évènement

En général, on ne désire pas calculer simplement la probabilité d'une configuration, mais la probabilité associée à des paramètres, autrement dit à certaines réalisations des variables aléatoires.

Par exemple, on cherche la probabilité d'avoir $0 \leq a \leq 1$, où a est un paramètre continu, qu'on notera $p(0 \leq a \leq 1)$.¹ Elle s'écrit :

$$p(0 \leq a \leq 1) = \frac{\#\{i \in \mathcal{J} \text{ tel que } 0 \leq a_i \leq 1\}}{\#\mathcal{J}} = \frac{\text{nombre cas favorables}}{\text{nombre cas total}} \quad (1b)$$

où on pourra remplacer la contrainte $0 \leq a \leq 1$ choisie dans notre exemple par n'importe quelle contrainte, elles seront souvent notées A, B, C , etc.

γ Probabilités pondérées

Une information supplémentaire peut être connue dans l'espace des configurations : chaque configuration i peut être pondérée. Les probabilités ne sont plus alors équiprobables. Si on note m_i le poids associée à la configuration \mathcal{C}_i , sa probabilité s'écrit alors :

$$p_i = \frac{m_i}{\sum_{j \in \mathcal{J}} m_j} \quad (1c)$$

et la probabilité de réaliser $0 \leq a \leq 1$ devient :

$$p(0 \leq a \leq 1) = \frac{\sum_{j \in \mathcal{J} \text{ tel que } 0 \leq a_j \leq 1} m_j}{\sum_{j \in \mathcal{J}} m_j} . \quad (1d)$$

d Calcul des probabilités dans l'espace des phases

Le calcul des probabilités peut s'écrire dans un espace, appelé espace des phases, en référence aux différentes phases thermodynamiques possibles. Dans le cas de paramètres continus, il s'exprime alors comme un rapport de volumes.

1. Dans le cas d'un paramètre continu, la probabilité d'avoir $a = 0$ ou $a = 1$ est généralement négligeable et assimilée à 0. On peut donc indifféremment écrire $p(0 \leq a \leq 1)$ ou $p(0 < a < 1)$.

α Définition de l'espace des phases

C'est l'espace \mathcal{E} associé aux paramètres a, b, c, \dots, z . Quand le nombre de paramètres est fini et que tous les paramètres sont définis dans \mathbb{R} , \mathcal{E} est un espace vectoriel sur \mathbb{R} . Si le nombre de paramètres est infini et qu'ils sont encore définis sur \mathbb{R} , il faudra munir \mathcal{E} d'une structure de Banach, voire dans les meilleurs cas, de Hilbert.

Si les paramètres sont définis dans \mathbb{Z} , on peut introduire un module \mathcal{E} , qui jouera un rôle analogue. De même, s'ils prennent p valeurs finies, on pourra définir une structure de \mathcal{E} sur $\mathbb{Z}/p\mathbb{Z}$, qui sera un espace vectoriel quand p est premier et un module sinon.

Dans la pratique, \mathcal{E} sera une structure hybride, qui mélangera ces différents cas. Il suffit alors d'adapter les formules aux différentes structures, qui s'emboîtent et se factorisent généralement bien.

β Probabilités dans un espace des phases vectoriel

Notons ici n le nombre de paramètres et a_1, a_2, \dots, a_n ces paramètres, tous définis dans \mathbb{R} . \mathcal{E} est un espace vectoriel de dimension n .

Supposons d'abord qu'il n'y ait aucune pondération, la probabilité d'avoir $0 \leq a_1 \leq 1$ s'écrit alors :

$$p(0 \leq a_1 \leq 1) = \frac{\int_0^1 da_1 \int_{\mathbb{R}^{n-1}} \prod_{i=2}^n da_i}{\int_{\mathbb{R}^n} \prod_{i=1}^n da_i} \quad (2a)$$

où l'élément différentiel $\prod_{i=1}^n da_i = da_1 da_2 \dots da_n$ sera également noté $d^n a$. Les intégrales sont divergentes et la fraction indéterminée ; on peut la régulariser en utilisant des incertitudes ou une limite. Avec ces précautions, dans notre exemple concret, on trouve $p = 1/\infty = 0$: un segment de longueur 1 est négligeable devant la longueur totale de la droite réelle.

Étudions maintenant un cas avec pondération. le poids m_i s'écrit généralement $m(a_1, a_2, \dots, a_n)$ et la probabilité d'avoir $0 \leq a_1 \leq 1$ s'écrit :

$$p(0 \leq a_1 \leq 1) = \frac{\int_0^1 da_1 \int_{\mathbb{R}^{n-1}} \prod_{i=2}^n da_i m(a_1, \dots, a_n)}{\int_{\mathbb{R}^n} \prod_{i=1}^n da_i m(a_1, \dots, a_n)} \quad (2b)$$

Si l'on reprend l'exemple précédent, en y ajoutant le poids $e^{-\sum_i a_i^2}$, on trouve une probabilité $\approx 0,42135$.

γ Probabilités dans un module ou un espace vectoriel sur un corps fini

Supposons qu'il y ait encore n paramètres $a_i, i = 1 \dots n$, définis cette fois dans \mathbb{Z} . Dans ce cas, la structure est discrète et les intégrales précédentes sont remplacées par des sommes, ce qui donne, pour le cas non pondéré,

$$p(0 \leq a_1 \leq 1) = \frac{\sum_{a_1=0}^1 \sum_{\mathbb{Z}^{n-1}} 1}{\sum_{\mathbb{Z}^n} 1} \quad (2c)$$

On trouve $p = 2/\infty = 0$ dans notre exemple concret.

Si on rajoute une pondération $m(a_1, \dots, a_n)$, on trouve

$$p(0 \leq a_1 \leq 1) = \frac{\sum_{a_1=0}^1 \sum_{\mathbb{Z}^{n-1}} m(a_1, \dots, a_n)}{\sum_{\mathbb{Z}^n} m(a_1, \dots, a_n)}. \quad (2d)$$

Si on choisit une structure finie ou une pondération analogue à l'exemple précédent, on trouve une probabilité non nulle.

δ Probabilité dans un cas hybride

Supposons qu'il y ait n paramètres a_1, \dots, a_n , réels et p paramètres b_1, \dots, b_p définis² dans $\mathbb{Z}/5\mathbb{Z}$. Supposons encore que les configurations soient pondérées par $e^{-\sum_j a_j^2}$. On trouve alors

$$p(0 \leq a_1 \leq 1 \& b_1 = 0, 1) = \frac{\int_0^1 e^{-a_1^2} da_1 \int_{\mathbb{R}^{n-1}} e^{-\sum_{j=2}^n a_j^2} \prod_{j=2}^n da_j \sum_{b_1=0}^1 \sum_{\substack{b_2=0..4 \\ \vdots \\ b_m=0..4}} 1}{\int_{\mathbb{R}^n} e^{-\sum_{j=1}^n a_j^2} \prod_{j=1}^n da_j \sum_{\substack{b_1=0..4 \\ \vdots \\ b_m=0..4}} 1} \approx 0,16854.$$

Dans cet exemple, les structures continues et finies se factorisent. On peut cependant imaginer des situations plus difficiles, par exemple si la pondération mélange les variables des deux genres. Dans ce cas, il faut adopter une stratégie analogue à celle employée pour le théorème de Fubini, en choisissant astucieusement l'ordre des calculs.

e Probabilités associées à un processus physique

α Mesures physiques et probabilité

En physique, on mesure des quantités physiques qui suivent des lois d'évolution déterministes ou probabilistes, selon qu'on les décrit par une théorie classique ou quantique. En pratique, lorsque l'on étudie un système classique avec un grand nombre de particules, ou sur une échelle de temps trop grande, on obtient alors ce qu'on appelle du chaos déterministe³ et il faut utiliser une approche probabiliste, semblable à l'approche quantique.

Cette approche probabiliste est très différente de l'approche statistique décrite jusqu'ici, car les différentes configurations ne jouent pas, a priori, un rôle identique. On verra plus loin comment ces approches se rejoignent cependant, lorsqu'on peut utiliser l'hypothèse ergodique.

β Définition de la probabilité d'une mesure physique

On peut, d'un point de vue formel, décrire les probabilités associées à un processus physique, avec les outils de la probabilité statistique. Il suffit de remarquer que l'indice i , qui permet de distinguer les configurations, s'écrit maintenant $i(t)$, où t est le temps. On supposera, pour simplifier, que le processus étudié commence au temps $t = 0$.

Les paramètres a_i, b_i , etc., s'écrivent alors $a(t), b(t)$, etc. Finalement, la probabilité de réaliser $0 \leq a \leq 1$ s'écrira :

$$p(0 \leq a \leq 1) = \lim_{t_f \rightarrow \infty} \frac{1}{t_f} \int_{\substack{0 \leq t \leq t_f \\ 0 \leq a(t) \leq 1}} dt = \frac{\text{fraction d'histoire favorable}}{\text{longueur des histoires}} \quad (3)$$

2. On rappelle que $\mathbb{Z}/5\mathbb{Z} = \{0, 1, 2, 3, 4\}$ muni de l'addition et de la multiplication modulo 5.

3. Voir par exemple, J. Laskar & M. Gastineau, Nature **459** p. 817 (juin 2009).

où on a supposé que les conditions initiales sont connues.⁴ Notez que, dans cette formule, on utilise une limite sur la borne t_f pour éviter les divergences, plutôt que des incertitudes.

γ Probabilité d'un processus dans l'espace des phases

Si on adopte la formule (2a), il vient

$$p(0 \leq a_1 \leq 1) = \frac{\text{volume de la trajectoire} \cap ([0, 1] \otimes \mathbb{R}^{n-1})}{\text{volume de la trajectoire}}$$

qui est une forme indéterminée, puisque le volume d'une trajectoire unidimensionnelle dans un volume de dimension n est nul. On obtient un résultat analogue si l'on utilise (2b) avec une pondération. Il ne faut surtout pas remplacer cette intégrale par celle de la longueur de la trajectoire, car la longueur des bords n'induit pas une topologie continue sur les ensembles mesurables.⁵ Pour résoudre cette indétermination, il convient d'introduire une incertitude, dans toutes les directions vectorielles, $\delta a_1, \dots, \delta a_n$, de sorte que les deux volumes, dans la fraction précédente, deviennent non nuls. La probabilité est la limite (si elle existe), quand les incertitudes tendent vers 0, de cette fraction. Nous y reviendrons lors de l'énoncé de l'hypothèse ergodique.

Lorsqu'on adapte les formules (2c) ou (2d) de façon analogue, il n'y a aucun problème d'indétermination.

2 Propriétés des probabilités

a Propriétés et définitions générales

- La probabilité (d'une configuration ou un évènement) est un réel compris entre 0 et 1.
- Une probabilité nulle signifie que la configuration ou l'évènement ont une probabilité négligeable, au sens de la mesure. On dit qu'ils sont *impossibles*. Il faut cependant se rappeler, comme il a été vu dans les exemples précédents, que cet évènement ou configuration peut exister, bien que sa probabilité soit nulle.
- Un évènement dont la probabilité vaut 1 est dit *certain*. Pourtant, bien qu'ayant une probabilité négligeable, sa non réalisation peut, dans certains cas, être possible. Par exemple, dans l'ensemble des configurations non pondérées, $p(a < 0 \text{ ou } a > 1) = 1$, bien que sa non réalisation ($0 \leq a \leq 1$, de probabilité nulle) existe. À l'inverse, $a \in \mathbb{R}$ est un évènement certain dont la contraposée n'existe pas. Or, il est impossible de distinguer ces deux exemples par leur probabilité, on dira que la mesure de probabilité n'est pas assez *fine*.

Nous ne reviendrons plus sur l'incidence des évènements de probabilité négligeable, mais il faut se rappeler partout que toute la théorie des probabilités, notamment la partie continue des calculs, est faite à ces évènements impossibles près. C'est l'analogue de la mention *presque partout* qu'on indique dans les calculs avec une intégrale de Lebesgue.

- Les probabilités sont normalisées, ce qui s'écrit

$$\sum_{i \in J} p_i = 1. \quad (4)$$

4. Même si on ne connaît pas les vraies conditions initiales, on pourra toujours imposer une position initiale (réaliste ou pas) des particules y compris de leur vitesse. Certes, on pourrait sommer sur toutes les conditions initiales possibles; le calcul qui en résulterait serait un mélange de probabilité de tirage aléatoire (pour les conditions initiales) et de probabilité de processus (pour l'évolution des trajectoires dans le temps). Dans ce cours, on préférera définir la probabilité pure associée au processus. D'ailleurs, lorsque l'hypothèse ergodique s'applique, cela revient au même.

5. Pour prendre un exemple célèbre, la limite de la longueur de la courbe en marche d'escalier dans le plan xOy , reliant le point $(0,0)$ au point $(1,1)$ est 2, même lorsque cette courbe tend vers le segment bissecteur, de longueur $\sqrt{2}$.

Cette relation se démontre directement en utilisant (1a) ou (1c).

- Soient A et B deux évènements, on note $p(A \cup B)$ la probabilité $p(A \text{ ou } B)$ (réalisations de A ou B).

- Soient A et B deux évènements, on note $p(A \cap B)$ la probabilité $p(A \text{ et } B)$ (réalisations de A et B à la fois).

- On a

$$p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B) . \quad (5a)$$

- On dit que deux évènements A et B sont incompatibles quand $p(A \cap B) = 0$, autrement dit quand

$$p(A \cup B) = p(A) + p(B) . \quad (5b)$$

Exemple : « tirer un roi » et « tirer une reine » dans un jeu de cartes sont deux évènements incompatibles (on ne peut pas les réaliser simultanément). Par contre, « tirer un roi » et « tirer un cœur » ne sont pas incompatibles. On trouve, pour un jeu de 52 cartes,

$$p(\text{roi ou cœur}) = p(\text{roi}) + p(\text{cœur}) - p(\text{roi de cœur}) = \frac{1}{13} + \frac{1}{4} - \frac{1}{52} = \frac{4}{13} .$$

- On appelle $p(A/B)$ probabilité conditionnelle de A sachant B réalisé le rapport :

$$p(A/B) = \frac{p(A \cap B)}{p(B)} \quad (5c)$$

qui se démontre en restreignant, dans toutes les définitions, les configurations aux seules configurations compatibles avec la réalisation de B .

- On dit que deux évènements A et B sont indépendants quand $p(A/B) = p(A)$, autrement dit quand

$$p(A \cap B) = p(A)p(B) . \quad (5d)$$

Par exemple, vous vérifierez que « tirer un roi » et « tirer un cœur » sont indépendants.

b Variable aléatoire

Introduisons la définition formelle d'une variable aléatoire.

α Définition

Une variable aléatoire est une fonction X de $\{\mathcal{C}_i, i \in \mathcal{J}\} \rightarrow \mathbb{R}^p$, c'est à dire de l'espace des configurations vers l'espace des probabilités y associées (la dimension p permet de faire des tirages aléatoires multiples).

Concrètement, les variables aléatoires sont associées aux paramètres a, b, c , ou à toute combinaison possible, dont on cherche la probabilité.

β Loi de probabilité

À une variable X sont associées toutes ses réalisations possibles, on peut les noter provisoirement x_i , mais comme l'application $\mathcal{C}_i \mapsto x_i$ est surjective et généralement non injective, on adoptera, pour les cas concrets, une indexation mieux adaptée.

La loi de probabilité est la fonction $\mathcal{C}_i \mapsto p(X = x_i)$, autrement dit l'ensemble des probabilités associées aux réalisations possibles de X . On la note formellement $P(X)$.

Prenons l'exemple de la variable $a \in \mathbb{Z}$, sa loi de probabilité sera $x \mapsto p(a = x)$, pour $x \in \mathbb{Z}$, autrement dit $\{\dots, p(-n), \dots, p(-1), p(0), p(1), \dots, p(n), \dots\}$.

γ Densité de probabilité

Si l'on choisit une variable aléatoire continue $a \in \mathbb{R}$, sa loi de probabilité devrait s'écrire $x \mapsto p(a = x)$, pour $x \in \mathbb{R}$. Cette définition ne fonctionne pas, car chaque probabilité $p(a = x)$ est nulle (un point est négligeable dans le continu).

Pour résoudre ce paradoxe, on introduit la densité de probabilité \mathcal{P} , telle que $p(x \leq a \leq y) = \int_x^y \mathcal{P}(u) du$. Pour $y = x + \delta x$ et $\delta x \ll 1$, on trouve $p(x \leq a \leq x + \delta x) \approx \mathcal{P}(x) \delta x$, ce qui prouve, en prenant la limite $\delta x \rightarrow 0$, que

$$\mathcal{P}(y) = \frac{dp(x \leq y)}{dx}. \quad (6)$$

δ Normalisation

Par définition, la loi de probabilité associée à la variable X doit être normalisée, ce qui s'écrit dans le cas discret

$$1 = \sum_{i \in \mathcal{J}} p(X = x_i) \quad (7a)$$

et dans le cas continu (on suppose que X décrit \mathbb{R} pour simplifier)

$$1 = \int_{x \in \mathbb{R}} \mathcal{P}(x) dx, \quad (7b)$$

où, dans l'intégrale, x désigne l'ensemble des valeurs prises par la variable aléatoire X .

c Moments d'une variable aléatoire

On définit le moment d'ordre n d'une variable aléatoire X et on note $\langle X^n \rangle$ la moyenne des résultats de X^n , pondérés par la loi de probabilité $p(X)$, ce qui s'écrit dans le cas discret

$$\langle X^n \rangle \equiv \sum_{i \in \mathcal{J}} (x_i)^n p(X = x_i) \quad (8a)$$

et dans le cas continu (en supposant encore que $X \in \mathbb{R}$)

$$\langle X^n \rangle \equiv \int_{x \in \mathbb{R}} x^n \mathcal{P}(x) dx. \quad (8b)$$

α Espérance

La moyenne pondérée des valeurs de X est appelée *espérance* de X et correspond au moment d'ordre 1.

L'espérance est une forme linéaire de l'espace des variables aléatoires; en effet, si on considère deux variables X et Y et deux coefficients réels α et β , on obtient

$$\langle \alpha X + \beta Y \rangle = \alpha \langle X \rangle + \beta \langle Y \rangle. \quad (9)$$

β Écart type

On appelle écart type d'une loi de probabilité la quantité σ_X définie par

$$\sigma_X \equiv \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2; \quad (10)$$

on démontre l'égalité entre les deux expressions en utilisant la linéarité des moments d'ordre 1 (espérances).⁶

6. X^2 est également une variable aléatoire et $\langle X^2 \rangle$ est, non seulement le moment d'ordre 2 de la variable X , mais aussi l'espérance de la variable X^2 .

γ Autres moyennes

De façon plus générale, soit une fonction f , on définit la moyenne $\langle f(X) \rangle$ comme l'espérance de la variable aléatoire $f(X)$.

d Théorème central limite

Soient X_1, X_2, \dots, X_n , n variables aléatoires ayant la même loi de probabilité continue $\mathcal{P}(X)$ (par exemple, on considère le paramètre a , que l'on duplique en n tirages différents, que l'on

note souvent par le vecteur de dimension n $\begin{pmatrix} a \\ a \\ \vdots \\ a \end{pmatrix}$, dont chaque composante correspond à un

tirage). Alors, quelle que soit la loi \mathcal{P} , la moyenne $\bar{X}^{(n)} \equiv \sum_{p=1}^n X_p/n$ suit une loi $\mathcal{P}^{(n)}$ qui tend, quand n augmente, vers la loi gaussienne $\mathcal{G}_{\mu, \sqrt{n}\sigma}$:

$$\mathcal{P}^{(n)}(x) \approx \mathcal{G}_{\mu, \sqrt{n}\sigma}(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 n}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2 n}} \quad (11a)$$

où μ est l'espérance et σ l'écart type de la loi \mathcal{P} .

Mathématiquement, cette convergence peut s'écrire

$$\sup_{x \in \mathbb{R}} \left| p\left(|\bar{X}^{(n)} - \mu| \leq x\right) - g(x) \right| \leq \frac{c}{\sqrt{n}\sigma^3} \langle |X|^3 \rangle \quad (11b)$$

où $p(|\bar{X}^{(n)} - \mu| \leq x)$ est la probabilité que les résultats de la moyenne soient dans l'intervalle $[\mu - x, \mu + x]$ et $g(x) = \int_{-x}^x \mathcal{G}_{\mu, \sqrt{n}\sigma}(x) dx$ est la probabilité analogue calculée avec la distribution gaussienne $\mathcal{G}_{\mu, \sqrt{n}\sigma}$ qu'un résultat soit dans ce même intervalle. Enfin, $\langle |X|^3 \rangle$ est l'espérance de $|X|^3$, calculée avec la loi \mathcal{P} . La constante c n'est pas actuellement connue et fait l'objet de nombreux travaux en mathématiques, on a prouvé récemment que $c \leq 0,7056$.⁷

D'autres formules existent, avec d'autres puissances de n , mais celle-ci est réputée la plus puissante. Il existe par ailleurs des généralisations, lorsque les lois de probabilité associées à chaque variable X_p sont différentes, mais les conditions de validité sont d'une formulation mathématiquement difficile.

La gaussienne est centrée sur l'espérance de chaque X_p (égale aussi à celle de $\bar{X}^{(n)}$) et son écart type est $\sqrt{n}\sigma$; cela signifie que $\bar{X}^{(n)}$ peut s'écarter de sa moyenne, avec une incertitude $\sim \sqrt{n}\sigma$, qui, bien que divergente, croît infiniment moins vite que le nombre de tirage.

Plus n croît, mieux la probabilité $\mathcal{P}^{(n)}$ est estimée par la gaussienne $\mathcal{G}_{\mu, \sqrt{n}\sigma}$. Par contre, plus n croît, plus l'écart type sera grand. Cette contrainte est très importante pour les sondages réalisés sur un échantillon d'individus : on fait généralement le sondage sur un millier de personnes ; la *confiance*, mesurée par la formule (11b) est très correcte et l'écart type, de l'ordre de 10σ , reste suffisamment petit pour faire des prédictions.

Enfin, on formule parfois le théorème central limite par la formule

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{P}(\sqrt{n}\bar{X}^{(n)}) = \mathcal{G}_{\mu, \sigma} \quad (11c)$$

où le premier membre est la limite de la loi de probabilité associée à $\sqrt{n}\bar{X}^{(n)}$. L'avantage est que n disparaît de la gaussienne et qu'on peut directement écrire la limite, mais $\sqrt{n}\bar{X}^{(n)}$ n'est pas une quantité physiquement interprétable, ce qui rend cette formule assez indéchiffrable.

7. I. G. Shevtsova, Theory Probab. Appl. **51**, p. 549 (2007).

e Processus

On dit qu'on a un processus quand une série d'évènements A_1, \dots, A_n , sont définis récursivement les uns après les autres, au fur et à mesure de leur réalisation. La variable A_2 dépend de A_1 , la variable A_3 dépend des deux premières, ..., la variable A_n dépend des $n - 1$ premières.

On dit qu'un processus est markovien lorsque chaque processus ne dépend que du précédent, ce qui s'exprime en termes de probabilité :

$$P(X_n/(X_1, \dots, X_{n-1})) = P(X_n/X_{n-1}) . \quad (12)$$

Le cas le plus souvent étudié en physique correspond à une loi $P(X_n/X_{n-1})$ ne dépendant pas de n . L'ensemble des processus que nous allons étudier dans ce cours sont de ce type, comme, de façon générale, la plupart des mécanismes physiques.⁸

8. Voir cependant les travaux remarquables décrits dans Y. Couder, E. Fort, C.-H. Gautier and A. Boudaoud, *Physical Review Letters*, **94**, p. 177801, (mai 2005) et surtout *Walking and orbiting bouncing droplets*, Y. Couder, S. Protière, E. Fort, A. Boudaoud., *Nature* **437**, P. 208 (septembre 2005).

B Principes généraux de la physique statistique

On considère un système non relativiste de N particules, décrites par leurs paramètres physiques invariants (masse, spin, charge) et par leurs variables microscopiques (position, vitesse, moments électrique ou magnétique selon un axe fixe, etc.). On pourra inclure des degrés de liberté interne à chaque particule, comme une vibration autour du centre de masse, une rotation autour d'un axe mobile, etc., dans certains cas spécifiques. De façon générique, on notera les variables de position q_n (si l'espace est de dimension trois, $n = 1, \dots, 3N$) et leur moment conjugué p_n ,¹ généralement l'impulsion.²

On supposera que les particules sont ponctuelles, c'est à dire qu'à l'échelle de la thermodynamique, les détails de leur forme et de leur extension spatiale n'importent pas du tout. Seuls pourront intervenir, le cas échéant, les degrés de liberté interne.

Les particules que nous étudierons, dans ce cours d'introduction, sont des molécules ou des atomes; il faut préciser cependant que l'étude du noyau atomique peut se faire avec les outils de la physique statistique, qu'on choisisse comme objets élémentaires les protons, neutrons et électrons, ou qu'on utilise une description approfondie en terme de quarks.

La détermination exacte d'un état de N particules n'est pas possible, comme il a été expliqué au chapitre précédent. On ne peut calculer que les valeurs moyennes de certaines variables, avec leur loi de probabilité. Par ailleurs, un système est décrit macroscopiquement par des variables physiques, que l'on sait mesurer (comme la température, la pression, etc.). Le but de la physique statistique est de faire le lien entre ces variables macroscopiques et les variables microscopiques associées aux particules. L'outil principal de la physique statistique est l'utilisation des lois de probabilité, pour faire ce lien.

1 Hypothèse ergodique

D'après les notations introduites précédemment, un système classique est décrit, à tout instant, par l'ensemble de ses variables $q_n(t)$ et $p_n(t)$, $\forall n = 1, \dots, dN$, où d est la dimension de l'espace. Si le système est quantique, on utilisera un seul jeu de variables, q_n dans l'espace réel ou p_n dans l'espace réciproque.

a Chaos déterministe

A priori, les lois fondamentales de Newton sont valables pour un système de N particules, le potentiel qui régit un tel système est essentiellement la somme de tous les potentiels d'interaction coulombienne entre particules (mais on peut y inclure d'autres effets non dominants, magnétiques, gravitationnels, etc.).

1. Elles sont conjuguées les unes des autres, cf. l'annexe sur la transformée de Legendre.

2. C'est à dire la quantité de mouvement. On pourra étendre cette notation générique à d'autres variables (par exemple angulaires); dans ce cas, le moment conjugué, qui est toujours bien défini, n'est plus l'impulsion (par exemple, la variable conjuguée de l'angle q_φ est le moment cinétique p_φ , que l'on notera bien sûr L dès que possible).

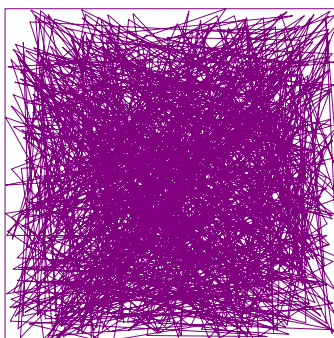


FIGURE 1 – Simulation d’une trajectoire temporelle chaotique dans un espace des phases de dimension deux.

Pourtant, nul ne saurait et, comme il va vous être montré maintenant, ne saura jamais résoudre un tel système. Pour mémoire, on ne connaît pas les trajectoires exactes du système à trois corps; pour prendre un exemple plus remarquable, on ne sait résoudre les trajectoires du système solaire qu’au prix d’approximations successives (on résout généralement le système Soleil-Jupiter, que l’on perturbe ensuite en prenant d’autres planètes en compte).

Justement, les scientifiques spécialistes des corps célestes ont montré que la sensibilité de leurs prédictions aux incertitudes des conditions initiales est infinie et que les trajectoires divergent sur de grandes échelles de temps. Il est vain de réduire ces incertitudes pour prédire la trajectoire des corps célestes au-delà de ces grandes échelles de temps.

Pour le système solaire, cette échelle de temps est de l’ordre de plusieurs centaines de millions d’années. Pour un gaz ordinaire, elle est certainement très inférieure à la femtoseconde (10^{-15} s), probablement quelque part entre cette échelle et le temps de Planck ($5,4 \cdot 10^{-44}$ s).³

Ceci ne signifie pas qu’il est impossible d’étudier ces systèmes au-delà de ces échelles de temps, mais qu’il est impossible de prévoir leurs trajectoires **exactes**. On se contentera alors d’une description probabiliste, qui peut être d’ailleurs extrêmement poussée.

b Chaos temporel ou spatial

Comment calculer les grandeurs physiques à l’aide du formalisme statistique, décrit à la section *Probabilité associée à un processus physique* ?

Utilisons le calcul dans l’espace des phases. L’avantage en est que la trajectoire est curviligne, même si elle est définie dans un espace compliqué. Autrement dit, chaque point représente la position et l’état de **toutes** les particules.

On a représenté sur la figure 1 une trajectoire dans l’espace des phases. Rappelons que la détermination de cette trajectoire est impossible, on doit l’étudier avec les outils probabilistes. On constate que l’espace des phases a été rempli de façon dense et quasi-uniforme (il ne faut pas s’attarder aux bords, pour lesquels un biais inévitable rend l’analyse discutable).

Comme il est impossible de prédire une trajectoire, la probabilité qu’un point de l’espace

3. Estimons-la grossièrement : chaque molécule possède un libre parcours moyen ℓ , entre deux chocs collisionnels, qui décrit bien la partie déterministe de sa trajectoire. On trouve, pour un gaz standard sous une pression de 1 atm, $\ell \sim 1/(\rho\sigma_{\text{col}}) \approx 7 \cdot 10^{-9}$ m, avec $\rho = N/V$ la densité volumique et σ_{col} la section efficace de collision. Le principe d’équipartition nous permettra d’évaluer sa vitesse v , qui vérifie $mv^2/2 = 3k_B T/2$, d’où à 300 K, $v \sim 5 \cdot 10^2$ m/s (c’est un ordre de grandeur, une molécule d’hydrogène ira 15 plus vite, une molécule d’acide sulfurique trois fois moins vite). Finalement, ℓ/v est une bonne estimation d’un temps de cohérence pour une molécule, mais comme l’ensemble des molécules possèdent des trajectoires décalées dans le temps, réparties aléatoirement, le temps de cohérence du système total est inférieur à $\ell/(Nv)$. Pour un volume élémentaire de $1 \mu\text{m}^3$, on trouve finalement 10^{-20} s.

des phases soit atteint est proportionnelle à la densité de trajectoire en ce point. Tant qu'on ignore les incertitudes, cette densité est un objet mathématique qui est une fractale, de mesure nulle bien que dense dans l'espace. Par contre, dès qu'on prend les incertitudes en compte, aussi petites soient-elles, la totalité de l'espace des phases est rempli et la densité de trajectoire est uniforme et constante.

On a ainsi reformulé un calcul de probabilité temporelle : « où les particules ont-elles une chance d'être, à un instant donné ? » par un calcul de probabilité spatiale : « quelle est la probabilité d'une configuration donnée dans l'espace ? ». Le temps disparaît du problème : les positions aux différents temps sont remplacées par autant de tirages aléatoires dans un espace de configurations. Autrement dit, on a remplacé un chaos temporel par un chaos spatial.

La pierre angulaire de cette équivalence est que, dans les deux approches probabilistes (temporelle et spatiale), la densité de probabilité est uniforme dans l'espace. Il ne s'agit en réalité pas d'une vraie équivalence : certes, le système évolue de façon aléatoire dans l'espace des phases, au cours du temps, mais il possède une vitesse de diffusion modérée. Autrement dit, s'il est à un endroit de l'espace des phases au temps $t = 0$, il ne peut atteindre au temps t que les points inclus dans une boule (de dimension $6N$ si l'espace est de dimension 3 et) de rayon $\sqrt{6Dt}$, où D est un coefficient de diffusion dans l'espace des phases⁴.

Cependant, d'une part, nous ne nous intéresserons, dans ce cours, qu'à la limite à des temps infinis (c'est à dire plus grands que toutes les autres échelles de temps intervenant dans les mécanismes physiques). D'autre part, nous n'avons pas encore pris en compte l'influence des conditions initiales, qui joue un peu le rôle d'un premier tirage aléatoire dans l'espace des configurations. En définitive, tant qu'on ne s'intéressera qu'à des systèmes à l'équilibre thermodynamique, l'équivalence entre une approche temporelle et une statistique de tirages aléatoires est valable. On l'appelle *hypothèse ergodique*.

c Systèmes intégrables ou non

La validité de l'hypothèse ergodique a été basée, à la section précédente, sur la densité uniforme des points des trajectoires temporelles dans l'espace des phases. Cette densité a été montrée sur un exemple numérique mais non démontrée. Et, pour cause : il n'existe pas de démonstration générale de cette hypothèse qui n'est pas toujours vraie.

α Théorème de Birkhoff

Certes, dans certains cas mathématiques simples, il est possible d'établir que l'hypothèse ergodique est vraie. On peut citer le théorème de Birkhoff, dont les conditions de validité sont très restrictives.⁵

β Problème du billard

On peut citer également le problème d'un billard à **une** boule, pour lequel l'hypothèse d'ergodicité a été prouvée pour presque toutes les conditions initiales.⁶

4. J'ai adapté les formules du mouvement brownien à ce problème, en considérant que le déplacement est stochastique sur une échelle de temps très petite.

5. Cf. G. D. Birkhoff, PNAS **17**, p. 650 (1931); *ibidem* p. 656. En dehors d'hypothèses sur le nombre fini de degrés de liberté et sur la régularité des espaces de paramètres, qui doivent être vectoriels, hypothèses physiquement raisonnables et communément admises, ce théorème exige que, non seulement il existe un potentiel d'interaction (autrement dit toutes les forces sont conservatives), ce qui est le cas des potentiels microscopiques comme, par exemple, le potentiel de Coulomb, mais encore que ce potentiel **soit analytique**. Cette dernière hypothèse n'est vraie que pour des ressorts idéaux.

6. Cf. S. Kerckhoff, H. Masur & J. Smillie, Bull. Amer. Math. Soc. (N.S.) **13**, p. 141 (1985). Ce théorème suscite encore de très nombreux travaux en mathématiques.

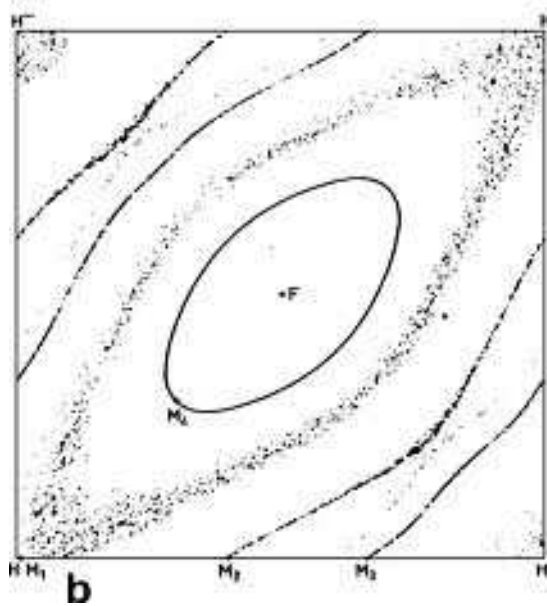


FIGURE 2 – Application standard d’un système quasi-périodique

γ Systèmes dynamiques

On peut, dans des cas simples, reformuler cette discussion dans le cadre plus restreint des systèmes dynamiques. Lorsqu’on peut indexer les points de l’espace des phases par $\mathcal{J} = \mathbb{Z}$ ou \mathbb{N} , de sorte que chaque point s’écrive \mathcal{C}_i , avec $i \in \mathbb{Z}$ ou \mathbb{N} , et s’il existe une fonction f telle que $\mathcal{C}_{i+1} = f(\mathcal{C}_i)$, alors on dit qu’on a un système dynamique.

L’indice i joue le rôle d’un temps fictif, on représente les *trajectoires* associées à ce temps fictif par l’*application standard*⁷ $(\mathcal{C}_{i+1}, \mathcal{C}_i) = T(\mathcal{C}_i, \mathcal{C}_{i-1})$.

Comme on le voit sur la figure 2, différents types de trajectoire apparaissent : les courbes continues nettes correspondent à des trajectoires stables. Les points diffus correspondent à des trajectoires plus chaotiques. Les trajectoires stables correspondent à des solutions dites *intégrables*, car on sait les décrire pour tout $i \in \mathbb{Z}$. Elles sont régulières et répétitives.⁸ Les trajectoires diffuses correspondent à des solutions *non intégrables*, on ne peut donner de formules explicites valables $\forall i \in \mathbb{Z}$.

δ Chaos et ergodicité

De façon plus générale, quand les trajectoires diffusent de façon aléatoire dans l’espace des phases, l’hypothèse ergodique peut s’appliquer. Les exemples précédents ont été donnés pour vous montrer que les cas contraires et exceptionnels, pour lesquels on ne peut utiliser l’ergodicité, sont les systèmes pour lesquels il existe des solutions intégrables.

Souvent les solutions ne sont intégrables que pour des conditions initiales bien précises et,

7. Attention que T n’est pas linéaire a priori. Par exemple, pour le système de Frenkel-Kontorova, qui décrit des particules à une dimension, situées à des positions $u_n, n \in \mathbb{Z}$, on trouve $T(x, y) = (2x - y + 2V'(x), x)$, où V est le potentiel à une particule (l’énergie totale du système s’écrit : $\sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + V(u_n)$). On choisit souvent $V = \cos$, de sorte que $V' = \sin$. On considère généralement un nombre fini de particules avec une condition aux bords périodique ou libre.

8. Dans l’exemple de la figure 2, il s’agit d’une répétition quasi-périodique et non périodique, le système est dit incommensurable ; si on modifiait le système pour autoriser des trajectoires périodiques, elles seraient constituées par un nombre **fini** de points (à la différence des trajectoires chaotiques). Les trajectoires périodiques sont également intégrables.

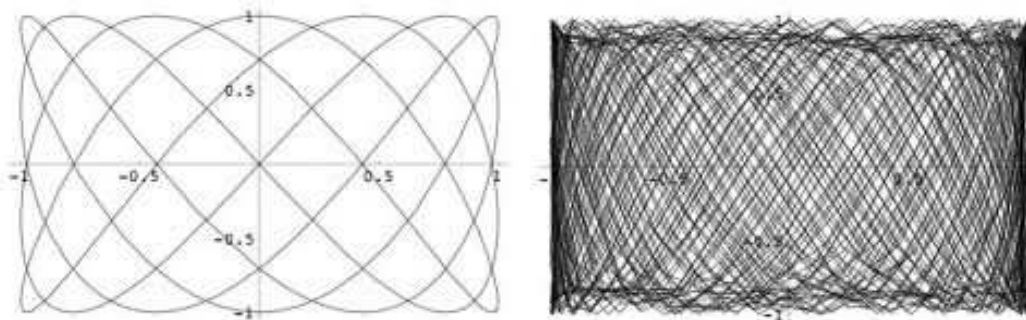


FIGURE 3 – On représente les solutions d’un oscillateur harmonique. Dans la figure de gauche, on a représenté un cas intégrable (solution périodique); dans celle de droite, tout l’espace des phases est atteint.

dans l’espace des paramètres initiaux, n’occupent qu’une fraction négligeable. Autrement dit, pour presque toutes les conditions initiales, les trajectoires sont bien ergodiques, la probabilité de tomber sur une condition initiale qui donne une solution intégrable étant nulle.

ε Théorème de récurrence de Poincaré

Cette discussion s’inscrit dans la perspective plus générale d’un théorème fondamental de H. Poincaré : *presque* toutes les trajectoires dans l’espace des phases repassent aussi près que l’on veut de leur point de départ X . La seule condition de validité est que la dynamique conserve les mesures dans l’espace des phases.

Soit la trajectoire est intégrable et cela exprime simplement son caractère répétitif; dans un cas périodique, la trajectoire repasse **exactement** à son point de départ; dans un cas quasi-périodique, les choses sont plus subtiles.

Soit la trajectoire est chaotique et, non seulement elle repasse près de X , mais aussi près de n’importe quel autre point Y . Attention toutefois que la trajectoire ne passe pas **exactement** en Y , mais seulement aussi prêt de Y qu’on l’exigera.

Ceci est résumé sur la figure 3 : sur la partie gauche, on a une trajectoire intégrable, qui repasse **exactement** au même point au bout d’un nombre fini de période; sur la partie droite, on a une situation plus chaotique, où une seule trajectoire remplit tout l’espace des phases.

2 Micro-états et macro-états

a Micro-états

α Définition

Les micro-états, en physique statistique, sont l’ensemble des configurations possibles, définis pour le calcul des probabilités, d’un système de particules. On supposera que l’hypothèse ergodique s’applique à de tels systèmes et on utilisera les probabilités de tirage aléatoire des configurations et pas de processus temporel.

Les variables microscopiques qui permettent de distinguer chaque micro-état ont été définies au début de cette partie. En théorie, on peut toutes leur associer une variable aléatoire, mais, en pratique, très peu de grandeurs microscopiques possèdent une loi de probabilité physiquement intéressante, on peut citer $\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$ la distance entre deux particules i et j , $\|\mathbf{p}_i\|^2/2m$ l’énergie cinétique de la particule i , etc.

β Variables conjuguées

En physique classique, les variables de position q_n et d'impulsion p_n sont conjuguées (voir l'annexe sur la transformation de Legendre). On calcule des moments (8a) en utilisant ces variables, mais on pourrait utiliser tout $3N$ -uplet de couples de variables conjuguées, voir la définition à la note 11. On fait donc la substitution

$$\sum_{i \in \mathcal{J}} \rightarrow \sum_{p_n, q_n} . \quad (13)$$

Ces sommes sont généralement divergentes et il faut les transformer en intégrales continues, comme cela va être décrit maintenant.

γ Passage du continu au discret

L'espace physique étant continu, les variables microscopiques classiques associées aux particules sont réelles, $q_n \in \mathbb{R}$ et $p_n \in \mathbb{R}$, $\forall n = 1 \dots N$. Le nombre de configurations est donc infini et les formules écrites avec la prescription (13) divergent. Pour pouvoir faire des calculs de probabilité, on va discrétiser ces sommes de la façon suivante. On définit une cellule élémentaire dans l'espace des phases et on divise le volume V des configurations autorisées par le volume de cette cellule.

Des complications peuvent survenir, qu'on examinera au cas par cas, contentons-nous d'illustrer ce principe sur un exemple générique : considérons un gaz de N particules dans l'espace de dimension 3. L'espace des phases est de dimension $6N$ et sa dimension physique est Masse ^{$3N$} Longueur ^{$6N$} Temps ^{$-3N$} , soit une action à la puissance $3N$. On introduit une grandeur arbitraire h ayant la dimension d'une action et on choisit une cellule élémentaire de dimension h^{3N} . Il n'est pas nécessaire d'identifier h à la constante de Planck, tant qu'on reste en physique classique ; la seule condition est que h soit suffisamment petit, plus petit que toutes les grandeurs et incertitudes intervenant dans le calcul.⁹ Alors, on estime le nombre de micro-états dans l'espace des configurations par :

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{V} \subset \mathbb{R}^{6N}} d^{3N}q d^{3N}p , \quad (14)$$

où $d^{3N}q = d^3q_1 \dots d^3q_N$, avec $d^3q_n = dx_n dy_n dz_n$ l'élément de volume réel de la particule n , et $d^{3N}p = d^3p_1 \dots d^3p_N$, avec $d^3p_n = dp_{xn} dp_{yn} dp_{zn}$ l'élément de volume réciproque de la particule n .

Le fait qu'il soit apparu la mesure simple $d^{3N}q d^{3N}p$ et pas une forme différentielle plus compliquée (comme $f(\{p_n, q_n\}) d^{3N}q d^{3N}p$, où f serait une fonction de pondération quelconque) est une conséquence d'un théorème de Darboux, qui assure l'existence d'une forme naturelle¹⁰ pour tout système de variables conjuguées.¹¹ On peut donc remplacer la position par toute variable adaptée et lui associer son propre moment conjugué.

b Macro-états

L'échelle macroscopique doit être compatible avec les appareils de mesures. Il faut que l'on puisse définir des grandeurs, dites macroscopiques, à cette échelle, correspondant bien aux grandeurs qu'on mesure expérimentalement.

9. Le fait est que la constante de Planck h est un excellent choix, on trouve $h \ll mdv \approx 5 \cdot 10^{-32}$ Js, où d est la dimension, v la vitesse calculée à la note 3 et m la masse.

10. On dit canonique, mais j'ai préféré éviter ce mot très connoté dans un cours de physique statistique.

11. Le $3N$ -uplet de couples $(q_1, p_1) = (x_1, p_{x1}), \dots, (q_{3N}, p_{3N}) = (z_N, p_{zN})$. Ceci se généralise pour un dN -couple quand l'espace est de dimension d .

Typiquement, on peut choisir une échelle ℓ de l'ordre du dixième de micromètre, pour chaque direction ; on étudie une cellule de taille ℓ^3 , si on travaille dans un espace de dimension 3. Si on étudie des molécules dans un vide assez poussé (par exemple 1/100 d'atmosphère), il faut choisir une échelle plus grande. À l'inverse, dans un solide cristallin ordinaire, on pourra choisir le nanomètre. Il faudrait plutôt parler d'échelle mésoscopique que macroscopique, mais, la confusion entre ces deux échelles se fera spontanément lorsqu'on discutera de l'équilibre thermodynamique.

Dans cette cellule mésoscopique, les grandeurs que l'on mesure fluctuent lentement (ou pas). Il ne faut pas confondre, par exemple, l'énergie d'agitation cinétique $e_c \equiv \langle p^2/(2m) \rangle$, qui est une moyenne de la quantité $p^2/(2m)$ instantanée définie à l'échelle **microscopique**, et une vitesse de dérive \mathbf{V} , qui est définie à l'échelle de la cellule mésoscopique (pour mesurer un phénomène de convection). Revenons sur l'énergie d'agitation cinétique : le théorème d'équipartition nous montrera que $e_c \sim 3k_B T/2$, si on travaille dans un espace de dimension 3, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Cependant, définie ainsi à l'échelle moléculaire, cette énergie fluctue beaucoup trop. Par contre, sa moyenne dans la cellule mésoscopique ne fluctue presque pas, ce qui permet de définir une température à cette échelle.

Les quantités macroscopiques que l'on mesure en physique sont multiples, mais on s'intéressera principalement dans ce cours à la température, la pression,¹² l'énergie, la densité volumique, le potentiel chimique, éventuellement les moments électrique et magnétique.

Un macro-état sera un état de cette cellule mésoscopique **caractérisé** par ces quantités macroscopiques. À un jeu de paramètres macroscopiques donné correspond un très grand nombre d'états microscopiques. On calculera les paramètres macroscopiques à l'aide des probabilités associées aux variables microscopiques. Les vraies mesures expérimentales correspondent à des statistiques temporelles liées aux processus physiques, mais nous déterminerons les valeurs des grandeurs macroscopiques par des statistiques de tirage aléatoire, comme nous y autorise l'hypothèse ergodique.

c Variables extensives et intensives

Parmi les variables macroscopiques introduites précédemment, certaines sont dites extensives, d'autres intensives. Pour définir une quantité extensive, on peut faire l'expérience de pensée suivante : on double le système étudié, de façon à ce qu'il garde les mêmes propriétés physiques. Les quantités intensives sont celles qui doivent être conservées, lors de cette expérience, la température, la densité, le potentiel chimique, toute vitesse de dérive, l'énergie d'agitation par particule, la pression...

Les quantités extensives sont doublées lors de l'expérience, elles sont plus rares : l'énergie totale du système (souvent notée U ou E), V le volume qu'il occupe, N le nombre de particules total (N_1, N_2, \dots , les nombres de particules A_1, A_2, \dots , dans le cas d'un système composé de particules de différentes espèces), la capacité calorifique. Tout rapport entre deux quantités extensives redonne une variable intensive, par exemple E/N l'énergie par particule, ou N/V la densité volumique.

d Entropie statistique

Une première interrogation survient, dès lors qu'on a introduit une échelle h arbitraire. Comment construire une théorie qui ne dépende pas crucialement de cette constante ? Le fait

12. La pression est un champ de tenseur d'ordre 2, on devrait introduire p_{xx}, p_{xy} , etc., mais on n'étudiera aucun système anisotrope dans ce cours, de sorte que la matrice p_{mn} s'écrit simplement $p_{mn} = p\delta_{mn}$, où δ est le tenseur de Kronecker et p un champ scalaire.

qu'on l'identifiera, grâce au principe de correspondance entre mécanique classique et mécanique quantique, à la constante de Planck, ne rend pas cette discussion caduque. La réponse a été apportée par C. E. Shannon, ingénieur et mathématicien américain du début du 20^{ème} siècle, et sa théorie de l'information. On introduit un objet probabiliste, appelé entropie statistique, défini par :

$$S = -k \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i \ln(p_i) \quad (15)$$

où la probabilité p_i d'une configuration \mathcal{C}_i a été introduite au chapitre précédent. Dans les travaux originaux de Shannon, $k = 1/\ln(2)$, mais on choisira plutôt $k = k_B$, afin d'identifier plus tard l'entropie statistique et l'entropie thermodynamique introduite par Boltzmann.

Comme on le verra, l'entropie est une quantité extensive, c'est à dire que S/N a une limite bien définie quand un système atteint l'équilibre thermodynamique. Discutons alors de l'influence du facteur $1/h^{3N}$ introduit à la formule (14), on vérifiera que S/N contient un seul terme dépendant de h , à savoir $-3\ln(h)$. Ainsi, deux théories construites avec deux valeurs différentes de h ne différeront que d'une constante pour la détermination de S/N . On verra encore que cette différence se retrouve dans la détermination du potentiel chimique de chaque espèce de molécule, mais cela correspond simplement à une redéfinition du zéro des énergies. À condition de faire tous les calculs avec une détermination unique de h , de même qu'on doit toujours tâcher de comparer des quantités physiques mesurées avec un même protocole expérimental (sauf lorsqu'il s'agit de comparer les protocoles), on constate finalement que la théorie construite avec l'entropie statistique ne dépend pas crucialement du choix de h .

Certes, on n'a étudié qu'un aspect de cette dépendance, il est possible de concevoir des situations plus délicates et difficiles à traiter. Toutefois, l'exemple précédent illustre bien l'intelligence et la pertinence de l'entropie statistique, comme outil fondamental de calcul. Ce sera précisément celui que nous allons utiliser systématiquement pour passer du microscopique au macroscopique et atteindre une description statistique des systèmes à grand nombre de particules.

3 Équilibre thermodynamique

Tous les outils qui viennent d'être introduits permettent d'étudier aussi bien les fluides (ou les solides) à l'équilibre qu'hors équilibre (à condition de les étudier dans des cellules mésoscopiques, où les grandeurs physiques mesurées fluctuent lentement). Les développements de la physique statistique hors équilibre sont extrêmement intéressants, mais nous nous contenterons d'étudier, dans ce cours introductif, les systèmes à l'équilibre.

a Définitions

α Cas d'un milieu isotrope uniforme

Soit un système de N particules placées dans une enceinte de volume V (si on étudie un solide, la taille du système varie peu et n'est, généralement, pas une variable pertinente¹³). L'ensemble des variables macroscopiques (énergie, température, pression, densité, etc.) peuvent être définies à l'échelle de la cellule mésoscopique, introduite à la section précédente.

On dira que le système a atteint un équilibre thermodynamique lorsque toutes ces quantités sont constantes à l'échelle du volume V total. Autrement dit, on pourra alors définir une température globale du système, une énergie volumique, une énergie par particule, une densité, une pression, toutes globalement, qui seront partout égales aux valeurs de ces quantités définies à l'échelle de la cellule mésoscopique.

13. Elle est cependant prépondérante pour étudier le mécanisme piézo-électrique.

On remarquera que le temps n'intervient pas dans cette définition. En effet, par une application extrêmement puissante de l'hypothèse ergodique, la situation où les variables macroscopiques sont uniformes **correspond exactement** à la limite temporelle du vrai système physique, c'est à dire à la limite quand on attend suffisamment longtemps (plus longtemps que toutes les échelles de temps physiques pouvant intervenir dans son étude). Si on imaginait, et ce n'est pas inconcevable, qu'il existe plusieurs solutions uniforme, pour un problème posé, cela signifierait, tant que l'hypothèse ergodique peut s'appliquer, que le système peut évoluer vers deux états possibles, autrement dit qu'il n'est pas, à l'échelle macroscopique, déterministe.

Si on étudie un système à l'équilibre thermodynamique, il n'est donc plus utile de définir les grandeurs macroscopiques à l'échelle mésoscopique, il suffit de les définir à l'échelle du volume global. Ceci justifie la confusion sur les termes mésoscopiques et macroscopiques : la cellule que nous choisirons est l'enceinte V elle-même.

β Temps de relaxation

Le temps n'apparaît pas dans la définition précédente, grâce à l'hypothèse ergodique. Examinons un instant la définition temporelle correspondante : la limite thermodynamique correspond à l'état du système lorsqu'on attend un temps infini. En réalité, à chaque problème physique correspond généralement un temps de relaxation caractéristique ; un système qui atteint l'équilibre sur une certaine échelle de temps, peut apparaître comme chaotique à des échelles de temps plus grande. Autrement dit, il peut exister différentes échelles de temps adaptées à l'étude d'un système.

Prenons l'exemple simple du système solaire : il est à l'équilibre à l'échelle du siècle. Pourtant, J. Laskar a montré qu'il était chaotique sur une échelle de quelques millions d'années.¹⁴ Sur cette grande échelle de temps, rien n'indique, à l'heure actuelle des connaissances, qu'il existe également un temps de relaxation. Mais il pourrait exister de plus grandes échelles de temps encore, sur lesquelles ce système atteindrait à nouveau un équilibre.

Au final, les systèmes physiques possèdent un ou plusieurs temps de relaxation propres, l'étude de leur équilibre thermodynamique est définie sur chaque échelle de temps.

γ Cas particuliers complexes

Avec les réserves expliquées au paragraphe précédent, on peut définir l'équilibre thermodynamique d'un système comme son état, au bout d'un temps long appelé temps de relaxation. Cette définition permet de couvrir des situations plus générales que le cas isotrope uniforme.

Par exemple, un champ extérieur (comme la gravitation, une micro-onde, un champ magnétique) ou des conditions aux bords non uniforme ou non isotrope (comme un gradient de température imposé par deux parois chauffées à des températures différentes, etc.), peuvent donner des solutions non uniformes ou non isotropes des différentes variables macroscopiques. Dans ce cas, il faut définir à l'équilibre un champ de température $T(x, y, z)$, de pression $p(x, y, z)$,¹⁵ de densité volumique $\rho_V(x, y, z)$, etc. Seuls des champs de variables intensives peuvent être définis, les variables extensives sont toujours définies globalement (E, N, V).

On remarque qu'il devient impossible, dans ce cas, de refaire l'expérience de pensée consistant à doubler la taille du système. Ces systèmes relèvent plutôt de la mécanique des fluides, qui sait traiter de situations relativement complexes. Cependant, on peut traiter, dans le cadre de ce cours, des situations plus simples, comme une dépendance selon une direction ($T(x)$, $p(x)$, $\rho(x)$, etc.) et on n'aura pas de difficulté, par exemple, à introduire une magnétisation selon un axe particulier.

14. J. Laskar, *Astron. Astrophys.* **287** (1994), p. L9.

15. $p_{xx}(x, y, z)$, $p_{xy}(x, y, z)$, $p_{xz}(x, y, z)$, $p_{yx}(x, y, z)$, $p_{yy}(x, y, z)$, $p_{yz}(x, y, z)$, $p_{zx}(x, y, z)$, $p_{zy}(x, y, z)$, $p_{zz}(x, y, z)$, dans un cas anisotrope.

b Postulat de l'entropie maximale

α Entropie thermodynamique

L'entropie thermodynamique a été introduite par Boltzmann, elle s'écrit

$$S = k_B \ln(\Omega) ; \quad (16)$$

où Ω est le nombre de micro-états qui a été défini précédemment. L'entropie thermodynamique dépend a priori du temps et devrait se déduire d'un calcul de probabilité temporelle. On la note cependant comme l'entropie statistique et on montrera que, dans l'hypothèse ergodique et à l'équilibre, ces deux définitions se confondent; en définitive, S sera calculée, comme toutes les variables macroscopiques, par un calcul de probabilité associé à une statistique de tirage aléatoire d'états.

β Second principe de la thermodynamique

Ce postulat est le plus important de la physique statistique. On postule que « l'entropie thermodynamique ne peut que croître au cours du temps ». L'entropie croît tant qu'elle est hors équilibre.

γ Entropie maximale

Lorsqu'un système a fini de relaxer, il atteint son état d'équilibre. On montrera, dans le cadre de l'ensemble d'équilibre microcanonique, qu'à l'équilibre, l'entropie statistique et l'entropie thermodynamique coïncident (voir la section **C1b δ**). Dans ce cas, on peut utiliser l'une ou l'autre des entropies.

Or, le principe précédent nous assure que l'entropie thermodynamique S_{therm} est à son maximum S_{max} , lorsque l'équilibre est atteint (puisque'elle ne peut que croître au cours du temps et qu'elle ne croît plus, puisque l'équilibre est atteint).

De façon parallèle, la théorie de l'information prévoit que l'entropie statistique S_{stat} est à un extremum lorsque le système est à l'équilibre, parce qu'il est alors à son degré d'information minimale. On retrouve la correspondance entre l'état relaxé (à un temps infini) et l'état le plus probable (quand la probabilité dans l'espace des phases est uniforme) qu'exprime l'hypothèse ergodique. On peut écrire, à l'équilibre, $S_{\text{therm}} = S_{\text{stat}}$.

Par contre, hors d'équilibre, S_{therm} et S_{stat} ne coïncident pas.¹⁶ Dans ce cours, on ne s'intéresse qu'à l'état d'équilibre, et on utilisera une approche purement statistique.

c Les ensembles d'équilibre

On s'intéressera principalement ici au cas standard d'un système isotrope uniforme à l'équilibre.

α Variables macroscopiques indépendantes

Une question n'a encore pas été abordée. Les variables macroscopiques sont-elles indépendantes? Hors équilibre, la réponse est généralement oui, de même que les variables microscopiques sont toutes indépendantes. Mais elle change à l'équilibre, et c'est même toute la richesse de la physique statistique.

16. Cf. Balian, *From microphysics to macrophysics*, vol. II, ed. Springer 2007 [1991]. La version française *Du microscopique au macroscopique*, ed. Marketing (1982) ne contient pas les chapitres 13 et 14, qui discutent de cela en détail.

Si on considère d'abord un fluide simple et sans interaction extérieure, les variables sont E, S, T, p, V, N et μ . Or, les états d'équilibre sont définis à l'aide de **trois** d'entre elles seulement, qui ne peuvent être choisies de façon quelconque. On verra qu'elles forment des couples de variables conjugués $(S, T), (V, p), (N, \mu)$, où on a écrit par convention dans un ordre (extensive, intensive). Il suffit de choisir une variable dans chaque couple pour décrire un état d'équilibre. E se classe à part, mais cela ne change rien à la conclusion précédente.

Si on rajoute un composant (c'est à dire une seconde espèce de particules, on note A_1 et A_2 les deux espèces de particules), il y aura un couple supplémentaire : on remplace (N, μ) par (N_1, μ_1) et (N_2, μ_2) . Et, ainsi de suite à chaque composant qu'on rajoutera dans le système. Si on soumet le système à un champ extérieur (par exemple magnétique B_z), il faut également introduire un moment conjugué m_z et ajouter le couple (B_z, m_z) .

β Choix d'un ensemble d'équilibre

Pour décrire un système statistique, il faudra donc faire le choix de le décrire par l'une ou l'autre des variables conjuguées de chaque couple. Par exemple, pour un fluide simple sans interaction extérieure, on pourra le décrire par $(S, V, N), (T, V, N), (T, p, N), (T, V, \mu), \dots$, en faisant attention que tous les choix ne sont pas admis cependant.

Si on choisit (S, V, N) , cela signifie qu'on étudie un système statistique en fixant ces trois paramètres et qu'on calcule les autres grandeurs statistiques, qui en dépendront, $T(S, V, N), p(S, V, N)$ ainsi que la chaleur spécifique à volume constant, etc. Si on choisit (T, V, μ) , cela signifie qu'on fixe ces trois paramètres et qu'on calcule les autres grandeurs $S(T, V, \mu), p(T, V, \mu), N(T, V, \mu) \dots$

Les conditions aux bords fixent physiquement ces choix, qui ne sont pas arbitraires. Par exemple, si on choisit d'étudier un système isolé, ne recevant ni énergie ou chaleur, ni particules, et astreint à un volume défini, on verra qu'on doit choisir le triplet (S, V, N) . On dit qu'on travaille dans l'ensemble d'équilibre **microcanonique**.

Si on place le système dans un environnement de température bien définie et qu'on l'autorise à échanger de la chaleur à ses bords, sans échanger de particules et toujours dans un volume fixe, on verra qu'on doit choisir le triplet (T, V, N) . On dit qu'on travaille dans l'ensemble d'équilibre **canonique** ou **isotherme**.

Si on place le système dans le même environnement, mais qu'on permet en plus l'échange de particules, on verra qu'il faut choisir le triplet (T, V, μ) . On dit qu'on travaille dans l'ensemble d'équilibre **grand-canonique**.

Si on considère un système isolé, comme dans l'ensemble microcanonique, mais qu'on impose la pression aux bords en permettant à l'enceinte de se déformer de façon adiabatique, il faut choisir le triplet (S, p, N) . On dit qu'on travaille dans l'ensemble d'équilibre **isobare**.

Si on considère un système dans l'environnement isotherme, mais qu'on impose la pression aux bords comme pour le cas précédent, on verra qu'il faut choisir le triplet (T, p, N) . On dit qu'on travaille dans l'ensemble d'équilibre **isotherme-isobare**.

On ne définira pas d'autres ensembles d'équilibres, mais il faudrait affiner ces définitions pour le cas de fluides composés. En général, l'introduction d'un champ d'interaction externe ne changera rien.

γ Équivalence des ensembles d'équilibre

Que l'on travaille dans l'ensemble microcanonique, à S, V et N fixés, et qu'on calcule les grandeurs d'équilibre $T^* = T(S, V, N), p^* = p(S, V, N)$ et $\mu^* = \mu(S, V, N)$, ou bien que l'on travaille dans l'ensemble grand canonique (pour fixer les idées), en choisissant T^*, V et μ^* , et qu'on calcule alors $S^* = S(T^*, V, \mu^*)$ et $N^* = N(T^*, V, \mu^*)$, on trouvera nécessairement $S^* = S$

et $N^* = N$, puisqu'il n'y a qu'un état d'équilibre pour un choix de trois variables macroscopiques.

Une autre façon de s'en convaincre est de se rappeler qu'à l'équilibre toutes les grandeurs macroscopiques atteignent leur valeur d'équilibre (la question des fluctuations autour de ces valeurs sera étudiée ultérieurement et confirmera totalement ce point de vue). Aussi, on peut toujours considérer formellement qu'on a fixé l'une ou l'autre de ces variables, puisqu'en définitive elles sont **toutes** fixées.

Ainsi, les conditions aux bords n'importent pas, l'état d'équilibre obtenu est toujours le même. Elles ne servent qu'à fixer la façon de mener les calculs. On appelle ce principe *l'équivalence des ensembles d'équilibre*.

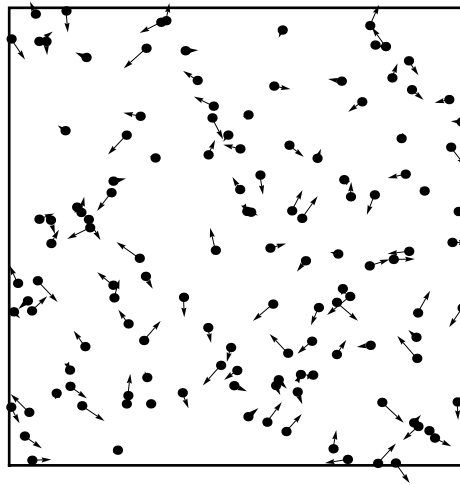
δ Cas non uniformes

Le principe d'équivalence des ensembles d'équilibre résiste en général à l'introduction de champs d'interaction extérieure, tant que l'uniformité est préservée. Par contre, si l'uniformité est rompue par des conditions aux bords particulières, on constate que ces conditions deviennent irremplaçables et on perd effectivement l'équivalence des ensembles d'équilibre. On peut éventuellement retrouver des équivalences partielles, mais ces systèmes doivent être étudiés au cas par cas.

C Ensemble microcanonique

1 Généralités

a Système isolé



On considère un gaz, un fluide ou un solide, composé de particules. Si elles sont toutes identiques, on dit que le fluide ou le gaz est simple, ou que le solide est pur. Sinon, c'est un système à plusieurs composants. On étudie le système formé par ces particules à l'équilibre, considéré comme isolé, c'est à dire n'échangeant ni énergie, ni chaleur, ni particules avec l'extérieur. On supposera de plus qu'il est placé dans une enceinte rigide. On travaille alors dans l'ensemble microcanonique d'équilibre thermodynamique (ou plus simplement **ensemble microcanonique**). Les contraintes $\delta U = 0$ et $\delta Q = 0$ imposent ¹ $\delta W = 0$, autrement dit aucune force ne travaille.

Les paramètres macroscopiques suivants sont donc fixés : E l'énergie totale du système, N le nombre de particule (plus précisément, s'il existe N_1 particules de l'espèce A_1 , N_2 de l'espèce A_2 , et ainsi de suite, les nombres N_i sont conservés composant par composant) et V le volume de l'enceinte. De plus, on montrera que l'entropie S est également constante dans l'ensemble microcanonique.

On peut toutefois généraliser ces définitions et inclure le cas où des forces travaillent, par exemple un champ de force extérieur agissant sur les particules, à condition de compter les énergies d'interaction dans le bilan. On perd alors la contrainte $\delta U = 0$ et on ne garde que $\delta Q = 0$. On peut montrer dans ce cas que l'entropie S est le seul paramètre macroscopique, mais nous ne l'étudierons pas.

1. Voir la section de thermodynamique ci-après.

b Entropie

α Multiplicateur de Lagrange

On calcule l'entropie thermodynamique à partir de l'entropie statistique donnée par la formule (15). On va appliquer le principe d'entropie maximale pour la déterminer. On va donc écrire que

$$\frac{dS}{dp_i} = 0 \iff -k_B \ln(p_i) - k_B = 0 \quad (17a)$$

où les dérivées sont exactes. La relation (17a) est cependant inexacte, car les p_i ne sont pas tous indépendants. Ils sont reliés par la condition de normalisation (4). Plutôt que de distinguer arbitrairement la variable $p_1 = 1 - \sum_{\substack{i \in \mathcal{J} \\ i \neq 1}} p_i$ parmi les Ω variables p_i , on va utiliser la technique des multiplicateurs de Lagrange. On introduit une variable supplémentaire λ et l'entropie modifiée :

$$\tilde{S} = S + \lambda \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i - 1 \right). \quad (17b)$$

On suppose de plus que la condition de normalisation (4) n'est pas vérifiée **a priori**, mais que \tilde{S} est maximale. Les équations d'extrémalisation de \tilde{S} s'écrivent

$$\frac{d\tilde{S}}{dp_i} = 0 \iff -k_B \ln(p_i) - k_B + \lambda = 0; \quad (17c)$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i = 1. \quad (17d)$$

La relation (17d) qui exprime que \tilde{S} est extrémale par rapport à λ redonne exactement la relation (4) qu'on avait écartée. Du coup, **à l'équilibre**, $\tilde{S} = S$ et on a obtenu les équations d'extrémalisation de S correctes, par cet élégant moyen.

Le multiplicateur de Lagrange, au lieu de supprimer une variable, nous a permis d'introduire une supplémentaire. On verra que λ , loin de n'être qu'un pur objet utile seulement au calcul, est une variable physique macroscopique; cette propriété des multiplicateurs de Lagrange est systématique.

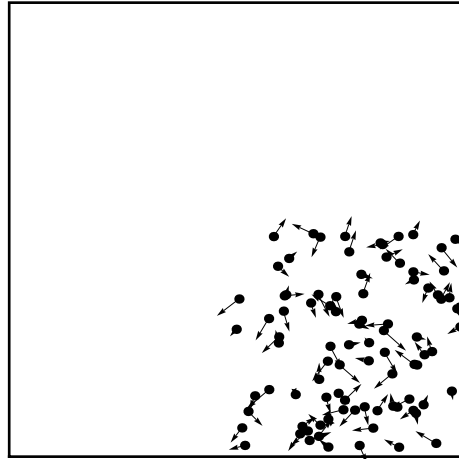
β Équiprobabilité

La relation (17c) nous donne la probabilité de chaque configuration :

$$p_i = e^{\frac{\lambda}{k_B} - 1}. \quad (18a)$$

On constate que « les probabilités de chaque configuration sont égales quand on se place dans l'ensemble microcanonique. » L'ensemble microcanonique correspond à l'ensemble probabiliste d'information minimale et toutes les configurations y sont équivalentes.

Il ne faut pas se méprendre sur l'interprétation de ce principe. Considérons par exemple une configuration totalement improbable où les particules sont confinées dans un coin du volume :



Cette configuration a autant de chance de se produire que la configuration plus réaliste représentée au début de la section ! ce qui semble contre-intuitif. Il faut considérer l'ensemble des configurations irréalistes et les comparer avec l'ensemble des configurations réalistes : le rapport entre le cardinal du premier et celui du second est un nombre infiniment petit, de sorte que, globalement, les premières n'ont aucune chance d'être réalisées, comparées aux secondes. La statistique sur les nombres de configurations contient toute l'information pertinente et compense l'absence apparente d'information qui s'exprime par l'équiprobabilité de chaque configuration.

γ Fonction de partition

On va récrire de façon plus élégante la probabilité p_i à l'aide du nombre de configuration

$$\Omega = \#\mathcal{J} . \quad (18b)$$

Ce nombre est appelé *fonction de partition de l'ensemble microcanonique* et parfois également noté Z_{mc} . On trouve :

$$p_i = \frac{1}{\Omega} . \quad (18c)$$

δ Formule de Boltzmann de l'entropie

On va maintenant retrouver la formule de Boltzmann, qui permet d'exprimer l'entropie à l'aide de Ω . On réinjecte la formule (18c) dans la définition de l'entropie statistique, ce qui donne :

$$S = -k_B \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k_B \ln(\Omega) \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i}_{=1} = k_B \ln(\Omega) .$$

On retrouve, à l'équilibre thermodynamique, la définition (16) : l'entropie statistique et l'entropie thermodynamique se confondent ; attention, on rappelle que ceci n'est valable que près de l'équilibre.

L'entropie mesure le désordre d'un système. Le cas où un système ne possède qu'un seul état (quand tous les paramètres sont gelés) correspond à $S = 0$, c'est l'ordre absolu.

On peut remarquer que le multiplicateur de Lagrange s'écrit

$$\lambda = -k_B \ln(\Omega) + k_B \quad (19)$$

soit finalement $\lambda = -S + k_B$. Comme annoncé, λ est un paramètre physique macroscopique.

c Densité d'états

α Équation d'état

On note \mathcal{H} l'énergie totale du système calculée avec les paramètres microscopiques, c'est le hamiltonien classique du système. Dans l'ensemble microcanonique, les paramètres microscopiques sont reliés par l'équation d'état (dite aussi équation maîtresse)

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = E \quad (20)$$

et ne peuvent être intégrés séparément. (20) est une contrainte de ces paramètres.

β Calcul de la fonction de partition

On récrit (18b) avec les variables conjuguées de position et d'impulsion, en utilisant la prescription (13) et en passant au continu. Plaçons-nous, pour clarifier les idées, à trois dimensions d'espace. On suivra généralement l'exemple (14) et on notera $d\Gamma \equiv d^{3N}q d^{3N}p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \cdots dx_N dy_N dz_N dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dp_{x2} \cdots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN}$, notation qu'on étendra pour tous les calculs à d'autres dimensions d'espace. On obtient alors

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H}=E,V} d\Gamma \quad (21)$$

où les indices $\mathcal{H} = E, V$, dans l'intégrale, indiquent qu'on doit réduire le domaine d'intégration aux paramètres compatibles avec les variables macroscopiques qui décrivent le système, à savoir (20), V (et N , qui est présent par ailleurs dans $d\Gamma$).

γ Densité d'états intrinsèque

Par définition, la densité d'états est le facteur qui provient du passage d'une somme discrète à une intégrale. Si on choisit des variables conjuguées et qu'on travaille dans l'ensemble microcanonique, on voit, dans l'expression précédente, qu'il vaut

$$\rho_{\text{mc}} = \frac{1}{h^{3N}} . \quad (22)$$

L'expression de ρ_{mc} doit parfois être reformulée dans des cas particuliers. Toutefois, l'illustration du résultat fondamental de l'ensemble microcanonique demeure toujours : la densité d'états pour des variables conjuguées est constante.

2 Calcul de l'entropie d'un gaz parfait

On va calculer l'entropie d'un gaz parfait isolé dans l'ensemble microcanonique de plusieurs façons. Ces différentes approches nous permettront de discuter de notions importantes pour l'ensemble du cours.

a Calcul exact

α Hamiltonien du gaz parfait

On considère le cas d'un gaz en dimension 3, constitué de particules identiques, de masse m et sans interaction. Précisons le hamiltonien classique du système :

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} \quad (23)$$

où $p_n = \|\mathbf{p}_n\| = \sqrt{p_{nx}^2 + p_{ny}^2 + p_{nz}^2}$ est l'impulsion radiale. Le système de N particules vérifie (20).

β Calcul de Ω

Calculons Ω le nombre de micro-états en dimension 3. Chaque intégrale $\int d^3q$ se factorise et donne un facteur V , de sorte que l'intégration sur les degrés de liberté de position $\int d^{3N}q$ donne un facteur global V^N . Puis, on écrit

$$\Omega = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H}=E} d^{3N}p \quad (24a)$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \delta\left(E - \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m}\right) d^{3N}p \quad (24b)$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \delta\left(\underbrace{\frac{p_{1x}^2}{2m} - \left(E - \frac{p_{1y}^2}{2m} - \frac{p_{1z}^2}{2m} - \sum_{m=2}^N \frac{p_m^2}{2m}\right)}_{\equiv (\alpha_1)^2/(2m)}\right) dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \prod_{n=2}^N d^3p_n$$

$$= \frac{mV^N}{h^{3N}} \int_{\alpha_1^2 > 0} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\delta(p_{1x} + \alpha_1) + \delta(p_{1x} - \alpha_1))}{\alpha_1} dp_{1x} \right) dp_{1y} dp_{1z} \prod_{n=2}^N d^3p_n \quad (24c)$$

$$= \frac{2mV^N}{h^{3N}} \int_{\alpha_1^2 > 0} \frac{1}{\underbrace{2\sqrt{mE - p_{1z}^2 - \sum_{m=2}^N p_m^2 - p_{1y}^2}}_{\equiv \alpha_2^2}} dp_{1y} dp_{1z} \prod_{n=2}^N d^3p_n$$

$$= \frac{2mV^N}{h^{3N}} \int_{\alpha_2^2 > 0} \left(\int_{-\alpha_2}^{\alpha_2} \frac{1}{\sqrt{\alpha_2^2 - p_{1y}^2}} dp_{1y} \right) dp_{1z} \prod_{n=2}^N d^3p_n \quad (24d)$$

$$= \frac{2\pi mV^N}{h^{3N}} \int_{\alpha_2^2 > 0} dp_{1z} \prod_{n=2}^N d^3p_n \quad (24e)$$

$$= \frac{2\pi mV^N (2mE)^{\frac{3N-2}{2}}}{N! h^{3N}} \mathcal{B}_{3N-2} \quad (24f)$$

$$= \frac{2\pi mV^N (2\pi mE)^{\frac{3N-2}{2}}}{N! h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2})} = \frac{1}{E \Gamma(\frac{3N}{2})} \left(\frac{V (2\pi mE)^{3/2}}{h^3} \right)^N \quad (24g)$$

où on passe de (24a) à la suivante en introduisant une fonction de Dirac qui traduit la contrainte $\mathcal{H} = E$ (le choix de l'énergie comme variable est fondamental et peut se comprendre à l'annexe sur l'oscillateur harmonique); la transformation de (24b) vers la suivante utilise la relation $\delta(f(x) - f(x_0)) = \delta(x - x_0)/|f'(x_0)|$; le facteur 2 qui apparaît après le calcul de (24c) correspondant à l'intégration de ces fonctions de Dirac. La condition $\alpha_1^2 > 0$ peut surprendre, puisqu'on a traduit la contrainte $\mathcal{H} = E$ dans la fonction de Dirac dans (24b), mais si elle n'est pas vérifiée, l'intégrale n'est tout simplement pas définie (on sort du domaine réel). Dans (24d), on intègre sur la variable p_{1y} en utilisant la primitive de $1/\sqrt{1-x^2}$ qui est Arcsinus. Paradoxalement, le résultat dans (24e) vaut π et ne dépend pas des bornes sur p_{1y} ; heureusement il reste la contrainte, qui s'écrit maintenant $\alpha_2^2 > 0$. Il reste exactement une boule de dimension $3N - 2$, dont l'intégrale est calculée après (24f). La démonstration, ainsi que la définition de \mathcal{B}_M sera donnée à la section suivante.

γ Mesure adaptée à une surface

Pourtant, le résultat est faux, pour la simple raison qu'il est inhomogène. Cela est facile à montrer, car, à part le facteur $1/E$, le terme qui est à la puissance N est sans dimension. L'erreur a été commise en introduisant la fonction de Dirac : la cellule $1/h^{3N}$ n'est pas adaptée à la mesure d'une hypersurface, seulement d'un hypervolume. En réalité, le résultat de l'équation (24a) ne donne pas une fonction de Dirac mais zéro, pour la simple raison qu'on a voulu calculer une surface avec la mesure d'un volume.

Il ne faut bien sûr pas s'en tenir là. Il ne faut pas oublier que la vraie formule est (18b), que l'on doit transformer en utilisant la prescription (13). Généralement, on obtient une mesure de volume, mais, dans ce calcul exact, on voit qu'on doit choisir une mesure adaptée à la surface. C'est exactement ce que l'on fait lorsqu'on introduit la fonction de Dirac dans (24b), qui est donc l'expression **exacte** de Ω , sauf qu'il faut multiplier le facteur $1/h^{3N}$ par e_0 , une échelle d'énergie qui n'est malheureusement pas bien définie.²

δ Expression finale de Ω

On multiplie le résultat donné en (24g) par e_0 :

$$\Omega = \frac{e_0}{E \Gamma(\frac{3N}{2})} \left(\frac{V(2\pi m E)^{3/2}}{h^3} \right)^N . \quad (25)$$

ϵ Facteur d'indiscernabilité

Si on calculait l'entropie à partir de 25, on vérifierait que la limite, quand $N \rightarrow \infty$, de S/N est divergente. Il y a en effet une erreur dans le résultat : il n'a pas été tenu compte de l'indiscernabilité des particules. Ce problème a été soulevé puis résolu par Gibbs à la fin du 19^{ème} siècle. La solution consiste à diviser l'expression calculée de Ω par $N!$, pour tenir compte de toutes les permutations possibles entre particules.

Quand on effectue une permutation, on passe d'un état à un autre état, ces deux états ont été compté séparément dans Ω . Pourtant, ils sont physiquement identiques. Le génie des physiciens a été de comprendre qu'il fallait ne pas les compter séparément.

De façon plus générale, quand on fait agir le groupe des permutations sur les configurations, on peut montrer que les classes d'équivalences ont toutes exactement $N!$ éléments, qui doivent être identifiés, ce qui explique qu'il suffit exactement de diviser par ce facteur pour trouver le bon nombre de classes. Cet argument n'est valable que dans une approche classique continue. Quand des observables, notamment l'énergie, sont quantifiées, on vérifiera, dans la partie sur les calculs statistiques semi-quantiques, que ce facteur n'est correct que pour des fermions.

ζ Expression de Ω tenant compte de l'indiscernabilité

On divise le résultat donné en (25) par $N!$:

$$\Omega = \frac{e_0}{E N! \Gamma(\frac{3N}{2})} \left(\frac{V(2\pi m E)^{3/2}}{h^3} \right)^N . \quad (26)$$

2. Le choix $e_0 = E$ correspond exactement au dernier calcul que l'on fera, ce qui prouve qu'il est à la fois intelligent mais inexact.

η Calcul de l'entropie

L'entropie s'écrit, d'après (16),

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \left[N \ln \left(\frac{V(2\pi m E)^{3/2}}{h^3} \right) + \ln \left(\frac{e_0}{E} \right) - \ln \left(\Gamma \left(\frac{3N}{2} \right) N! \right) \right].$$

Dans cette formule apparaissent des termes qui ne sont pas pertinents. On vérifie que les termes les plus divergents de l'entropie croissent linéairement avec N . Ceci exprime la propriété physique annoncée : « l'entropie est une quantité extensive ».

Conséquemment, il faut négliger les contributions non extensives de S . Pour le justifier, on va maintenant calculer S/N , qui est intensive, ou plutôt sa limite quand $N \rightarrow \infty$. On utilise le développement de Γ (on rappelle que $N! = \Gamma(N+1)$) qui s'écrit, dans une version logarithmique, $\ln(\Gamma(x)) = x \ln(x) - x + O(\ln(x))$, où le dernier terme signifie qu'on néglige des termes de l'ordre de $\ln(x)$ ou plus petits. Ici, on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{S}{N} &\underset{N \rightarrow \infty}{\sim} k_B \left\{ \ln \left[\frac{V(2\pi m E)^{3/2}}{h^3} \right] - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{5}{2} \right\} \\ &= k_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}. \end{aligned}$$

où on a écrit, par exemple, $3N/2 - 1 \sim 3N/2$ car la différence ne donne que des contributions négligeables. Finalement,

$$S = N k_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}. \quad (27)$$

Ceci est le résultat final, car les quantités V/N et E/N qui apparaissent sont bien intensives et ont une limite thermodynamique bien définie, quand on calcule S/N .

Il faut noter toutefois qu'on a supposé que e_0 ne dépendait pas de N pour jeter la contribution issue de $\ln(e_0/E)$ mais que ceci est impossible à démontrer rigoureusement.

b Calcul approché

α Expression approchée de Ω

Il existe une approche moins technique que l'on utilise couramment : on introduit, comme expliqué en **A I b**, une incertitude δE sur l'énergie E et on remplace l'équation maîtresse (20) par la condition $E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$. D'où l'expression :

$$\Omega = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E} d^{3N} p. \quad (28)$$

L'avantage principal est qu'on calcule un véritable volume dans l'espace des phases et que l'élément de volume $d\Gamma/h^{3N}$ est valable.

β Calcul de la boule $\mathcal{H} \leq E$

Dans l'expression précédente, δE est inconnue, mais on peut admettre qu'elle est suffisamment petite pour utiliser le calcul différentiel. On va donc préalablement calculer l'intégrale de

la boule $\mathcal{H} \leq E$, qui est analogue à l'expression trouvée en (24f), ce qui nous permettra, en passant, de justifier le résultat d'alors. On cherche

$$\int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N} p = \int_{(\sum_{m=1}^N \frac{p_m^2}{2m}) \leq E} dp_{x1} \cdots dp_{zN} \quad (29a)$$

où p_n est toujours la norme de l'impulsion \mathbf{p}_n . On fait le changement de variable $u_1 = p_{x1}/\sqrt{2mE}$, $u_2 = p_{y1}/\sqrt{2mE}$, $u_3 = p_{z1}/\sqrt{2mE}$, $u_4 = p_{x2}/\sqrt{2mE}$, ..., $u_{3N-2} = p_{xN}/\sqrt{2mE}$, $u_{3N-1} = p_{yN}/\sqrt{2mE}$, $u_{3N} = p_{zN}/\sqrt{2mE}$. L'intégrale (29a) devient

$$(\sqrt{2mE})^{3N} \int_{(\sum_{j=1}^{3N} u_j^2) \leq 1} \prod_{i=1}^{3N} du_i ; \quad (29b)$$

or, l'intégrale apparaissant dans (29b) est exactement l'hyperboule de rayon 1 et de dimension $3N$, que l'on note \mathcal{B}_{3N} . La volume exact d'une hyperboule \mathcal{B}_M est

$$\mathcal{B}_M = \frac{\pi^{M/2}}{\Gamma(\frac{M}{2} + 1)} . \quad (29c)$$

On rappelle que, pour M pair, $\Gamma(\frac{M}{2} + 1) = \frac{M}{2}!$. Finalement, (29a) s'écrit

$$\int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N} p = \frac{(\sqrt{2\pi mE})^{3N}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} . \quad (29d)$$

γ Calcul différentiel

On suppose que δE est suffisamment petit pour qu'on puisse écrire

$$\Omega = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\int_{\mathcal{H} \leq E + \delta E} d^{3N} p - \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N} p \right) \quad (30a)$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{V^N}{N! h^{3N}} \delta E \frac{d \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N} p}{dE} \\ &= \frac{V^N (\sqrt{2\pi mE})^{3N}}{N! h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{3N \delta E}{2E} . \end{aligned} \quad (30b)$$

δ Expression approchée de l'entropie

Finalement, on obtient, d'après (16),

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \left[N \ln \left(V \frac{(2\pi mE)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right) - \ln(N! \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)) + \ln \left(\frac{3N \delta E}{2E} \right) \right]; \quad (31)$$

on vérifie à nouveau que S est extensive. Si on utilise le développement de Γ dans sa version logarithmique et qu'on jette tous les termes non pertinents, on retrouve exactement l'expression (27). On doit en particulier jeter la contribution $+\ln(\frac{N\delta E}{E})$, bien que δE reste indéterminée.

c Calcul pratique

Plutôt que d'introduire des quantités indéterminées (que ce soit e_0 ou δE), on préférera directement remplacer la condition $E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$ par $\mathcal{H} \leq E$. On obtient alors

$$\Omega = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{\mathcal{H} \leq E} d^{3N} p = \frac{V^N (\sqrt{2\pi m E})^{3N}}{N! h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \quad (32)$$

expression qui redonne, au final, la bonne expression (27) de l'entropie, lorsqu'on utilise le développement de la fonction Γ .

Bien qu'encore un peu technique, ce calcul est débarrassé de certaines difficultés des précédents. Du point de vue conceptuel, cette simplification est également importante : il est indifférent d'intégrer, dans l'espace des phases, juste l'enveloppe $E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$ ou le volume complet $\mathcal{H} \leq E$. L'idée est que l'enveloppe est du même ordre de grandeur que le volume complet, que leur rapport est constant et donne une contribution constante dans l'entropie ; constante et donc négligeable, puisque l'entropie est extensive.

3 Lois thermodynamiques

a Premier principe

α Énoncé historique

Le premier principe de la thermodynamique stipule que la variation d'énergie, qui est une différentielle totale, s'écrit :

$$dE = \underbrace{\delta Q}_{= \text{échange de chaleur}} + \underbrace{\delta W}_{= \text{travail des forces}} . \quad (33)$$

C'est la généralisation aux gaz, fluides et autres systèmes statistiques, du théorème de l'énergie cinétique de la mécanique ponctuelle. Le premier terme correspond aux transferts de température entre corps et on verra que la température exprime l'agitation cinétique des particules, appelée ainsi agitation thermique.

Le second terme s'identifie directement, mais son calcul est très différent des calculs de travaux, tels qu'on les fait en mécanique du point.

Ces deux termes ne sont pas des différentielles exactes, d'où leur notation.

β Chaleur

Si un système évolue de façon quasi-statique, l'évolution est réversible et on est autorisé à écrire :

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS , \quad (34a)$$

tandis que, lors d'une réaction irréversible, on a

$$\delta Q_{\text{irr}} < T dS \quad (34b)$$

car dS se décompose en

$$dS = dS_{\text{ech}} + dS_{\text{créa}} = \frac{\delta Q}{T} + dS_{\text{créa}} . \quad (34c)$$

Autrement dit, il existe une partie dite de création de la variation d'entropie, qui ne correspond à aucun échange de chaleur.

γ Travail des forces extérieures

Si le système est soumis à une force extérieure, comme en mécanique du point, il lui correspond un travail, qui s'écrit de façon analogue. On peut citer la force de gravitation (qu'on néglige souvent), un champ électrique ou magnétique.

Certaines forces sont plus spécialement adaptées à la physique statistique. Par exemple, à la force de pression p exercée sur les parois correspond le terme

$$\delta W_{\text{pression}} = -pdV, \quad (35a)$$

où V est le volume et dV sa variation.

δ Potentiel chimique

Le potentiel chimique μ est l'énergie potentielle résultant de toutes les interactions du milieu que subit une particule. $-\mu$ est l'énergie qu'il faut fournir pour extraire la particule. Spontanément, les particules vont là où leur potentiel chimique est le plus bas (là où elles sont le plus stables). On l'appelle, dans d'autres contextes, énergie de cohésion.

Les N_α particules d'une même espèce A_α voient le même potentiel chimique μ_α ; à une variation δN_α de leur nombre leur correspond un terme de travail

$$\delta W_{\text{chimi}} = \mu_\alpha \delta N_\alpha. \quad (35b)$$

ϵ Énoncé complet

On obtient finalement

$$dE = TdS - pdV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha}, \quad (36a)$$

équation qui, paradoxalement, pourra être utilisée tout le temps. En effet, quand $TdS > \delta Q$ (cas irréversible), il vient également des termes irréversibles dans le travail, $\delta W_{\text{irr}} > \delta W_{\text{rev}}$, qui compensent exactement les termes manquants dans la chaleur.

Pour trouver les quantités thermodynamiques, on va identifier les coefficients de cette différentielle avec ceux de la différentielle formelle

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N_{\alpha}} dS + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, N_{\alpha}} dV + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial E}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S, V} dN_{\alpha}. \quad (36b)$$

L'énergie est une fonction génératrice, qui permet de calculer toutes les autres quantités thermodynamiques, elle est pour cela appelée *potentiel thermodynamique* de l'ensemble microcanonique.

ζ Température thermodynamique

On définit la température thermodynamique à partir de (36a) :

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N}. \quad (37a)$$

η Pression thermodynamique

De même, on définit la pression thermodynamique à partir de (36a) :

$$p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S, N}. \quad (37b)$$

θ Potentiel chimique thermodynamique

De même, on définit le potentiel chimique thermodynamique à partir de (36a) :

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} . \quad (37c)$$

b Inversion énergie—entropie

On a calculé, au 2, l'entropie définie dans l'ensemble microcanonique, elle s'écrit, pour un fluide simple, $S(E, V, N)$, où E , V et N sont les principaux paramètres macroscopiques. En d'autres termes, on utilise en pratique S et non E comme fonction génératrice des différentes grandeurs thermodynamiques. Il n'est pas possible d'utiliser directement (36a), qui fait intervenir $E(S, V, N)$. Il faut inverser E et S pour obtenir les bonnes équations.

α Approche statistique

Formellement, il s'agit du changement de variables $(E, V, N) \rightarrow (S, V, N)$. Comme tout changement de variable, il est régi par le jacobien de la transformation, qui s'écrit :

$$J = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} & \left. \frac{\partial V}{\partial E} \right|_{V,N} & \left. \frac{\partial N}{\partial E} \right|_{V,N} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} & \left. \frac{\partial V}{\partial V} \right|_{E,N} & \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{E,N} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} & \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{E,V} & \left. \frac{\partial N}{\partial N} \right|_{E,V} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} & 0 & 0 \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} & 1 & 0 \\ \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

tandis que le jacobien de la transformation inverse $(S, V, N) \rightarrow (E, V, N)$ s'écrit :

$$J^{-1} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} & \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{V,N} & \left. \frac{\partial N}{\partial S} \right|_{V,N} \\ \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} & \left. \frac{\partial V}{\partial V} \right|_{S,N} & \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{S,N} \\ \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} & \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{S,V} & \left. \frac{\partial N}{\partial N} \right|_{S,V} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} & 0 & 0 \\ \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} & 1 & 0 \\ \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

mais on a également

$$J^{-1} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} & 0 & 0 \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} & 1 & 0 \\ \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 / \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} & 0 & 0 \\ - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} / \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} & 1 & 0 \\ - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} / \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

d'où, en utilisant également (37a), (37b) et (37c),

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = 1 / \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} = \frac{1}{T} ; \quad (38a)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{V,N} = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} / \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} = \frac{p}{T} ; \quad (38b)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V,N} = - \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,N} / \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} = - \frac{\mu}{T} . \quad (38c)$$

β Approche thermodynamique

Les formules précédentes peuvent être retrouvées par une simple manipulation : il suffit de passer dE à droite dans (36a), de passer TdS à gauche et de finalement diviser par $-T$. On obtient

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (39)$$

c Calcul des grandeurs thermodynamiques

Quand on travaille dans l'ensemble microcanonique, on connaît a priori E , V , et N . On peut déterminer les autres grandeurs, en suivant le chemin suivant, qui récapitule tout ce qui précède.

α Calcul de la fonction de partition

On calcule d'abord le nombre de micro-états $\Omega(E, V, N)$ (c'est toujours le morceau de bra-voure) puis on déduit $S = k_B \ln \Omega$.

À partir de la fonction $S(E, V, N)$, on calcule les autres quantités, en utilisant implicitement l'inversion $E \leftrightarrow S$.

β Calcul des paramètres principaux

On calcule les grandeurs thermodynamique T , p et μ à l'aide des formules (38a), (38b) et (38c), d'où

$$T = 1 \left/ \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N}; \quad (40a)$$

$$p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}; \quad (40b)$$

$$\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}. \quad (40c)$$

γ Calcul des autres paramètres

On peut calculer la capacité calorifique à volume constant, qui s'écrit³

$$C_v = -\frac{1}{T^2} \left(\left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{V,N} \right)^{-1}. \quad (40d)$$

On utilise T , qui a été calculé plus haut. Il faut noter que C_v est une quantité extensive.

Pour un gaz parfait, en utilisant (27), on trouve à trois dimensions

$$C_v = \frac{3Nk_B}{2}. \quad (40e)$$

δ Cas d'un système non isolé

Si on étend l'ensemble microcanonique au cas où toutes les transformations sont adiabatiques, de sorte qu'on ait $\delta Q = 0$, alors, pour un système non isolé, $\delta E \neq 0$ et, d'après (34a), seule S est conservée. Les variables macroscopiques du système sont (S, V, N) .

3. Cette formule n'est jamais indiquée dans les livres, ce qui montre qu'on calcule rarement la capacité calorifique dans l'ensemble microcanonique.

Pour le calcul de T , p et μ , il faut utiliser directement (37a), (37b) et (37c). Quant à la capacité calorifique, elle s'écrit

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \left(\left. \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right|_{V,N} \right)^{-1}. \quad (40f)$$

4 Fluctuations

Les grandeurs thermodynamiques fluctuent, l'équilibre thermodynamique n'est atteint que dans une certaine limite. On verra plus loin que ces fluctuations, qui peuvent être importantes en valeur absolue, sont toujours infinitésimales en valeur relative (quasiment nulles de fait).

L'ensemble microcanonique n'est pas bien adapté à l'étude de ces fluctuations; l'essentiel des résultats sera établi dans l'ensemble canonique et nous nous contenterons ici d'établir et de discuter quelques notions élémentaires.

a Variables extensives

α Différence essentielle entre variables

Les fluctuations des variables extensives n'ont pas la même signification que les fluctuations des variables intensives. Une variable extensive peut fluctuer *a priori* sans que le système sorte de l'équilibre thermodynamique tel qu'il a été défini au **B3 a α** .

Par exemple, si on considère deux systèmes strictement identiques, séparés par une paroi, et que l'on retire la paroi, le nouveau système sera encore à l'équilibre immédiatement, rien ne changera, bien que certaines variables aient varié du double, comme V , N , S ou E .

Bien sûr, les variations de N auront un sens plus profond, quand on sera dans l'ensemble grand-canonique, ce qui n'empêchera pas d'y reproduire la même expérience de pensée. Ce qu'il faut simplement retenir, c'est que les fluctuations des variables extensives ne concernent pas l'équilibre thermodynamique, à l'inverse de celles des variables intensives comme on le verra.

β Idéalisme de l'ensemble microcanonique

Par définition, les principales variables extensives, S , E , V et N sont fixées, dans l'ensemble microcanonique. Certes, on a éventuellement introduit une incertitude δE sur la mesure de E ; non seulement cette incertitude est-elle théorique et donnée à l'avance, mais elle a été finalement éliminée des résultats, ce qui était nécessaire puisqu'elle est, en pratique, arbitraire.

On aurait pu introduire de même des incertitudes sur N et V . On ne l'a pas fait car ce n'est pas utile pour définir l'entropie S . Ces incertitudes sont purement théoriques et disparaissent des expressions des grandeurs thermodynamiques, de la même façon que δE .

Les autres grandeurs extensives sont des quantités thermodynamiques, qui dépendent de E , V et N . Par exemple, $S(E, V, N)$ dépend de E et on calcule une incertitude théorique $\delta S = \delta S_{\text{prop}} + \delta S_{\text{calc}}$, avec $\delta S_{\text{calc}} = \left| \frac{\partial S}{\partial E} \right| \delta E = \frac{1}{T} \delta E$ et δS_{prop} est l'incertitude intrinsèque.⁴ On pourrait faire de même pour toutes les quantités extensives dérivées, comme la capacité calorifique.

Si le système n'est pas isolé, les seules variables de bases sont S , V et N , on peut leur associer, de la même façon, une incertitude arbitraire δS , etc. Il n'est besoin que d'en prendre une seule non nulle et de dériver toutes les autres à partir de celle-ci.

4. Dans le cadre de ce cours, elle peut être choisie arbitrairement et on la prend généralement nulle.

En définitive, toutes les incertitudes liées à des grandeurs extensives sont théoriques et arbitraires. L'ensemble microcanonique est un ensemble *idéal* et ses fluctuations ne peuvent être calculées. C'est une spécificité de cet ensemble d'équilibre.

b Variables intensives

α Grandeurs thermodynamiques et grandeurs réelles

La situation est très différente pour les quantités intensives, mais le calcul de leurs fluctuations restera, pourtant, difficilement accessible.

Il faut bien distinguer les grandeurs thermodynamiques, qui sont des fonctions de E , V et N et correspondent aux valeurs d'équilibres, et les grandeurs physiques réelles, que l'on définit localement. Seules ces dernières admettent des fluctuations.

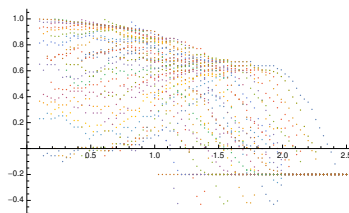
β Température

On verra, grâce au théorème d'équipartition qui sera prouvé dans l'ensemble canonique, que la température correspond localement à l'agitation cinétique : « à chaque degré de liberté possédant une énergie quadratique correspond une énergie d'agitation locale $\varepsilon = k_B T/2$ ».

Dans un gaz parfait à trois dimensions, l'énergie cinétique d'une molécule s'écrit $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m)$ et met en jeu les trois degrés de liberté p_x , p_y et p_z . D'après le théorème d'équipartition, son énergie thermique s'écrit donc $\varepsilon = (3/2)k_B T$.

La quantité $2\varepsilon/(3k_B)$ correspond à une mesure locale de la température et admet des fluctuations, contrairement à la température thermodynamique T donnée par la formule (40a). Il faut toutefois se rappeler la définition des grandeurs macroscopiques, qui a été expliquée au **2b** : elles doivent être définies sur une échelle mésoscopique ℓ et non à l'échelle atomique ou moléculaire comme l'est justement $2\varepsilon/(3k_B)$.

La température locale sera donc la valeur moyenne de $2\varepsilon/(3k_B)$ dans une cellule mésoscopique de taille ℓ . Si on tentait de la définir sur une échelle plus petite, les fluctuations seraient trop importantes, ce qui justifie le choix de ℓ . La figure suivante montre une simulation des fluctuations d'une grandeur X moyennée dans une cellule de taille variable, en fonction de la taille. La taille acceptable pour définir la grandeur macroscopique est celle pour laquelle les fluctuations δX sont d'un ordre de grandeur inférieures à la moyenne, $\delta X \ll \langle X \rangle$.



Au final, on écrit

$$k_B T_{\text{loc}} = \frac{2}{3} \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \quad (41)$$

où la moyenne est prise dans la cellule mésoscopique.

On pourra avoir une idée des fluctuations de la température locale, quand on travaillera dans l'ensemble canonique. Dans l'ensemble microcanonique, ce serait une tâche trop difficile.

D Ensemble canonique

1 Généralités

Un système de particules est dans l'ensemble canonique d'équilibre thermodynamique quand sa température est imposée. Étudions d'abord sur un exemple comment on peut imposer une température à un système.

a Système thermostaté

α Systèmes en contact avec une paroi filtrante

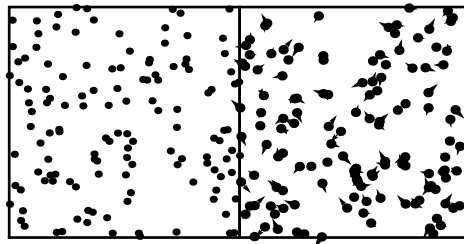


FIGURE 4 – Les systèmes 1 et 2 sont en contact à travers la paroi, qui ne laisse pas passer les particules mais permet les échanges thermiques.

Considérons un gaz confiné dans un volume, en contact avec un autre gaz, comme représenté sur le schéma ci-dessus. On suppose que le contact permet des échanges de chaleur mais pas de particules (de sorte qu'il est inutile de savoir si les gaz des deux systèmes sont différents ou non). L'ensemble est isolé.

On notera E_1 l'énergie du premier système, V_1 son volume et N_1 le nombre de particules qui le constituent, et E_2 , V_2 , N_2 les grandeurs statistiques analogues pour le second système. Les hypothèses physiques choisies au départ nous indiquent que V_1 , V_2 , N_1 et N_2 sont conservées au cours du temps.

De plus, $E = E_1 + E_2$, l'énergie totale de l'ensemble des systèmes, est conservée, car ce grand système est isolé; on l'étudie dans l'ensemble microcanonique ($V = V_1 + V_2$ et $N = N_1 + N_2$ sont également conservées, mais ce n'est pas pertinent et d'ailleurs N peut ne pas être une grandeur statistique, si les systèmes n'ont pas les mêmes constituants).

β Entropie maximale à l'équilibre

Comme le grand système est dans l'ensemble microcanonique, à l'équilibre son entropie doit être maximale. Comme les systèmes sont rigidement séparés, le nombre de micro-états

s'écrit ¹ $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ et $S = k_B \ln(\Omega) = S_1 + S_2$, où S_i est l'entropie du système i .

S doit être maximale par rapport à toute variable, en particulier par rapport à E_1 (ou E_2 , ça donnerait le même résultat). On écrit :

$$\begin{aligned}
 \underbrace{0 = \frac{dS}{dE_1}}_{\text{à l'équilibre}} &= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} \\
 &= \left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \underbrace{\frac{dE_2}{dE_1}}_{=-1} \\
 &= \left. \frac{1}{T_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} \\
 &= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}
 \end{aligned} \tag{42}$$

où on a utilisé le fait que E , V_1 , V_2 , N_1 et N_2 sont conservés. T_1 et T_2 sont les températures thermodynamiques des deux systèmes selon la définition (37a). On en déduit qu'à l'équilibre $T_1 = T_2$: les deux systèmes ont la même température, dès lors qu'on autorise les échanges de chaleur.

γ Bain thermostatique

Lorsqu'un des deux systèmes est plus important que l'autre, $N_2 \gg N_1 \iff V_2 \gg V_1 \iff E_2 \gg E_1$, le couplage entre les deux ne peut perturber le plus grand. Sa température est fixée et le résultat qu'on vient de montrer prouve que le petit système adopte la température du grand.

On dit que le petit système est thermostaté, ou que le grand est un bain thermostatique. D'autres configurations existent pour imposer la température d'un système.

b Entropie statistique

α Contrainte physique

Considérons dorénavant un système dont la température est imposée. Comme on le comprend dans l'exemple précédent, il n'est pas isolé, contrairement aux systèmes qui ont été étudiés dans l'ensemble microcanonique.

En particulier, son énergie n'est pas fixée. Cependant, elle doit avoir une valeur d'équilibre, que l'on notera $\langle E \rangle \equiv U$, lorsqu'on se place à l'équilibre thermodynamique.

À l'inverse, sa température est fixée et on verra qu'elle se substitue à S parmi les grandeurs thermodynamiques macroscopiques, qui décrivent le système.

L'expression $U = \langle E \rangle$ est en fait une contrainte, qui peut s'écrire, dans l'approche statistique de tirages aléatoires obtenue à l'aide de l'hypothèse ergodique,

$$\sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i = U \tag{43}$$

où E_i est l'énergie microscopique totale de chaque configuration i .

1. Il n'y a pas de facteur d'indiscernabilité entre les deux systèmes, puisqu'on peut toujours déterminer dans quel système une particule se trouve. Les facteurs d'indiscernabilité sont $1/N_1!$ et $1/N_2!$.

β Multiplicateurs de Lagrange

On applique, comme pour l'ensemble microcanonique, le principe d'entropie maximale pour déterminer les grandeurs thermodynamiques du système, qui s'avèreront différentes.

On sait qu'on ne peut écrire directement $dS/dp_i = 0$, car il faut prendre en compte les différentes contraintes. On va encore utiliser des multiplicateurs de Lagrange.

La contrainte de normalisation existe toujours et on lui associe encore un paramètre λ . On a une seconde contrainte, qui a été démontrée plus haut. Comme elle est reliée aux fluctuations de l'énergie, on lui associe un paramètre noté λ_E . L'entropie modifiée que l'on doit extrémaliser s'écrit

$$\tilde{S} = S + \lambda \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i - 1 \right) + \lambda_E \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i - U \right) \quad (44a)$$

où S est toujours donnée par (15). On suppose que ni la condition de normalisation (4), ni la condition supplémentaire (43) ne sont vérifiées a priori mais que \tilde{S} est maximale. Les équations d'extrémalisation de \tilde{S} s'écrivent

$$\frac{d\tilde{S}}{dp_i} = 0 \iff -k_B \ln(p_i) - k_B + \lambda + \lambda_E E_i = 0 ; \quad (44b)$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i = 1 ;$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda_E} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i = U . \quad (44c)$$

On retrouve encore la relation (4) qu'on avait écartée. La relation (44c) donne par ailleurs (43). À l'équilibre, $\tilde{S} = S$ et on a les bonnes relations d'extrémalisation.

γ Probabilité pondérée par l'énergie

La relation (44b) nous donne la probabilité de chaque configuration :

$$p_i = e^{\frac{\lambda}{k_B} + \frac{\lambda_E E_i}{k_B} - 1} . \quad (45a)$$

On constate que « les probabilités de chaque configuration sont pondérées par un facteur exponentiel, dont l'argument varie linéairement avec l'énergie des configurations. » Ce facteur préfigure le facteur de Boltzmann, comme nous allons très vite le constater.

δ Fonction de partition canonique

Introduisons ce qui pourrait sembler un simple facteur de normalisation :

$$Z = \sum_{i \in \mathcal{J}} e^{\frac{\lambda_E E_i}{k_B}} . \quad (45b)$$

C'est la fonction de partition canonique, à partir de laquelle peuvent se dériver toutes les grandeurs thermodynamiques. La probabilité peut s'écrire maintenant :

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{\frac{\lambda_E E_i}{k_B}} . \quad (45c)$$

ε Expression de l'entropie

On va trouver l'expression de l'entropie dans l'ensemble canonique. On réinjecte la formule (45c) dans la définition de l'entropie statistique, ce qui donne, à l'équilibre,

$$S = -k_B \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i \left(\frac{\lambda_E E_i}{k_B} - \ln Z \right) = k_B \ln(Z) \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i}_{=1} - \lambda_E \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i}_{=U} = -\lambda_E U + k_B \ln Z. \quad (46)$$

Cette expression n'est pas encore finale, car on n'a pas encore explicité le multiplicateur de Lagrange λ_E .

ζ Transformation de Legendre

Posons $\mathcal{M} = k_B \ln Z$. Notons que $\mathcal{M} = S + \lambda_E U$, donc on peut calculer sa dérivée partielle par rapport à λ_E . On trouve

$$\left. \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \lambda_E} \right|_{V,N} = \frac{k_B}{Z} \sum_{i \in \mathcal{J}} \left. \frac{\partial e^{\frac{\lambda_E E_i}{k_B}}}{\partial \lambda_E} \right|_{V,N} = \sum_{i \in \mathcal{J}} E_i \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i}{k_B}}}{Z}}_{=p_i} = U. \quad (47a)$$

On peut alors récrire l'entropie :

$$S = \mathcal{M} - \lambda_E \left. \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \lambda_E} \right|_{V,N}. \quad (47b)$$

Les dérivées partielles peuvent être comprises comme des dérivées totales, à condition de garder N et V fixes.² De cette façon, (47b) s'interprète comme une transformation de Legendre entre S et \mathcal{M} .

On renvoie à l'annexe sur les transformées de Legendre pour les détails mathématiques. Explicitons toutes les variables du problème. Par construction, S dépend de U , V et N . A priori, \mathcal{M} dépend de ces mêmes variables et de λ_E .

La transformation de Legendre consiste à substituer une variable par une autre (en l'occurrence ici U et λ_E). La relation (47b) exprime le fait que S est la transformée de Legendre de \mathcal{M} , ce qui nous assure que S ne dépend pas³ de λ_E . Mais \mathcal{M} est donc la transformée de Legendre de S , ce qui démontre que \mathcal{M} ne dépend pas de U . En résumé, on fait la transformation

$$S(U, V, N) \longleftrightarrow \mathcal{M}(\lambda_E, V, N). \quad (48)$$

η Température et multiplicateur de Lagrange

La relation réciproque de (47a) s'écrit

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} = -\lambda_E \quad (49a)$$

mais cette quantité nous est connue, c'est $1/T$. On vient de trouver la quantité physique associée au multiplicateur de Lagrange, on a :

$$\lambda_E = -\frac{1}{T}. \quad (49b)$$

Comme T est fixé par le thermostat, λ_E est fixée également, c'est notre nouvelle grandeur statistique, qui remplace l'entropie S , puisque cette dernière peut fluctuer dans l'ensemble canonique.

2. On aurait pu ajouter « et U fixe » mais on va montrer que \mathcal{M} ne dépend pas de U .

3. Ce que nous savions déjà ; attention, il s'agit de S , pas de \tilde{S} . S dépend de U à travers les contraintes qui relient les probabilités p_i mais pas de λ_E .

θ Facteur de Boltzmann

Il est temps d'écrire enfin la fonction de partition et la probabilité en fonction de la température. La fonction de partition s'écrit, d'après ce qui précède,

$$Z = \sum_{i \in \mathcal{J}} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (50a)$$

et la probabilité de chaque configuration

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z} . \quad (50b)$$

Il est apparu le facteur de Boltzmann $e^{-E_i/(k_B T)}$ dans ces deux expressions.

c Densité d'états canonique

α Calcul de la fonction de partition

On récrit (50a) dans une approche continue, exactement comme on l'a fait pour l'ensemble microcanonique. On reprend la formule (21), en y mettant le facteur de Boltzmann. On obtient, avec les mêmes notations et toujours à trois dimensions,

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{6N}} e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma \quad (51)$$

où on a introduit la notation traditionnelle $\beta = 1/(k_B T)$ et \mathcal{H} est le hamiltonien complet. Il manque le facteur $1/N!$ pour le cas où les particules sont indiscernables.

Avant d'aller plus loin, il convient d'observer une différence essentielle entre (21) et (51). L'intégrale dans l'espace des phases n'est pas limitée à l'hypersurface $\mathcal{H} = E$, ni même à une couche $E \leq \mathcal{H} \leq E + \delta E$; elle est complète. Ce qui remplace la contrainte est justement le facteur de Boltzmann, qui sélectionne automatiquement les bonnes zones de l'espace des phases.

Pour le dire autrement, la coupure sèche de l'ensemble microcanonique a été remplacée par une coupure douce. Une autre remarque s'impose : avec cette coupure douce, c'est tout l'espace $\mathcal{H} \leq E$ qui est sélectionné, contrairement à la définition utilisée pour le calcul de (24g), mais en accord avec celui de (32). Il ne faut pas se méprendre, les définitions de Z et Ω diffèrent et, comme on le verra, les calculs qui en découlent également. Il n'en est pas moins rassurant que les domaines d'intégrations correspondent plus ou moins.

β Densité d'états intrinsèque

Le calcul de la densité d'états, dans l'ensemble canonique, s'ensuit immédiatement du calcul de la fonction de partition et on trouve

$$\rho_c = \frac{e^{-\beta E}}{h^{3N}} . \quad (52)$$

Comme précédemment, il faut préciser que cette formule n'est pas totalement générale, elle n'a été donnée que pour un cas standard en dimension trois et devra être ajustée selon les cas.

2 Calcul de l'entropie d'un gaz parfait

a Fonction de partition

On considère un gaz parfait simple (c'est à dire à un composant). Son énergie est donnée par \mathcal{H} le hamiltonien (23). Sa fonction de partition s'écrit en utilisant (51). Comme la position des particules est libre dans toute l'enceinte, il sort un facteur V^n . On ajoute de plus le facteur d'indiscernabilité $1/N!$, d'où finalement :

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}} d^{3N} p \\
 &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m}} d^{3N} p \\
 &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \prod_{n=1}^N e^{-\frac{p_n^2}{2mk_B T}} d^{3N} p \\
 &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{n=1}^N \left(\int_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} d^3 p \right) \\
 &= \frac{V^N (\sqrt{2mk_B T})^{3N}}{N! h^{3N}} \left(\int_{\mathbb{R}^3} e^{-u^2} d^3 u \right)^N \\
 &= \frac{V^N (\sqrt{2mk_B T})^{3N} \sqrt{\pi}^{3N}}{N! h^{3N}} = \frac{V^N (\sqrt{2\pi mk_B T})^{3N}}{N! h^{3N}} \tag{53}
 \end{aligned}$$

où on a fait le changement de variable $p_i = \sqrt{2mk_B T} u_i$, $i = x, y, z$.

b Factorisation

L'intégrale précédente se factorise, au facteur $1/N!$ près, en N intégrales gaussiennes tridimensionnelles identiques (il aurait été préférable de la factoriser en $3N$ intégrales gaussiennes à une dimension, le choix de cette présentation n'a été fait que pour des raisons de place et d'esthétique.)

De façon plus générale, dans l'ensemble canonique, dès que deux degrés de liberté a_1 et a_2 correspondent à deux termes séparés dans l'énergie, i.e. $\mathcal{H}(a_1, a_2) = \mathcal{H}_1(a_1) + \mathcal{H}_2(a_2)$, on peut factoriser la fonction de partition Z et écrire

$$Z = Z_1 Z_2$$

où chaque fonction $Z_i(a_i)$ ne dépend que d'un des deux degrés de liberté.

c Calcul de l'énergie moyenne

On a, en utilisant l'approximation de Stirling $\ln(N!) \approx N \ln N - N$,

$$\mathcal{M} = k_B \ln Z = N k_B \left[\ln \left(\frac{V (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{N h^3} \right) + 1 \right] \tag{54}$$

d'où, d'après (47a), l'énergie moyenne se déduit en remarquant que la puissance de T est $3/2$, donc celle de λ_E est $-3/2$,

$$U = N k_B \left(-\frac{3}{2} \frac{\lambda_E^{-\frac{5}{2}}}{\lambda_E^{-\frac{3}{2}}} \right) = -\frac{3}{2} N k_B \lambda_E^{-1} = \frac{3}{2} N k_B T . \tag{55}$$

d Calcul de l'entropie

Si on utilise enfin (46), on peut calculer l'entropie thermodynamique, en substituant (54) et (55),

$$S = \mathcal{M} + \frac{U}{T} = Nk_B \left[\ln \left(\frac{V(2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (56)$$

qui est la même expression que (27), quand on exprime T en fonction de U à l'aide de (55) et qu'on identifie U (de l'ensemble canonique) à E (de l'ensemble microcanonique).

Les calculs sont encore techniques mais incomparablement plus simples que dans l'ensemble microcanonique. L'identité (55) est fondamentale, on va la retrouver maintenant par l'approche thermodynamique.

e Théorème d'équipartition

Il est temps de démontrer le théorème d'équipartition. On va démontrer que la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'une particule $p^2/(2m)$ est égale à $3k_B T/2$. Pour un gaz parfait, cette moyenne vaut donc exactement E/N , ce qui signifie simplement que toute l'énergie est d'origine cinétique, ce qui est conséquent avec l'expression du hamiltonien (23), et qu'en moyenne, toutes les particules ont la même énergie, ce qui est conséquent avec le principe d'indiscernabilité.

α Fonction de partition en l'absence de moment cinétique

De façon exceptionnelle, le théorème d'équipartition se démontre avec un gaz réel, à condition que les termes cinétique et d'interaction se séparent dans le hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} + \sum_{\substack{m=1..N \\ n=1..N}} V(\|\mathbf{q}_m - \mathbf{q}_n\|); \quad (57)$$

on notera, par souci de clarté, le second terme simplement V dans les calculs qui suivent. On récrit (51), en incluant le facteur d'indiscernabilité $1/N!$,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{6N}} e^{-\beta \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} - \beta V} d\Gamma \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta V} d^{3N} q \left(\int_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} d^3 p \right)^N \\ &= \frac{(\sqrt{2\pi mk_B T})^{3N}}{N! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta V} d^{3N} q \end{aligned} \quad (58)$$

où on a fait le même changement de variable $t = p/\sqrt{2mk_B T}$ que pour le gaz parfait.

β Valeur moyenne de l'énergie cinétique

Supposons, par simplicité, que l'on cherche la valeur moyenne de $p_1^2/(2m)$, l'énergie cinétique de la particule 1. Le résultat sera indépendant de ce choix. Le poids de Boltzmann est donné par (50b) d'où

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{p_1^2}{2m} \right\rangle &= \frac{1}{ZN!h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{6N}} \frac{p_1^2}{2m} e^{-\beta \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2m} - \beta V} d\Gamma \\
&= \frac{1}{ZN!h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta V} d^{3N}q \int_{\mathbb{R}^3} \frac{p_1^2}{2m} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} d^3p_1 \left(\int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3p \right)^{N-1} \\
&= \frac{m^{\frac{3N}{2}} 2^{\frac{3N}{2}-1} \pi^{\frac{3(N-1)}{2}} k_B T^{\frac{3(N+1)}{2}}}{ZN!h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta V} d^{3N}q \left(\int_{\mathbb{R}} t^2 e^{-\frac{t^2}{2}} d^3t \right)
\end{aligned}$$

où l'intégrale sur l'impulsion p_1 s'est singularisée à cause du facteur cinétique, et on a effectué le changement de variable $t = p/\sqrt{2mk_B T}$ partout, y compris dans cette intégrale. Le calcul⁴ de la dernière intégrale donne $3(\pi)^{3/2}$, d'où finalement :

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{3(2\pi mk_B T)^{3N/2} k_B T}{2ZN!h^{3N}} = \frac{3k_B T}{2} \quad (59)$$

où on a remplacé Z par l'expression (58).

γ Interprétation

On aurait pu faire le calcul en factorisant chaque degré de liberté individuellement (p_x , p_y et p_z). On démontre ainsi le théorème d'équipartition : « *chaque degré de liberté, qui participe à l'énergie cinétique donne une contribution $k_B T/2$ à l'énergie totale* ».

En fait, le théorème est un peu plus général que cela : dès qu'un terme du hamiltonien \mathcal{H} est quadratique, on peut calculer sa valeur moyenne et on trouve $k_B T/2$ par terme (correspondant à un degré de liberté). Par exemple, pour un oscillateur harmonique classique, chaque degré de liberté de position contribue à hauteur de $k_B T/2$. C'est encore le cas pour les degrés de liberté internes, comme une rotation ou une vibration de molécules, qui sont généralement traités de façon harmonique.

Par contre, il faut faire attention que U l'énergie moyenne peut avoir des contributions différentes, aussi, à trois dimensions $E/N \neq 3k_B T/2$ sauf pour les gaz parfaits.

Enfin, il s'agit de valeurs moyennes. L'énergie cinétique des particules peut fluctuer, au même titre que l'énergie totale. Mais, leurs fluctuations sont trop difficiles à calculer.

δ Distribution de vitesse de Maxwell

Dans le calcul précédent, on a utilisé une moyenne sur les impulsions, avec la pondération $e^{-\beta p^2/(2m)}$, qui provient du facteur de Boltzmann. On peut ainsi définir la loi de probabilité de vitesse à une particule et à trois dimensions

$$\mathcal{P}(p) = \frac{e^{-\beta p^2/(2m)}}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \quad (60a)$$

qui est appelée loi de distribution de Maxwell. On l'a correctement normalisée, de sorte que

$$\int \mathcal{P}(p) d^3p = 1. \quad (60b)$$

4. On écrit $\int_{\mathbb{R}} (t_x^2 + t_y^2 + t_z^2) e^{-t^2/2} d^3t = 3 \int_{\mathbb{R}} t_x^2 e^{-t_x^2/2} dt \int_{\mathbb{R}} e^{-t_y^2/2} dt \int_{\mathbb{R}} t_z^2 e^{-t_z^2/2} dt$, or $\int_{\mathbb{R}} t^2 e^{-t^2/2} dt = 2 \int_0^\infty t^2 e^{-t^2/2} dt = 2 \left[-t e^{-t^2/2} \right]_0^\infty + 2 \int_0^\infty e^{-t^2/2} dt = 2\sqrt{\pi}/2 = \sqrt{\pi}$ car le crochet donne 0 en $t = 0$ et ∞ .

3 Lois thermodynamiques

On ne rediscutera pas ici des approches comparées. Par contre, on va introduire de nouvelles et importantes grandeurs thermodynamiques.

a Énergie libre

α Définition

On définit l'énergie *libre*, ou encore *potentiel thermodynamique* de l'ensemble canonique, la quantité

$$F \equiv -k_B T \ln Z . \quad (61a)$$

Elle est la fonction génératrice, qui permet de calculer les autres grandeurs thermodynamiques.

β Transformation de Legendre

D'après (46), on a

$$F = U - TS \quad (61b)$$

et, d'après (47a), on trouve

$$-\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial T\mathcal{M}}{\partial T} \right|_{V,N} = \mathcal{M} + T \frac{1}{T^2} U = S . \quad (61c)$$

Or, par construction, \mathcal{M} et donc aussi F , sont des fonctions de T, V, N , tandis que S dépend a priori de U, T, V, N , et donc U dépend a priori de S, T, V, N . La relation (61b) montre que F est la transformée de Legendre de U , puisqu'elle peut s'écrire

$$U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}$$

ce qui prouve, d'une part, que U ne dépend pas explicitement⁵ de T et aussi, indirectement, que S ne dépend pas explicitement de T et, d'autre part, cela démontre la relation réciproque de (61c), qui s'écrit

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T$$

qui n'est autre que (37a), dès lors qu'on identifie U à E (microcanonique).

On peut ajouter que cette transformation de Legendre est le pendant exact de celle reliant \mathcal{M} et S .

γ Égalité des quantités thermodynamiques

Ayant montré le principe d'équivalence des ensembles d'équilibre thermodynamique, il est rassurant de trouver les mêmes relations. Il faut cependant ne pas oublier que S n'est pas une variable canonique, autrement dit qu'il faut préalablement récrire U avec les variables S, V et N avant de calculer sa dérivée.

b Calcul des grandeurs thermodynamiques

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques peut être calculées à partir de l'énergie libre. On va d'abord établir le pendant de l'égalité (36a).

5. $\frac{\partial U}{\partial T} = 0$ mais $\frac{dU}{dT} \neq 0$.

α Equation différentielle

À l'aide de (36a) et de (61b), on trouve

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha} . \quad (62a)$$

β Entropie

Par identification avec

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N_{\alpha}} dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N_{\alpha}} dV + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial F}{\partial N_{\alpha}} \right|_{T, V} dN_{\alpha} \quad (62b)$$

on trouve la relation (61c) ici généralisé à un gaz quelconque.

γ Pression

La transformation de Legendre n'a pas touché aux variables p et V , on trouve

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} \quad (62c)$$

puisque les dérivées correspondantes de F et de U sont égales.

δ Potentiel chimique

De même pour le potentiel chimique, on trouve

$$\mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial F}{\partial N_{\alpha}} \right|_{T, V} . \quad (62d)$$

ϵ Calcul de l'énergie

L'énergie moyenne mérite une petite section. Il est naturel de calculer d'abord S en utilisant (61c), puis d'écrire, d'après (61b),

$$U = F + TS .$$

Toutefois, quand on remplace F et S en fonction de Z , on constate qu'un terme se simplifie systématiquement et on retrouve (47a), que l'on va réécrire avec une variable plus adaptée :

$$U = - \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right|_{V, N} = \left. \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right|_{V, N} . \quad (62e)$$

ζ Calcul des autres paramètres

On peut calculer la capacité calorifique à volume constant, qui se calcule simplement à partir de l'énergie : on a

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, N} . \quad (62f)$$

Si, après avoir calculé la température, on inverse, dans l'ensemble microcanonique, $T(E)$ par $E(T)$, on trouverait cette relation, plus simple à écrire que (40d), mais plus difficile à calculer. Ici, dans l'ensemble canonique, par contre, (62f) se calcule directement.

4 Fluctuations

La discussion concernant le traitement différent qu'on doit faire des grandeurs extensives ou intensives reste valable dans l'ensemble canonique.

a Pression cinétique

On va introduire la pression cinétique, qui est définie localement. La différence entre pression thermodynamique, définie par (62c), et pression cinétique est une illustration des fluctuations de quantités intensives, la dernière étant une grandeur fluctuante, définie à l'échelle mésoscopique de la même façon que la température locale à la fin du chapitre sur l'ensemble microcanonique, tandis que la première est, par définition, une moyenne.

La pression, alors appelée *pression cinétique*, a été définie localement par Boltzmann comme la valeur moyenne du flux sortant d'impulsion des particules à travers une surface par unité de surface et de temps. Attention, il s'agit d'un flux partiel, on sépare les particules sortantes des particules entrantes (chaque flux contribue à des pressions opposées sur la surface et s'équilibrent si l'on ne tient pas compte des fluctuations).

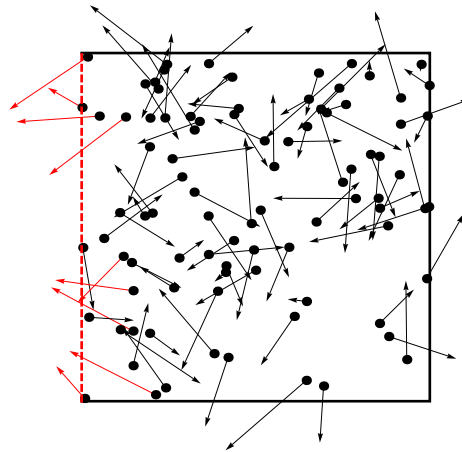
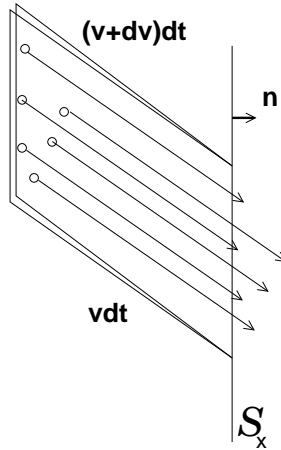


FIGURE 5 – Cellule mésoscopique : on a mis en rouge les particules qui sortent par une des parois, sur laquelle on mesure le flux. La cellule est visiblement choisie de trop petite échelle, car on distingue nettement des variations entre les flux à travers les différentes surfaces. Pour définir une pression locale, il faut choisir une échelle convenable, probablement dix fois plus grande.

On calcule généralement la pression cinétique pour une surface plane. Notons \mathbf{n} sa normale, la définition précédente correspond à la pression le long de cet axe. Fixons les idées et choisissons \mathcal{S}_x une surface orthogonale à $x'Ox$ d'aire dS , on obtient la composante p_{xx} . On va la calculer exactement.

- On calcule, en premier lieu, la pression partielle créée par les particules ayant une vitesse \mathbf{p}/m déterminée à $d\mathbf{p}/m$ près. Pour atteindre la surface \mathcal{S}_x et intervenir dans le calcul de la pression, ces particules doivent être situées, au temps t , dans le volume dV , un cylindre d'arête $\mathbf{v}dt = \mathbf{p}dt/m$ et de base dS , m étant la masse des particules. On vérifie sur la figure suivante que ce volume correspond aux particules de vitesse $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ sortant à travers \mathcal{S}_x .



Il s'écrit exactement

$$dV = dS \frac{dt}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{n} = \frac{p_x}{m} dS dt$$

et le nombre de particules qui traversent la surface S_x avec une impulsion comprise entre \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ pendant l'intervalle de temps dt s'écrit $dN = n dV$, où $n = N/V$ est la densité volumique.

- La pression⁶ est une force par unité de surface, soit

$$p_{xx} = \frac{f_x}{dS}.$$

Pour ressentir la force f_x , faisons l'expérience de pensée suivante : on matérialise la surface élémentaire S_x . D'après le principe d'action et réaction,⁷ f_x est l'opposée de la force F_x ressentie par les particules. Or, d'après le théorème fondamental de la dynamique, F_x est égale à la variation d'impulsion totale par unité de temps et s'écrit

$$F_x = \sum_{\substack{\text{particules sortant} \\ \text{à travers } S_x}} \frac{\Delta p_x}{dt}$$

où $\Delta p_x = p'_x - p_x$ est la variation de quantité de mouvement en rebondissant sur la surface. Par définition, p_x est orientée vers l'extérieur et p'_x vers l'intérieur.

- En moyenne, $\langle p_x \rangle = -\langle p'_x \rangle$ car on peut supposer, dans cette expérience de pensée, que les collisions sont élastiques. Alors, $\langle \Delta p_x \rangle = -2\langle p_x \rangle$. En réalité, il n'y a pas de surface matérielle, donc pas de collisions, mais on étend ce calcul par analogie et on calcule F_x en posant $\Delta p_x = -2p_x$.
- Finalement, f_x s'écrit (le deux signes $-$ se compensent) : $f_x = dN 2p_x / dt$ et la pression partielle vaut

$$\frac{2dN p_x}{dS dt} = \frac{2n p_x^2}{m}.$$

- Pour étendre le calcul à toutes les impulsions et obtenir la pression totale, il faut intégrer sur toutes les impulsions en pondérant par la densité de probabilité \mathcal{P} à une particule dans l'espace des impulsions.

$$p_{xx} = \int_0^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \mathcal{P}(p_x, p_y, p_z) \frac{2n p_x^2}{m} = \frac{n}{m} \langle p_x^2 \rangle$$

6. Attention, ne pas confondre p_x la composante sur x de l'impulsion d'une particule et p_{xx} la composante de la pression.

7. Il s'applique ici car toutes les forces sont conservatives et dérivent d'un potentiel. On rappelle que les contre-exemples sont les forces de frottement (non conservatives) et la force de Lorentz (créée par un champ magnétique) qui n'a pas de potentiel.

où le facteur 1/2 supplémentaire provient de la substitution $\int_0^\infty dp_x$ en $\int_{-\infty}^\infty dp_x$ quand on introduit la moyenne $\langle \rangle$.

- Comme on considère un gaz isotrope, on a $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle$, d'où

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle p^2 \rangle .$$

et

$$p_{xx} = \frac{n}{3m} \langle p^2 \rangle = \frac{2n}{3} \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle . \quad (63a)$$

- Comme le système est isotrope, la pression s'écrit $p_{\text{loc}} = p_{xx}$. Si on utilise (41), on obtient finalement

$$p_{\text{loc}} = nk_B T_{\text{loc}} \quad (63b)$$

qui est l'équation des gaz parfaits, établie non pas d'un point de vue thermodynamique mais localement.

- Pour le cas particulier de l'ensemble canonique, on choisit logiquement la loi de Maxwell (60a) $\mathcal{P}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$. La pression totale devient

$$\begin{aligned} p_{xx} &= \frac{2n}{m(2\pi mk_B T)^{3/2}} \int_0^\infty dp_x e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \int_{-\infty}^\infty dp_y e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} \int_{-\infty}^\infty dp_z e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} \\ &= \frac{nmk_B T}{m} = \frac{Nk_B T}{V} \end{aligned}$$

où on intègre seulement sur les $p_x > 0$ (mais on a bien alors le facteur $2n/m$ initial). Dans ce cas particulier, on retrouve la pression thermodynamique.

L'équation (63b) montre que les fluctuations de p ont deux contributions, celles de la température locale et celle de la densité locale. Leur calcul reste extrêmement difficile dans l'ensemble canonique.

L'énergie totale E , qui est extensive, peut fluctuer. Elle diffère en cela de l'énergie moyenne $U = \langle E \rangle$, qui est déterminée, à l'équilibre thermodynamique, par T , V et N . Le calcul des fluctuations de E va s'avérer plus facile.

b Fluctuation de l'énergie totale

α Expression exacte

On utilise la même démarche que dans (47a). On dérive \mathcal{M} une deuxième fois par rapport à λ_E :

$$\left. \frac{\partial^2 \mathcal{M}}{\partial \lambda_E^2} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \left(\frac{k_B}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_E} \right) \right|_{V,N} \quad (64)$$

$$= \frac{k_B}{Z} \left. \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_E^2} \right|_{V,N} - \frac{k_B}{Z^2} \left(\left. \frac{\partial Z}{\partial \lambda_E} \right|_{V,N} \right)^2 \quad (65)$$

$$= \frac{k_B}{Z} \sum_{i \in \mathcal{J}} \left. \frac{\partial^2 e^{\frac{\lambda_E E_i}{k_B}}}{\partial \lambda_E^2} \right|_{V,N} - \frac{k_B}{Z^2} \left(\left. \frac{\partial e^{\frac{\lambda_E E_i}{k_B}}}{\partial \lambda_E} \right|_{V,N} \right)^2 \quad (66)$$

$$= \frac{1}{k_B} \sum_{i \in \mathcal{J}} E_i^2 \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i}{k_B}}}{Z}}_{=p_i} - \frac{1}{k_B} \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} E_i \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i}{k_B}}}{Z}}_{=p_i} \right)^2 \quad (67)$$

$$= \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B} = \frac{\Delta E^2}{k_B}. \quad (68)$$

Si on substitue (47a) et (62f), on trouve finalement

$$\Delta E = \sqrt{k_B T^2 C_v}. \quad (69)$$

La seule quantité extensive, dans cette expression, est C_v . Ceci prouve que les fluctuations ΔE varient comme \sqrt{N} .

β Calcul basé sur l'entropie

On va suivre un calcul initialement proposé par Einstein, basé sur le petit modèle expliqué en introduction : le système canonique correspond au gaz ou fluide numéroté 1, et le bain thermostatique au 2. On étudie les fluctuations de E_1 . Pour cela, on va calculer les contributions, parmi les Ω micro-états du système total 1 + 2, de ceux d'énergie E_1 .

Comme E_1 est un paramètre continu, il s'agit de trouver la densité en énergie $\frac{d\Omega}{dE_1}$, telle que $\Omega = \int \frac{d\Omega}{dE_1} dE_1$.

γ Développement de l'entropie

On calcule d'abord le développement autour de l'équilibre de l'entropie totale $S = S_1 + S_2$, en fonction de E_1 . On notera U_1 sa valeur d'équilibre.

À l'équilibre, on a $\frac{dS}{dE_1} = 0$, ce qui prouve que le développement n'a pas de terme du premier ordre.

Pour calculer le terme du second ordre, $\frac{d^2 S}{2dE_1^2} (E_1 - U_1)^2$, on part de l'expression générale hors équilibre de $\frac{dS}{dE_1}$, donnée en (42), que l'on dérive :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 S}{dE_1^2} &= -\frac{1}{T_1^2} \frac{dT_1}{dE_1} + \frac{1}{T_2^2} \frac{dT_2}{dE_1} \\ &= -\frac{1}{T_1^2} \left. \frac{\partial T_1}{\partial E_1} \right|_{V,N} + \frac{1}{T_2^2} \frac{dE - E_1}{dE_1} \left. \frac{\partial T_2}{\partial E_2} \right|_{V,N} \\ &= -\frac{1}{T_1^2 C_{v1}} - \frac{1}{T_2^2 C_{v2}}. \end{aligned} \quad (70a)$$

On doit estimer cette quantité à l'équilibre thermodynamique, quand $T_1 = T_2$. De nombreux auteurs concluent, en particulierisant le calcul au cas d'un gaz parfait, à l'aide de (40e). On va plutôt profiter de l'extensivité de la capacité calorifique et définir la chaleur spécifique moléculaire :

$$c_v = C_v/N \quad (70b)$$

qui est intensive. D'où

$$\frac{d^2S}{dE_1^2} = -\frac{1}{c_{v1}T_1^2N_1} \left(1 + \frac{N_1 c_{v1}}{N_2 c_{v2}}\right) \approx -\frac{1}{c_{v1}T_1^2N_1} \quad (70c)$$

car le facteur $N_1/N_2 \ll 1$ par définition d'un bain thermostatique, tandis que le rapport des chaleurs spécifiques est un nombre donné, qui ne peut être ni trop grand, ni trop petit.

En définitive, on a, hors de l'équilibre, le développement au second ordre :

$$S(E_1) = S(U_1) - \frac{1}{2c_{v1}T_1^2N_1}(E_1 - U_1)^2. \quad (70d)$$

δ Calcul de la densité $d\Omega/dE_1$

Comme l'ensemble 1 + 2 est microcanonique, on peut utiliser directement la formule (16) à l'envers, d'où, en substituant (70d),

$$\Omega = e^{\frac{S(U_1)}{k_B}} e^{-\frac{(E_1 - U_1)^2}{2c_{v1}k_B T_1^2 N_1}} = \Omega_{\text{eq}} e^{-\frac{(E_1 - U_1)^2}{2\sigma_1^2 N_1}} \quad (71)$$

où on a posé $\sigma_1 = T_1 \sqrt{c_{v1} k_B}$, qui est une grandeur intensive et $\Omega_{\text{eq}} = e^{\frac{S(U_1)}{k_B}}$.

Or, on n'a ainsi compté que les micro-états correspondant à une énergie E_1 donnée, la bonne expression de Ω est, toujours dans cette approximation du second ordre,

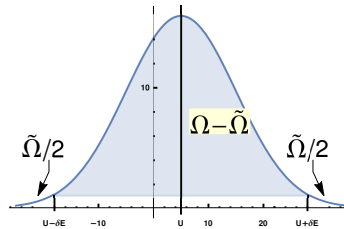
$$\Omega = \frac{\Omega_{\text{tot}}}{\sigma_1 \sqrt{2\pi N_1}} \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{(E_1 - U_1)^2}{2\sigma_1^2 N_1}} dE_1 = \Omega_{\text{tot}}$$

où on a posé $\Omega_{\text{tot}} = \Omega_{\text{eq}}(\sigma_1/U_1)\sqrt{2\pi N_1}$.

On voit que (71) nous donne la densité en fonction de E_1 que nous cherchions.

ε Calcul des fluctuations

On peut oublier l'indice 1 dans les calculs précédents et considérer le système dans l'ensemble canonique seul. La répartition des micro-états en fonction de l'énergie totale E est une gaussienne centrée autour de U , comme représenté sur la courbe ci-dessus :



Comme on le constate, $\tilde{\Omega}$ le nombre de micro-états qui ne sont pas dans l'intervalle $[U - \delta E, U + \delta E]$ est négligeable devant Ω . On a $\tilde{\Omega} \ll \Omega$ quand $\delta E = \sigma \sqrt{N}$, avec $\sigma = T \sqrt{c_v k_B}$ l'écart type de la gaussienne, qui donne la grandeur typique des fluctuations de l'énergie.

On est exactement dans la situation prédite par le théorème limite central (voir *A 2 d*) : les fluctuations sont importantes en valeur absolue, puisqu'elles sont de l'ordre de \sqrt{N} , mais elles sont négligeables en valeur relative. Si on examine, par exemple, les fluctuations de $\varepsilon = E/N$, l'énergie par particule, on trouve

$$\delta\varepsilon = \sqrt{\frac{\sigma}{N}}$$

qui donne 0 à la limite thermodynamique.⁸

8. En pratique, $1/\sqrt{N} < 10^{-10}$.

E Ensemble grand-canonique

1 Généralités

Un système de particules est dans l'ensemble grand-canonique d'équilibre thermodynamique quand sa température et le potentiel chimique sont imposés.

Si le gaz ou fluide ou solide est simple, c'est à dire quand il n'y a qu'un type de composant, cette définition ne pose aucun problème. Par contre, s'il y a plusieurs composants, il existe plusieurs interprétations : tous les potentiels chimiques correspondants peuvent être imposés ; ou bien seul un ou une partie de ces potentiels sont fixés.

On va choisir un exemple très semblable à celui utilisé pour l'ensemble canonique.

a Réservoir thermostatique

α Systèmes en contact, avec une paroi non filtrante

On considère un gaz dans une enceinte, en contact avec un autre gaz, comme dans la figure 4, mais cette fois-ci, les particules sont autorisées à traverser la paroi. Le bain thermostatique est également un *réservoir* de particules. Il est nécessaire que la composition du réservoir soit compatible avec celle du système (s'il n'a pas la même composition, il imposera sa composition et les composants présents uniquement dans le système grand-canonique ne resteront qu'à l'état de traces).

On va supposer dans la suite de cet exemple que le gaz est simple. On notera E_1 l'énergie du premier système, V_1 son volume, N_1 le nombre de particules qui le constituent, et E_2, V_2, N_2 les grandeurs statistiques analogues pour le second système (réservoir). V_1 et V_2 sont conservés au cours du temps.

$E = E_1 + E_2$ l'énergie totale et $N = N_1 + N_2$ le nombre total de particules sont également conservés car le grand système est isolé et dans l'ensemble microcanonique.

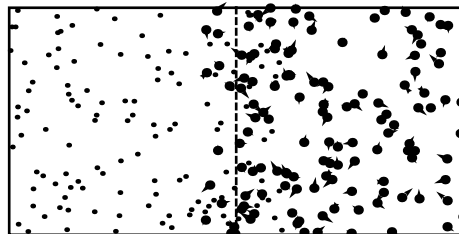


FIGURE 6 – Les systèmes 1 et 2 sont en contact à travers la paroi, qui laisse passer les particules et permet les échanges thermiques.

β Entropie maximale à l'équilibre

On fait les mêmes calculs et on retrouve la même expression de dS/dE_1 , qui doit être nulle à l'équilibre, d'où $T_1 = T_2$: un réservoir est toujours un thermostat et les deux systèmes sont à la même température. Mais, on peut calculer de façon analogue dS/dN_1 , qui doit également être nul à l'équilibre. On trouve

$$\begin{aligned}
 0 = \frac{dS}{dN_1} &= \frac{dS_1}{dN_1} + \frac{dS_2}{dN_1} \\
 &= \left. \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right|_{E_1, V_1} + \frac{dS_2}{dN_2} \underbrace{\frac{dN - N_1}{dN_1}}_{= -1} \\
 &= -\frac{\mu_1}{T_1} - \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{E_2, V_2} \\
 &= -\frac{\mu_1}{T_1} + \frac{\mu_2}{T_2} = \frac{\mu_2 - \mu_1}{T_1} \tag{72}
 \end{aligned}$$

où on a utilisé d'une part, le fait que E , V_1 , V_2 et N sont conservés, et d'autre part, $T_1 = T_2$, qui découle de l'équation identique à (42). μ_1 et μ_2 sont les potentiels chimiques thermodynamiques des deux systèmes selon la définition (37c). On en déduit qu'à l'équilibre $\mu_1 = \mu_2$: les potentiels chimiques des deux systèmes convergent à l'équilibre, dès lors qu'on autorise les échanges de particules.

γ Réservoir thermostatique

Lorsqu'un des deux systèmes est plus important que l'autre ($V_2 \gg V_1$, ce qui est équivalent à $E_2 \gg E_1$ et $N_2 \gg N_1$), le couplage entre les deux systèmes ne peut perturber le plus grand. Sa température et son potentiel chimique sont fixés et le résultat qu'on a montré prouve que le plus petit des systèmes adopte la température et le potentiel chimique du plus grand.

On dit que le grand système est, non seulement un bain thermostatique, mais un réservoir.

b Entropie statistique

α Contraintes physiques

Considérons un système dont la température et le potentiel chimique sont imposés. Comme on le comprend avec l'exemple précédent, ni son énergie, ni le nombre de particules qui le composent ne sont fixés. Cependant, il doit avoir une énergie d'équilibre, qu'on notera encore $\langle E \rangle = U$ et un nombre moyen de particules à l'équilibre, qu'on notera $\langle N \rangle$ ou, par abus, dès lors qu'il n'y aura pas d'ambiguïté, N .

Les deux variables macroscopiques E et N seront remplacées, comme on le constatera, par T la température et μ le potentiel chimique.

De façon analogue au cas de l'ensemble canonique, on obtient des contraintes physiques, maintenant au nombre de deux, qui correspondent aux équations $\langle E \rangle = U$ et à son équivalent pour N ; la première est l'équation (43), la seconde s'écrit

$$\sum_{i \in \mathcal{J}} N_i p_i = \langle N \rangle \tag{73}$$

et on note E_i et N_i l'énergie et le nombre de particules de chaque configuration i .

β Multiplicateurs de Lagrange

On applique le principe d'entropie maximale pour déterminer les grandeurs thermodynamiques du système.

On va utiliser des multiplicateurs de Lagrange pour prendre en compte les différentes contraintes. La contrainte de normalisation existe toujours et on lui associe le paramètre λ . À la contrainte $\langle E \rangle = U$, on associe, comme dans l'ensemble canonique, le paramètre λ_E . Enfin, à la contrainte similaire pour $\langle N \rangle$, on associe le paramètre λ_N . L'entropie modifiée que l'on doit extrémaliser s'écrit

$$\tilde{S} = S + \lambda \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i - 1 \right) + \lambda_E \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i - U \right) + \lambda_N \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} N_i p_i - \langle N \rangle \right) \quad (74a)$$

où S est toujours donné par (15). On suppose que ni la condition de normalisation (4), ni les conditions (43) et (73) ne sont vérifiées a priori mais que \tilde{S} est maximale. Les équations d'extrémalisation de \tilde{S} s'écrivent

$$\frac{d\tilde{S}}{dp_i} = 0 \iff -k_B \ln(p_i) - k_B + \lambda + \lambda_E E_i + \lambda_N N_i = 0 ; \quad (74b)$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i = 1 ;$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda_E} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i = U ;$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda_N} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} N_i p_i = \langle N \rangle . \quad (74c)$$

On retrouve les relations (4), (43) et (73) qu'on avait écartées. À l'équilibre, $\tilde{S} = S$ et on a les bonnes relations d'extrémalisation.

γ Probabilité pondérée

La relation (74b) nous donne la probabilité de chaque configuration :

$$p_i = e^{\frac{\lambda}{k_B} + \frac{\lambda_E E_i}{k_B} + \frac{\lambda_N N_i}{k_B} - 1} . \quad (75a)$$

On constate que « les probabilités de chaque configuration sont pondérées par un facteur exponentiel, dont l'argument varie linéairement avec l'énergie et le nombre de particules des configurations. »

δ Fonction de partition grand-canonique

Introduisons la somme :

$$\Xi = \sum_{i \in \mathcal{J}} e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}} . \quad (75b)$$

C'est la fonction de partition grand-canonique, à partir de laquelle peuvent se dériver toutes les grandeurs thermodynamiques. La probabilité peut s'écrire maintenant :

$$p_i = \frac{1}{\Xi} e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}} . \quad (75c)$$

ε Expression de l'entropie

On va trouver l'expression de l'entropie dans l'ensemble grand-canonique. On réinjecte la formule (75c) dans la définition de l'entropie statistique, ce qui donne, à l'équilibre,

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i \left(\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B} - \ln \Xi \right) \\
 &= k_B \ln(\Xi) \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i}_{=1} - \lambda_E \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i}_{=U} - \lambda_N \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} N_i p_i}_{=\langle N \rangle} \\
 &= -\lambda_E U - \lambda_N \langle N \rangle + k_B \ln \Xi .
 \end{aligned} \tag{76}$$

Cette expression n'est pas finale, car on n'a pas encore explicité les multiplicateurs de Lagrange λ_E et λ_N .

ζ Transformation de Legendre

Posons $\Theta = k_B \ln \Xi$. Notons que $\Theta = S + \lambda_E U + \lambda_N \langle N \rangle$. On peut calculer sa dérivée partielle par rapport à λ_E . On trouve

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} = \frac{k_B}{\Xi} \sum_{i \in \mathcal{J}} \left. \frac{\partial e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}}}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} = \sum_{i \in \mathcal{J}} E_i \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}}}{\Xi}}_{=p_i} = \langle E \rangle = U ; \tag{77a}$$

on peut calculer sa dérivée partielle par rapport à λ_N . On trouve

$$\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} = \frac{k_B}{\Xi} \sum_{i \in \mathcal{J}} \left. \frac{\partial e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}}}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} = \sum_{i \in \mathcal{J}} N_i \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}}}{\Xi}}_{=p_i} = \langle N \rangle . \tag{77b}$$

On récrit finalement l'entropie

$$S = \Theta - \lambda_E \left. \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} - \lambda_N \left. \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} . \tag{77c}$$

C'est une double transformation¹ de Legendre entre S et Θ . Plus simplement, on peut vérifier que c'est la transformation de Legendre entre \mathcal{M} et Θ , avec

$$\mathcal{M} = \Theta - \lambda_N \left. \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} . \tag{77d}$$

Au final, S dépend de U , V et $\langle N \rangle$, \mathcal{M} dépend de λ_E , V et $\langle N \rangle$ et Θ de λ_E , V et λ_N .

η Température, potentiel chimique et multiplicateurs de Lagrange

La réciproque de la relation (77a) redonne (49a) et, par conséquent, (49b). De façon analogue, la réciproque de (77b) s'écrit

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right|_{U, V} = \left. \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \langle N \rangle} \right|_{U, V} = -\lambda_N \tag{78a}$$

1. La transformation de Legendre est une transformation duale, son carré est, comme le carré de la transformation de Fourier, la transposition $x \rightarrow -x$. Il ne faut pas se méprendre donc ici sur l'expression « double transformée de Legendre ». Il s'agit de deux transformations sur deux couples **différents** de variables conjuguées.

mais la première quantité est connue, c'est $-\mu/T$. D'où

$$\lambda_N = \frac{\mu}{T}. \quad (78b)$$

T et μ sont fixés par le réservoir, donc λ_E et λ_N également, ce sont les nouvelles grandeurs statistiques, qui remplacent E et N , puisque ces dernières peuvent fluctuer dans l'ensemble grand-canonique.

θ Facteur de pondération

D'après ce qui précède, la fonction de partition grand-canonique s'écrit exactement :

$$\Xi = \sum_{i \in \mathcal{J}} e^{\frac{\mu N_i - E_i}{k_B T}} \quad (79a)$$

et la probabilité de chaque configuration

$$p_i = \frac{e^{\frac{\mu N_i - E_i}{k_B T}}}{\Xi}. \quad (79b)$$

c Densité d'états grand-canonique

α Calcul de la fonction de partition

On récrit (79a) dans une approche continue. On ne peut faire directement comme ce qu'on a fait dans l'ensemble canonique, car N n'étant pas fixé, $d\Gamma$ n'est pas défini. La bonne façon consiste à garder une somme discrète sur N et d'écrire, avec les mêmes notations et à trois dimensions,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{6N}} e^{-\beta(\mathcal{H} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha})} d^{3N} q d^{3N} p \quad (79c)$$

où on a écrit $d\Gamma$ sous la forme $d^{3N} q d^{3N} p$ pour bien marquer que N doit avoir une valeur fixée pour que l'intégrale soit définie. On a considéré un gaz quelconque à plusieurs composants, N est défini dans (79c) par $N = \sum_{\alpha} N_{\alpha}$, et on rappelle que le réservoir doit être constitué des mêmes composants. Il faut bien noter que la somme sur N commence à $N = 0$, même si ce cas correspond à un système vide. Enfin, il manque toujours les facteurs $1/N_{\alpha}!$ pour le cas où les particules sont indiscernables.

β Lien avec la fonction de partition canonique

On se restreint au cas d'un système à un composant ; on peut récrire (79c) sous la forme

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}. \quad (79d)$$

Cette formule fait apparaître la fonction de partition canonique, qu'en pratique on doit calculer préalablement à la fonction de partition grand-canonique. Elle est valable également pour des particules indiscernables (le $N!$ éventuel est alors caché dans Z).

γ Densité d'états intrinsèque

Le calcul de la densité d'états, dans l'ensemble grand-canonique, s'ensuit des expressions précédentes ; on trouve

$$\rho_{gc} = \frac{e^{-\beta(E - \mu N)}}{h^{3N}}. \quad (80)$$

2 Calcul de l'entropie d'un gaz parfait

a Fonction de partition

On considère un gaz parfait simple de particules indiscernables. On utilise directement la formule (80) et on reprend le résultat de la fonction de partition canonique du gaz parfait (53), d'où

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right)^N e^{\beta \mu N} = e^{\frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu}}{h^3}} \quad (81)$$

où on a reconnu le développement en série entière de l'exponentielle.²

b Calcul de l'énergie moyenne et du nombre moyen de particules

On trouve, sans approximation,

$$\Theta = k_B \ln \Xi = k_B \frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu}}{h^3} \quad (82)$$

d'où, en substituant $-1/\lambda_E$ à T dans (77a),

$$U = \frac{3}{2} \frac{V(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{5}{2}} e^{\beta \mu}}{h^3} \quad (83a)$$

et, en substituant $T\lambda_N$ à μ et en gardant T constant dans (77b),

$$\langle N \rangle = \frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu}}{h^3}. \quad (83b)$$

c Calcul de l'entropie

Finalement, en utilisant (77c) et en substituant (83a) et (83b), on trouve

$$S = \Theta + \frac{U}{T} - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} = \left(k_B + \frac{3}{2} k_B - \frac{\mu}{T} \right) \frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu}}{h^3} \quad (84)$$

Malgré les apparences, il s'agit bien de la même entropie que celle calculée avec les autres ensembles d'équilibre ; pour s'en assurer, il faut exprimer μ en fonction de N à l'aide de (83b).

3 Lois thermodynamiques

On introduit de nouvelles grandeurs thermodynamiques.

a Grand potentiel thermodynamique

α Définition

On définit le *grand potentiel thermodynamique* (ou *potentiel thermodynamique* de l'ensemble grand canonique) par

$$J = -k_B T \ln \Xi. \quad (85a)$$

C'est la fonction génératrice, qui permet de calculer les autres grandeurs thermodynamiques.

2. Le développement de l'exponentielle s'écrit $e^x = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{x^p}{p!}$ et son rayon de convergence est infini.

β Transformation de Legendre

D'après (77c), on a

$$J = U - TS - \mu \langle N \rangle . \quad (85b)$$

La suite est plus délicate. En effet, λ_E et λ_N dépendent tous deux explicitement de T , donc il faut faire un changement de variable complet $(\lambda_E, \lambda_N) \rightarrow (T, \mu)$. On utilise

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_{V, \mu} = \left. \frac{\partial \lambda_E}{\partial T} \right|_{V, \mu} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} + \left. \frac{\partial \lambda_N}{\partial T} \right|_{V, \mu} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} = \frac{1}{T^2} \left(\left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} - \mu \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} \right) \quad (85c)$$

où on a utilisé (49b) et (78b), et

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial \lambda_E}{\partial \mu} \right|_{T, V} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} + \left. \frac{\partial \lambda_N}{\partial \mu} \right|_{T, V} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} . \quad (85d)$$

D'après (77a), on trouve alors

$$\begin{aligned} - \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} &= \left. \frac{\partial T \Theta}{\partial T} \right|_{V, \lambda_N} \\ &= \Theta + T \frac{1}{T^2} \left(\left. \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} - \mu \left. \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} \right) \\ &= S - \frac{U}{T} + \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + \frac{U}{T} - \mu \frac{\langle N \rangle}{T} = S \end{aligned} \quad (85e)$$

$$\text{et} \quad - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \frac{T}{T} \left. \frac{\partial \Theta}{\partial \lambda_N} \right|_{\lambda_E, V} = \langle N \rangle . \quad (85f)$$

Or, par construction Θ , et donc aussi J , sont des fonctions de T, V, μ , tandis que S dépend a priori de U, T, V, N, μ , et donc U dépend a priori de S, T, V, μ, N . La relation (85b) montre que J est la double transformée de Legendre de U , puisqu'elle peut s'écrire

$$U = J - T \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu} - \mu \left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V}$$

ce qui prouve, d'une part, que U ne dépend pas explicitement de T ni de μ et aussi, indirectement, que S ne dépend pas explicitement de T ni de μ , et d'autre part, que la relation réciproque de (85e) redonne bien (37a) (avec la substitution $E \rightarrow U$), et la relation réciproque de (85f) s'écrit

$$\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T, V} = \mu$$

qui n'est autre que (37c). Par ailleurs, on peut directement écrire

$$J = F - \mu \langle N \rangle .$$

qui peut encore s'écrire

$$J = F - N \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}$$

ce qui prouve que J est la transformée de Legendre de F par la transformation $N \leftrightarrow \mu$. Toutes ces relations sont les pendantes des relations reliant Θ à S .

b Calcul des grandeurs thermodynamiques

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques peuvent être calculées à partir du grand potentiel.

α Equation différentielle

À l'aide de (36a) et de (85b), on trouve, dans l'hypothèse d'un réservoir complet,

$$dJ = -SdT - pdV - \sum_{\alpha} N_{\alpha} d\mu_{\alpha} . \quad (86a)$$

β Entropie

Par identification avec

$$dJ = \left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu_{\alpha}} dT + \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{T, \mu_{\alpha}} dV + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial J}{\partial \mu_{\alpha}} \right|_{T, V} d\mu_{\alpha} , \quad (86b)$$

on trouve la relation (85e) ici généralisé à un gaz quelconque.

γ Pression

La transformation de Legendre n'a pas touché au variable p et V , on trouve

$$p = - \left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{T, \mu_{\alpha}} . \quad (86c)$$

δ Nombre moyen de particules

Enfin, on obtient

$$\langle N_{\alpha} \rangle = - \left. \frac{\partial J}{\partial \mu_{\alpha}} \right|_{T, V} . \quad (86d)$$

ϵ Calcul de l'énergie

On peut calculer U soit en écrivant

$$U = J + TS + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha}$$

soit en utilisant le changement de variable $(\lambda_E, \lambda_N) \rightarrow (T, \mu)$ dans l'autre sens³ :

$$\left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} = \left. \frac{\partial T}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_{V, \mu} + \left. \frac{\partial \mu}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left(T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_{V, \mu} + T\mu \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \right|_{T, V} \right) \quad (86e)$$

ce qui donne finalement

$$U = -k_B \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_E} \right|_{V, \lambda_N} = - \left(k_B T^2 \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right|_{V, \mu} + k_B T \mu \left. \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right|_{T, V} \right) . \quad (86f)$$

3. On a $T = -1/\lambda_E$ et $\mu = -\lambda_N/\lambda_E$.

4 Fluctuations

Les fluctuations des grandeurs intensives restent difficiles à calculer. Les fluctuations de E et de N se calculent exactement comme dans l'ensemble canonique.

a Fluctuation du nombre moyen de particules

α Expression exacte

On utilise la même démarche que dans (77b). On dérive Θ une deuxième fois par rapport à λ_N :

$$\left. \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \lambda_N^2} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_N} \left(\frac{k_B}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_N} \right) \right|_{T,V} \quad (87)$$

$$= \left. \frac{k_B}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \lambda_N^2} \right|_{T,V} - \frac{k_B}{\Xi^2} \left(\left. \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_N} \right|_{T,V} \right)^2 \quad (88)$$

$$= \frac{k_B}{\Xi} \sum_{i \in \mathcal{J}} \left. \frac{\partial^2 e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}}}{\partial \lambda_N^2} \right|_{T,V} - \frac{k_B}{\Xi^2} \left(\left. \frac{\partial e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}}}{\partial \lambda_N} \right|_{T,V} \right)^2 \quad (89)$$

$$= \frac{1}{k_B} \sum_{i \in \mathcal{J}} N_i^2 \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}}}{\Xi}}_{=p_i} - \frac{1}{k_B} \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} N_i \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_N N_i}{k_B}}}{\Xi}}_{=p_i} \right)^2 \quad (90)$$

$$= \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{k_B} = \frac{\Delta N^2}{k_B}. \quad (91)$$

Si on substitue (77b) et (62f), on trouve finalement

$$\Delta N = \sqrt{k_B T \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{T,V}}. \quad (92)$$

La seule quantité extensive, dans cette expression, est N . Ceci prouve que les fluctuations ΔN varient comme \sqrt{N} . Par exemple, on trouve exactement $\Delta N = \sqrt{N}$ pour le gaz parfait.

β Calcul basé sur l'entropie

On peut refaire le calcul fait dans l'ensemble canonique avec l'énergie. On retrouve que $\delta N/N \propto 1/\sqrt{N}$.

γ Théorème d'équipartition

Par ailleurs, le théorème d'équipartition est valable dans l'ensemble grand-canonique.

F Ensemble isobare

1 Généralités

Un système de particules est dans l'ensemble isobare d'équilibre thermodynamique quand sa pression est imposée. Ce système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur, donc les parois sont adiabatiques ($\delta Q = 0$) mais il n'est pas isolé ($dU = -p_{\text{ext}}dV \neq 0$). En général, l'entropie S est conservée, c'est pourquoi on la choisit comme variable d'état.¹

a Système avec piston

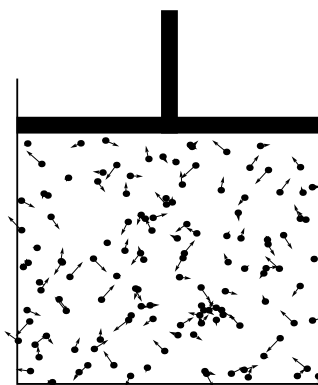


FIGURE 7 – La pression est imposée par un piston. On suppose que le système est isolé.

On va choisir un exemple basé sur un piston. Ce dispositif est supposé adaptatif, c'est à dire que le piston s'adapte et se repositionne immédiatement lorsqu'une très légère variation de pression est constatée à sa surface. Il est considéré comme idéal, c'est à dire que $dS = dp = 0$, cf. la note 1. On l'a schématisé Fig. 7.

En réalité, on peut introduire une incertitude δp , qui est celle du dispositif mécanique; elle est mesurable et connue. Il lui correspond une incertitude δS , d'entropie d'échange, comme expliqué à la note 1.

Le travail du piston s'écrit $\delta W = -p_{\text{pist}}dV$, où p_{pist} est la pression qu'il exerce, et $\delta Q = 0$. D'où $dE = -p_{\text{pist}}dV$. La conservation de l'entropie s'écrit :

$$0 = TdS = dE + pdV$$

et, en substituant dE , on trouve

$$p = p_{\text{ext}} .$$

1. En réalité, on va introduire $H = E + pV$, l'enthalpie, et on montrera que $dH = TdS + Vdp$. La conservation de H implique qu'à une variation de pression (par exemple, le système est mis en contact avec un grand système, qui lui impose une pression p_{ext} ; cette pression ne varie pratiquement pas quand les systèmes sont mis en contact, $\delta p_{\text{ext}} \ll p_{\text{ext}}$), correspond une variation d'entropie $dS = -Vdp/T$, qui est de l'entropie d'échange, correspondant à un mécanisme purement irréversible, et non à un échange de chaleur. Dans l'exemple du système en contact avec un grand système, on trouve $dS \ll S$.

b Entropie statistique

α Contrainte physique

Considérons un système isolé dont la pression est imposée. Son énergie et le nombre de particules qui le composent sont fixés. Par contre, son volume est variable. Cependant, il doit avoir un volume d'équilibre, qu'on notera $\langle V \rangle$.

La variable macroscopique V de l'ensemble microcanonique est remplacée par p , la pression. On obtient une contrainte physique, liée à $\langle V \rangle$, qui s'écrit

$$\sum_{i \in \mathcal{J}} V_i p_i = \langle V \rangle \quad (93)$$

où V_i est le volume de chaque configuration i .

β Multiplicateur de Lagrange

On applique le principe d'entropie maximale pour déterminer les grandeurs thermodynamiques du système.

On va utiliser des multiplicateurs de Lagrange pour prendre en compte les différentes contraintes. La contrainte de normalisation existe toujours et on lui associe le paramètre λ . À la contrainte liée à $\langle V \rangle$, on associe le paramètre λ_V . L'entropie modifiée que l'on doit extrémaliser s'écrit

$$\tilde{S} = S + \lambda \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i - 1 \right) + \lambda_V \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} V_i p_i - \langle V \rangle \right) \quad (94a)$$

où S est toujours donné par (15). On suppose que ni la condition de normalisation (4), ni la condition (93) ne sont vérifiées a priori mais que \tilde{S} est maximale. Les équations d'extrémalisation de \tilde{S} s'écrivent

$$\frac{d\tilde{S}}{dp_i} = 0 \iff -k_B \ln(p_i) - k_B + \lambda + \lambda_V V_i = 0 ; \quad (94b)$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i = 1 ;$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda_V} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} V_i p_i = \langle V \rangle . \quad (94c)$$

On retrouve les relations (4) et (93) qu'on avait écartées. À l'équilibre, $\tilde{S} = S$ et on a les bonnes relations d'extrémalisation.

γ Probabilité pondérée

La relation (94b) nous donne la probabilité de chaque configuration :

$$p_i = e^{\frac{\lambda}{k_B} + \frac{\lambda_V V_i}{k_B} - 1} . \quad (95a)$$

On constate que « les probabilités de chaque configuration sont pondérées par un facteur exponentiel, dont l'argument varie linéairement avec le volume. »

δ Fonction de partition isobare

Introduisons la somme :

$$Q = \sum_{i \in \mathcal{J}} e^{\frac{\lambda_V V_i}{k_B}} . \quad (95b)$$

C'est la fonction de partition isobare, à partir de laquelle peuvent se dériver toutes les grandeurs thermodynamiques. La probabilité peut s'écrire maintenant :

$$p_i = \frac{1}{Q} e^{\frac{\lambda_V V_i}{k_B}} . \quad (95c)$$

ε Expression de l'entropie

On va trouver l'expression de l'entropie dans l'ensemble isobare. On réinjecte la formule (95c) dans la définition de l'entropie statistique, ce qui donne, à l'équilibre,

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i \left(\frac{\lambda_V V_i}{k_B} - \ln Q \right) \\ &= k_B \ln(Q) \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i}_{=1} - \lambda_V \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} V_i p_i}_{=\langle N \rangle} \\ &= -\lambda_V \langle V \rangle + k_B \ln Q . \end{aligned} \quad (96)$$

Cette expression n'est pas finale, car on n'a pas encore explicité le multiplicateur de Lagrange λ_V .

ζ Transformation de Legendre

Posons $K = k_B \ln Q$. Notons que $K = S + \lambda_V \langle V \rangle$. On peut calculer sa dérivée partielle par rapport à λ_V . On trouve

$$\left. \frac{\partial K}{\partial \lambda_V} \right|_{E,N} = \frac{k_B}{Q} \sum_{i \in \mathcal{J}} \left. \frac{\partial e^{\frac{\lambda_V V_i}{k_B}}}{\partial \lambda_V} \right|_{E,N} = \sum_{i \in \mathcal{J}} V_i \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_V V_i}{k_B}}}{Q}}_{=p_i} = \langle V \rangle . \quad (97a)$$

On récrit finalement l'entropie

$$S = K - \lambda_V \left. \frac{\partial K}{\partial \lambda_V} \right|_{E,N} . \quad (97b)$$

C'est une transformation de Legendre entre S et K . Au final, S dépend de E , $\langle V \rangle$ et N , et K de E , λ_V et N .

η Température

Une particularité de l'ensemble isobare est qu'on doit définir la température avant l'enthalpie. Comme $\left. \frac{\partial K}{\partial E} \right|_{\lambda_V, N} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda_V, N}$, on a :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial K}{\partial E} \right|_{\lambda_V, N} . \quad (98a)$$

θ Pression et multiplicateur de Lagrange

La réciproque de la relation (97a) s'écrit

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \langle V \rangle} \right|_{E,N} = -\lambda_V \quad (98b)$$

mais cette quantité est connue, c'est p/T . D'où

$$\lambda_V = -\frac{p}{T}. \quad (98c)$$

où T est fixée par (98a). p est fixée par le réservoir, donc λ_V également, c'est la nouvelle grandeur statistique, qui remplace V , puisque cette dernière peut fluctuer dans l'ensemble isobare. Notez que, dans (98c), T est déjà une valeur moyenne et ne peut fluctuer.

ι Facteur de pondération

D'après ce qui précède, la fonction de partition isobare s'écrit :

$$Q = \sum_{i \in \mathcal{J}} e^{-\frac{pV_i}{k_B T}} \quad (99a)$$

et la probabilité de chaque configuration

$$p_i = \frac{e^{-\frac{pV_i}{k_B T}}}{Q}. \quad (99b)$$

c Densité d'états isobare

α Calcul de la fonction de partition

On réécrit (99a) dans une approche continue, avec les mêmes notations que dans les chapitres précédents, à trois dimensions :

$$Q = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H}=E} e^{-\beta pV} d\Gamma. \quad (100a)$$

On a écrit la condition de préservation de l'énergie $\mathcal{H} = E$, mais, en pratique, on fera les mêmes approximations que dans l'ensemble microcanonique. Il manque le facteur $1/N!$ pour le cas où les particules sont indiscernables.

β Densité d'états intrinsèque

Le calcul de la densité d'états, dans l'ensemble isobare, s'ensuit des expressions précédentes ; on trouve

$$\rho_p = \frac{e^{-\beta pV}}{h^{3N}}. \quad (101)$$

2 Calcul de l'entropie d'un gaz parfait

a Fonction de partition

On considère un gaz parfait simple de particules indiscernables. Le calcul est similaire à celui fait dans l'ensemble canonique : on reprend le résultat (27) mais c'est maintenant le volume qui est libre et on somme sur tous les volumes possibles. Il faut faire attention que, quand on passe au continu, la somme \sum_{V_i} s'écrit $(1/v_0) \int dV$ pour un problème de dimension.²

2. La situation est analogue à celle rencontrée dans l'ensemble microcanonique : on introduit v_0 un petit volume de référence, indéterminé.

On reprend la fonction de partition calculé à la section “calcul pratique”

$$\Omega = \frac{V^N (\sqrt{2\pi m E})^{3N}}{N! h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

qu'on intègre sur le volume : il faut calculer le facteur

$$\int_0^\infty V^N e^{-\beta p V} \frac{dV}{v_0} = \frac{N! (k_B T)^{N+1}}{v_0 p^{N+1}} .$$

Finalement, la fonction de partition s'écrit :

$$Q = \frac{(k_B T)^{N+1} (\sqrt{2\pi m E})^{3N}}{v_0 p^{N+1} h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} . \quad (102)$$

On notera que l'ensemble isobare partage, avec l'ensemble microcanonique, une moins grande malléabilité.

b Volume moyen

On applique (97a), d'où

$$\langle V \rangle = \frac{(N+1)k_B T}{p} \approx \frac{Nk_B T}{p} . \quad (103)$$

c Entropie

L'entropie s'écrit

$$S = k_B \ln(Q) + \frac{p \langle V \rangle}{T} \approx Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{k_B T}{p h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right\} , \quad (104)$$

où on a négligé les termes non extensifs (en particulier $\ln(v_0 \beta p)$). Il s'agit bien de la même entropie que celle calculée avec les autres ensembles d'équilibre.

3 Lois thermodynamiques

On introduit de nouvelles grandeurs thermodynamiques.

a Enthalpie

α Définition

On définit l'*enthalpie* (ou *potentiel thermodynamique* de l'ensemble isobare) par

$$H = E + pV . \quad (105a)$$

C'est la fonction génératrice, qui permet de calculer les autres grandeurs thermodynamiques.

β Transformation de Legendre

Par construction, E est une fonction de $S, \langle V \rangle, N$, tandis que H dépend a priori de S, V, p, N . Or, d'après (37b), avec la substitution $V \rightarrow \langle V \rangle$, la relation (105a) montre que H est la transformée de Legendre de E , puisqu'elle peut s'écrire

$$H = E - \langle V \rangle \left. \frac{\partial E}{\partial \langle V \rangle} \right|_{S,N}$$

ce qui prouve, d'une part, que H ne dépend pas explicitement de $\langle V \rangle$ et, d'autre part, que la relation réciproque de (37b) s'écrit

$$\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,N} = \langle V \rangle . \quad (105b)$$

Toutes ces relations sont les pendantes des relations reliant K à S .

b Calcul des grandeurs thermodynamiques

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques peuvent être calculées à partir de l'enthalpie.

α Equation différentielle

À l'aide de (36a) et de (105a), on trouve

$$dH = T dS + V dp + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha} . \quad (106a)$$

β Température

La transformation de Legendre n'a pas touché à la variable S et on a $\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N} = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N}$, d'où, par identification avec

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N} dT + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{E,N} dp + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial H}{\partial N_{\alpha}} \right|_{E,p} dN_{\alpha} , \quad (106b)$$

on trouve à l'aide de la relation (37a)

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N} . \quad (106c)$$

γ Volume moyen

On a déjà établi (105b).

δ Potentiel chimique

Enfin, on obtient, à l'aide de la relation (37c),

$$\mu_{\alpha} = \left. \frac{\partial H}{\partial N_{\alpha}} \right|_{S,V} . \quad (106d)$$

ϵ Calcul de l'énergie

On peut calculer E en écrivant

$$E = H - pV .$$

4 Fluctuations

Seules les fluctuations du volume sont faciles à calculer. On trouve un comportement similaire aux fluctuations des grandeurs extensives calculées dans les ensembles canonique ou grand-canonique, à savoir que δV varie en \sqrt{N} et $\delta V/N \propto 1/\sqrt{N}$ est négligeable.

G Ensemble isobare-isotherme

1 Généralités

Un système de particules est dans l'ensemble isobare-isotherme d'équilibre thermodynamique quand sa pression et sa température sont imposés. Il n'est pas isolé ($dU \neq 0$) et les bords ne sont pas adiabatiques ($\delta Q \neq 0$).

On va choisir un exemple semblable à celui utilisé pour l'ensemble canonique, en y ajoutant un piston.

a Bain thermostatique plus piston

α Systèmes en contact, avec une paroi filtrante et un piston

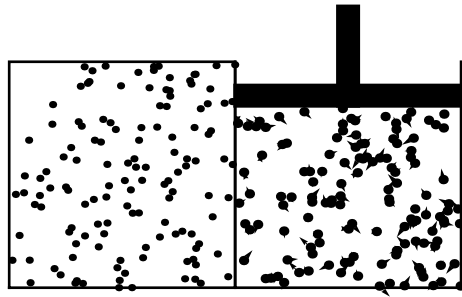


FIGURE 8 – Les systèmes 1 et 2 sont en contact à travers la paroi, qui ne laisse pas passer les particules et permet les échanges thermiques. Le piston adaptatif règle la pression du système 1.

On considère un gaz dans une enceinte sous pression constante, ajustée par piston, en contact avec un autre gaz, sans que les particules puissent traverser la paroi, voir Fig. 8. Le bain thermostatique peut échanger de la chaleur avec le gaz.

On va supposer dans la suite de cet exemple que le gaz est simple. On notera E_1 l'énergie du premier système, V_1 son volume, N_1 le nombre de particules qui le constituent, et E_2, V_2, N_2 les grandeurs statistiques analogues pour le second système (bain). N_1 et N_2 sont conservés au cours du temps.

$E = E_1 + E_2$ l'énergie totale est conservée car le grand système est dans l'ensemble microcanonique. Par ailleurs, le piston impose la pression $p_1 = p_{\text{pist}}$, comme dans l'ensemble isobare.

β Entropie maximale à l'équilibre

On fait les mêmes calculs que dans l'ensemble canonique et on trouve la même expression de dS/dE_1 , qui doit être nulle à l'équilibre, d'où $T_1 = T_2$. Le système 2 est un bain thermostatique, s'il est suffisamment grand.

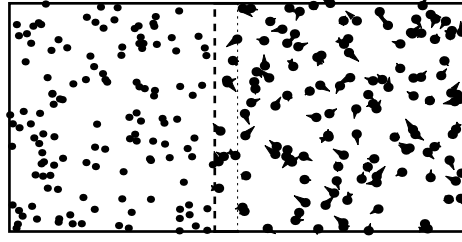


FIGURE 9 – Les systèmes 1 et 2 sont en contact à travers la paroi, qui ne laisse pas passer les particules et permet les échanges thermiques. La paroi est mobile et permet la convergence des pressions.

On peut remplacer ce dispositif par un dispositif sans piston, avec une paroi mobile, qui permet d'équilibrer les pressions, voir Fig. 9. En écrivant que $V = V_1 + V_2$ est conservé, et que l'entropie du système total (sans piston) est conservé (puisque'il est dans l'ensemble microcanonique), on obtient

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{dV_1} = 0 &= \frac{dS_1}{dV_1} + \frac{dS_2}{dV_1} \\
 &= \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{dS_2}{dV_2} \frac{dV - V_1}{dV_1} \\
 &= T_1 p_1 - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \\
 &= T_2 p_1 - p_2 T_2 = T_2 (p_1 - p_2)
 \end{aligned}$$

puisque les températures sont égales. Si le système 2 est suffisamment grand, sa pression p_2 ne change pas, on la note p_{ext} et elle s'impose au système 1.

γ Bain thermostatique

Lorsqu'un des deux systèmes est plus important que l'autre ($N_2 \gg N_1$), le couplage entre les deux systèmes ne peut perturber le plus grand. Sa température est fixée et le résultat qu'on a montré prouve que le plus petit des systèmes adopte la température du plus grand.

b Entropie statistique

α Contraintes physiques

Considérons un système dont la température et la pression sont imposées. Comme on le comprend avec l'exemple précédent, ni son énergie, ni son volume ne sont fixés. Cependant, il doit avoir une énergie d'équilibre, qu'on notera encore $\langle E \rangle = U$ et un volume moyen à l'équilibre, qu'on notera $\langle V \rangle$.

Les deux variables macroscopiques E et V seront remplacées, comme on le constatera, par T la température et p la pression.

De façon analogue au cas de l'ensemble canonique, on obtient des contraintes physiques, maintenant au nombre de deux, qui correspondent aux équations $\langle E \rangle = U$ et à son équivalent pour V ; la première est l'équation (43), la seconde la (93).

β Multiplicateurs de Lagrange

On applique le principe d'entropie maximale pour déterminer les grandeurs thermodynamiques du système.

On va utiliser des multiplicateurs de Lagrange pour prendre en compte les différentes contraintes. La contrainte de normalisation existe toujours et on lui associe le paramètre λ . À la contrainte $\langle E \rangle = U$, on associe, comme dans l'ensemble canonique, le paramètre λ_E . Enfin, à la contrainte similaire pour $\langle V \rangle$, on associe le paramètre λ_V . L'entropie modifiée que l'on doit extrémaliser s'écrit

$$\tilde{S} = S + \lambda \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i - 1 \right) + \lambda_E \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i - U \right) + \lambda_V \left(\sum_{i \in \mathcal{J}} V_i p_i - \langle V \rangle \right) \quad (107a)$$

où S est toujours donnée par (15). On suppose que ni la condition de normalisation (4), ni les conditions (43) et (93) ne sont vérifiées a priori mais que \tilde{S} est maximale. Les équations d'extrémalisation de \tilde{S} s'écrivent

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{S}}{dp_i} &= 0 \iff -k_B \ln(p_i) - k_B + \lambda + \lambda_E E_i + \lambda_V V_i = 0 ; & (107b) \\ \frac{d\tilde{S}}{d\lambda} &= 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i = 1 ; \\ \frac{d\tilde{S}}{d\lambda_E} &= 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i = U ; \\ \frac{d\tilde{S}}{d\lambda_V} &= 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{J}} V_i p_i = \langle V \rangle . \end{aligned}$$

On retrouve les relations (4), (43) et (93) qu'on avait écartées. À l'équilibre, $\tilde{S} = S$ et on a les bonnes relations d'extrémalisation.

γ Probabilité pondérée

La relation (74b) nous donne la probabilité de chaque configuration :

$$p_i = e^{\frac{\lambda}{k_B} + \frac{\lambda_E E_i}{k_B} + \frac{\lambda_V V_i}{k_B} - 1} . \quad (108a)$$

On constate que « les probabilités de chaque configuration sont pondérées par un facteur exponentiel, dont l'argument varie linéairement avec l'énergie et le volume des configurations. »

δ Fonction de partition isobare-isotherme

Introduisons la somme :

$$\Delta = \sum_{i \in \mathcal{J}} e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_V V_i}{k_B}} . \quad (108b)$$

C'est la fonction de partition isobare-isotherme, à partir de laquelle peuvent se dériver toutes les grandeurs thermodynamiques. La probabilité peut s'écrire maintenant :

$$p_i = \frac{1}{\Delta} e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_V V_i}{k_B}} . \quad (108c)$$

ε Expression de l'entropie

On va trouver l'expression de l'entropie dans l'ensemble isobare-isotherme. On réinjecte la formule (108c) dans la définition de l'entropie statistique, ce qui donne, à l'équilibre,

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum_{i \in \mathcal{J}} p_i \left(\frac{\lambda_E E_i + \lambda_V V_i}{k_B} - \ln \Delta \right) \\
 &= k_B \ln(\Delta) \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} p_i}_{=1} - \lambda_E \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} E_i p_i}_{=U} - \lambda_V \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{J}} V_i p_i}_{=\langle V \rangle} \\
 &= -\lambda_E U - \lambda_V \langle V \rangle + k_B \ln \Delta .
 \end{aligned} \tag{109}$$

Cette expression n'est pas finale, car on n'a pas encore explicité les multiplicateurs de Lagrange λ_E et λ_V .

ζ Transformation de Legendre

Posons $\kappa = k_B \ln \Delta$. Notons que $\kappa = S + \lambda_E U + \lambda_V \langle V \rangle$. On peut calculer sa dérivée partielle par rapport à λ_E . On trouve

$$\left. \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} = \frac{k_B}{\Delta} \sum_{i \in \mathcal{J}} \left. \frac{\partial e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_V V_i}{k_B}}}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} = \sum_{i \in \mathcal{J}} E_i \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_V V_i}{k_B}}}{\Delta}}_{=p_i} = \langle E \rangle = U ; \tag{110a}$$

on peut calculer sa dérivée partielle par rapport à λ_V . On trouve

$$\left. \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} = \frac{k_B}{\Delta} \sum_{i \in \mathcal{J}} \left. \frac{\partial e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_V V_i}{k_B}}}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} = \sum_{i \in \mathcal{J}} V_i \underbrace{\frac{e^{\frac{\lambda_E E_i + \lambda_V V_i}{k_B}}}{\Delta}}_{=p_i} = \langle V \rangle . \tag{110b}$$

On récrit finalement l'entropie

$$S = \kappa - \lambda_E \left. \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} - \lambda_V \left. \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} . \tag{110c}$$

C'est une double transformation de Legendre entre S et κ . Plus simplement, on peut vérifier que c'est la transformation de Legendre entre \mathcal{M} et κ , avec

$$\mathcal{M} = \kappa - \lambda_V \left. \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} . \tag{110d}$$

Au final, S dépend de U , $\langle V \rangle$, et N , \mathcal{M} dépend de λ_E , $\langle V \rangle$ et N , et κ de λ_E , λ_V et N .

η Température, pression et multiplicateurs de Lagrange

La réciproque de la relation (110a) redonne (49a) et, par conséquent, (49b). De façon analogue, la réciproque de (110b) redonne (105b) et, par conséquent, (98c).

T et p sont fixés par le réservoir, donc λ_E et λ_V également, ce sont les nouvelles grandeurs statistiques, qui remplace E et V , puisque ces dernières peuvent fluctuer dans l'ensemble isobare-isotherme.

θ Facteur de pondération

D'après tout ce qui précède, la fonction de partition grand-canonique s'écrit exactement :

$$\Delta = \sum_{i \in \mathcal{J}} e^{-\frac{pV_i + E_i}{k_B T}} \quad (111a)$$

et la probabilité de chaque configuration

$$p_i = \frac{e^{-\frac{pV_i + E_i}{k_B T}}}{\Delta} . \quad (111b)$$

c Densité d'états isobare-isotherme

α Calcul de la fonction de partition

On récrit (111a) dans une approche continue. On peut l'écrire directement. Il suffit de sommer sur le volume, de transformer \sum_V en $\int dV/v_0$ avec le facteur $1/v_0$ qu'on a introduit dans l'ensemble isobare, et d'écrire, avec les mêmes notations et à trois dimensions,

$$\Delta = \frac{1}{v_0 h^{3N}} \int_0^\infty dV \left(\int_{\mathbb{R}^{6N}} e^{-\beta(\mathcal{H} + pV)} d^{3N}q d^{3N}p \right) . \quad (112a)$$

On ajoutera, le cas échéant, le facteur d'indiscernabilité $1/N!$.

β Lien avec la fonction de partition canonique

Il peut s'avérer puissant de procéder comme on a fait dans l'ensemble grand-canonique et d'exprimer la fonction de partition à l'aide de la fonction de partition canonique. Sans oublier le facteur

$$e^{-\beta pV} ,$$

on peut récrire (112a) sous la forme

$$\Delta(T, p, N) = \int_0^\infty Z(T, V, N) e^{-\beta pV} \frac{dV}{v_0} . \quad (112b)$$

Cette formule est valable également pour des particules indiscernables.

γ Densité d'états intrinsèque

Le calcul de la densité d'états, dans l'ensemble isobare-isotherme, s'ensuit des expressions précédentes, on trouve

$$\rho_{bt} = \frac{e^{-\beta(E + pV)}}{h^{3N}} \quad (113)$$

2 Calcul de l'entropie d'un gaz parfait

a Fonction de partition

On considère un gaz parfait simple de particules indiscernables. On utilise directement la formule (113) et on reprend le résultat de la fonction de partition canonique du gaz parfait (53), d'où

$$\Delta = \frac{1}{v_0} \int_0^\infty \left(\frac{V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right)^N e^{-\beta pV} dV = \frac{1}{v_0} \left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right)^N \left(\frac{k_B T}{p} \right)^{N+1} . \quad (114a)$$

b Calcul de l'énergie moyenne et du volume moyen

On trouve

$$\kappa = k_B \ln \Delta \approx k_B N \ln \left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{5}{2}}}{p h^3} \right) \quad (114b)$$

d'où, en substituant $-1/\lambda_E$ à T dans (110a),

$$U = \frac{3Nk_B T}{2} \quad (114c)$$

et, en substituant $-T\lambda_V$ à p dans (110b), avec T constant,

$$\langle V \rangle = \frac{Nk_B T}{p} . \quad (114d)$$

c Calcul de l'entropie

Finalement, en utilisant (110c) et en substituant (114c) et (114d), on trouve

$$S = \kappa + \frac{U}{T} + \frac{p\langle V \rangle}{T} = k_B N \left[\ln \left(\frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (k_B T)^{\frac{5}{2}}}{p h^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (115)$$

qui est bien l'entropie calculée dans les autres ensemble d'équilibre thermodynamique.

3 Lois thermodynamiques

On introduit de nouvelles grandeurs thermodynamiques.

a Enthalpie libre

α Définition

On définit l'*enthalpie libre*, ou énergie de Gibbs (ou *potentiel thermodynamique* de l'ensemble isotherme-isobare) par

$$G = -k_B T \ln \Delta . \quad (116)$$

C'est la fonction génératrice, qui permet de calculer les autres grandeurs thermodynamiques.

β Transformation de Legendre

D'après (110c), on a

$$G = U - TS + p\langle V \rangle . \quad (117)$$

La suite est délicate comme dans le cas grand-canonique. En effet, λ_E et λ_V dépendent toutes deux explicitement de T , donc il faut faire un changement de variable complet $(\lambda_E, \lambda_V) \rightarrow (T, p)$. On utilise

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_{p,N} = \left. \frac{\partial \lambda_E}{\partial T} \right|_{p,N} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} + \left. \frac{\partial \lambda_V}{\partial T} \right|_{p,N} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} = \frac{1}{T^2} \left(\left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} + p \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} \right) \quad (118a)$$

où on a utilisé (49b) et (98c), et

$$\left. \frac{\partial}{\partial p} \right|_{T,N} = \left. \frac{\partial \lambda_E}{\partial p} \right|_{T,N} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} + \left. \frac{\partial \lambda_V}{\partial p} \right|_{T,N} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} . \quad (118b)$$

D'après (110a), on trouve alors

$$\begin{aligned}
-\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} &= \left. \frac{\partial T \kappa}{\partial T} \right|_{\lambda_V, N} \\
&= \kappa + T \frac{1}{T^2} \left(\left. \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} + p \left. \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} \right) \\
&= S - \frac{U}{T} - \frac{p \langle V \rangle}{T} + \frac{U}{T} + \mu \frac{\langle V \rangle}{T} = S
\end{aligned} \tag{118c}$$

$$\text{et} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,N} = \left. \frac{T}{T} \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda_V} \right|_{\lambda_E, N} = \langle V \rangle . \tag{118d}$$

Or, par construction κ , et donc aussi G , sont des fonctions de T , p , N , tandis que S dépend a priori de U , T , V , p , N , et donc U dépend a priori de S , T , V , p , N . La relation (117) montre que G est la double transformée de Legendre de U , puisqu'elle peut s'écrire

$$U = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} - \mu \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,N}$$

ce qui prouve, d'une part, que U ne dépend pas explicitement de T ni de p et aussi, indirectement, que S ne dépend pas explicitement de T ni de p , et d'autre part, que la relation réciproque de (118c) redonne bien (37a) (avec la substitution $E \rightarrow U$), et la relation réciproque de (118d) s'écrit

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,N} = -p$$

qui n'est autre que (37b).

Par ailleurs, on peut directement écrire

$$G = F + p \langle V \rangle . \tag{118e}$$

soit encore

$$G = F - \mu \left. \frac{\partial F}{\partial p} \right|_{T,N} \tag{118f}$$

ce qui prouve que G est la transformée de Legendre de F par la transformation $V \leftrightarrow p$. Toutes ces relations sont les pendantes des relations reliant κ à S .

b Calcul des grandeurs thermodynamiques

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques peut être calculées à partir de l'enthalpie libre.

α Equation différentielle

À l'aide de (36a) et de (117), on trouve, dans le cas général,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha} . \tag{119a}$$

β Entropie

Par identification avec

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, N_\alpha} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N_\alpha} dp + \sum_\alpha \left. \frac{\partial G}{\partial N_\alpha} \right|_{T, p} dN_\alpha \quad (119b)$$

on trouve la relation (118c) ici généralisé à un gaz quelconque.

γ Pression

La transformation de Legendre n'a pas touché au variable μ et N , on trouve

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p} . \quad (119c)$$

δ Volume moyen

Enfin, on retrouve directement (118d).

ϵ Calcul de l'énergie

On peut calculer U , soit en écrivant

$$U = G + TS - pV ,$$

soit en utilisant le changement de variable $(\lambda_E, \lambda_V) \rightarrow (T, p)$ dans l'autre sens¹ :

$$\left. \frac{\partial}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} = \left. \frac{\partial T}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_{p, N} + \left. \frac{\partial p}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \right|_{T, N} = \left(T \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_{p, N} - pT \left. \frac{\partial}{\partial p} \right|_{T, N} \right) , \quad (120a)$$

ce qui donne finalement

$$U = -k_B \left. \frac{\partial \ln \Delta}{\partial \lambda_E} \right|_{\lambda_V, N} = - \left(k_B T \left. \frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right|_{p, N} - k_B T p \left. \frac{\partial \ln \Delta}{\partial p} \right|_{T, N} \right) . \quad (120b)$$

4 Fluctuations

Les fluctuations de E et de V se calculent exactement comme dans l'ensemble canonique : on trouve qu'elles fluctuent en \sqrt{N} , donc, en valeur relative, elles ne sont pas perceptibles.

Par ailleurs, le théorème d'équipartition est valable dans l'ensemble isobare-isotherme.

1. On a $T = -1/\lambda_E$ et $p = \lambda_V/\lambda_E$.

H Formule de Gibbs-Duhem

1 Limitation des ensembles d'équilibre thermodynamique

Si l'on s'en tient aux systèmes simples à un composant décrits par trois variables macroscopiques, on pourrait penser qu'il existe autant d'ensembles d'équilibre que de choix des variables. On a vu qu'elles vont par paires, il y a donc $2^3 = 8$ combinaisons possibles.

a Limitations matérielles

Nous aurions pu étudier deux autres ensembles d'équilibre thermodynamique. L'un est décrit par les variables S , p et μ , où on impose la pression et le potentiel chimique, donc on relâche la contrainte sur le volume (enceinte déformable) et sur le nombre de particules (enceinte poreuse), mais en gardant des bords adiabatiques ($dS = 0$). L'autre est décrit par les variables S , V et μ , on y impose seulement le potentiel chimique, donc on relâche la contrainte sur le nombre de particule, l'enceinte est donc poreuse mais adiabatique.

Ces deux ensembles d'équilibre sont très difficiles à réaliser, une enceinte poreuse est diathermique (non adiabatique) par construction. On peut cependant les rencontrer sur des problèmes très spécifiques, dans certaines approximations.

Deux autres ensembles, parmi ceux que nous avons étudiés auparavant sont matériellement difficiles à réaliser : l'ensemble isobare, pour lequel il est difficile d'imaginer un mécanisme fixant la pression et n'échangeant pas de chaleur (même minime) avec le système. La pression est souvent imposée par un réservoir et non un piston (par exemple, pour une flûte avec une extrémité ouverte). Or, on peut éventuellement concevoir qu'il n'y a pas d'échange de particules avec le réservoir (par exemple en définissant une frontière mobile, ce qui est cohérent avec la construction des ensembles isobare); mais on ne peut trop concevoir qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur. Autrement dit, l'ensemble isobare-isotherme est physiquement acceptable, mais l'ensemble isobare est irréaliste.

Le second est l'ensemble microcanonique lui-même. Certes, son existence ne pose aucun problème conceptuel. La difficulté arrive quand on veut mesurer les grandeurs statistiques : il est impossible de le faire sans perturber légèrement le système, notamment sans modifier légèrement son énergie totale. On dira que cette variation d'énergie de mesure est une bonne estimation de l'énergie e_0 (ou de δE) qui a été introduite précédemment.

b Limitations intrinsèques

Un dernier ensemble d'équilibre n'a pas été abordé. C'est celui qui serait décrit par les variables T , p et μ . Cet ensemble est strictement impossible à construire car, comme on va le constater, il n'existe d'énergie qui lui soit associée.

Il s'agit d'une limitation physique très différente des précédentes. À l'inverse des cas étudiés précédemment, cette impossibilité n'est pas intuitive. Au contraire, si l'on reprend l'exemple d'une flûte ouverte, on pourrait croire qu'on peut choisir d'imposer à la fois la température, la pression et le potentiel chimique du réservoir.

Pour donner une explication liminaire, il faut se rappeler ce qui a été écrit, à propos de la flûte, précédemment. « *Si l'on veut garder le nombre de particules fixé, il faut choisir une frontière mobile.* » À l'inverse, il est logique que, quand N est libre, on doit choisir une frontière fixe, sinon le système ne serait pas bien défini. Or, si la frontière est fixe, V est fixé, et on comprend qu'on ne puisse imposer la pression !

c Inéquivalence entre les variables macroscopiques

Les couples de variables macroscopiques ne sont pas équivalents : par exemple, il existe trois ensembles où apparaît la température, deux où apparaît la pression, un seul où apparaît le potentiel chimique.¹ On peut citer d'autres particularités ; par exemple, seule la température apparaît dans les expressions des autres grandeurs dans (37b), (37c)... ; également, seul le potentiel chimique se décline composant par composant, dans les gaz à plusieurs composants.

Il est important de distinguer la construction mathématique de la physique statistique, pour laquelle tous les couples sont équivalents et la vérité physique, sous-jacente, qui conserve la particularité de chaque grandeur.

2 Relation de Gibbs

a Transformations de Legendre

On va construire l'ensemble d'équilibre fictif correspondant aux variables T , p et μ_α . Comme l'ensemble d'équilibre correspondant n'existe pas, on ne fera aucun schéma.

Notons que, partant de l'énergie totale moyenne U , la transformation de Legendre correspondant à chaque variable est toujours la même. Ainsi, pour transformer E en T , il faut toujours soustraire ST à U . Pour transformer V en p , il faut ajouter pV à U . Pour transformer N_α en μ_α , il faut soustraire $\mu_\alpha N_\alpha$ à U .

Ainsi, pour définir une énergie dépendant de T , p , μ_α , notons-la provisoirement M , il faut écrire

$$M(T, p, \mu) = U - ST + pV - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha} . \quad (121a)$$

b Extensivité de l'énergie

Toutes les énergies sont extensives, que ce soit U , F , J , ou les enthalpies H et G .

La démonstration en est immédiate : d'une part, U est extensive, d'autre part, ST , pV , $\mu_\alpha N_\alpha$, les quantités additionnées ou soustraites pour effectuer une transformation de Legendre, sont toutes extensives, car elles sont toutes le produit d'une quantité extensive et d'une quantité intensive (les deux appartenant au même couple de variables conjuguées).

Cette démonstration s'applique également à M .

c Intensivité de M

On va maintenant démontrer que M est intensive. En effet, M ne dépend que de variables intensives (T , p , μ_α) par construction. Or, toute combinaison multiplicative ou additive de quantités intensives **est** intensive.²

1. J'ai choisi les grandeurs intensives de chaque couple ; si on avait choisi les grandeurs extensives, on aurait trouvé, dans l'ordre correspondant, deux, trois et quatre ensembles.

2. Autrement dit, les variables intensives forment une algèbre, contrairement aux quantités extensives, dont on sait que tout rapport est une quantité intensive et tout produit une quantité non extensive.

Pour s'en convaincre, il suffit de faire un expérience de pensée : on double la taille du système. Aucun des paramètres T , p , μ n'est affecté par ce doublement, donc $M(T, p, \mu)$ est inchangé, donc c'est bien un paramètre intensif.

Il n'existe qu'une seule quantité à la fois intensive et extensive, c'est zéro. On peut le démontrer avec la même expérience de pensée : on vient de démontrer que M était resté invariant. Mais, en tant que paramètre extensif, on sait, par ailleurs, que $M \rightarrow 2M$. Donc, on obtient

$$M = 2M \iff M = 0 .$$

d Identité forte de Gibbs

$M = 0$ est un résultat extrêmement fort, puisque cette quantité a été défini par (121a). On a prouvé l'égalité

$$U = ST - pV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha} . \quad (121b)$$

Cette identité, très puissante, est cependant trompeuse par son extrême simplicité. On verra qu'elle se décline de façon différenciée, selon l'ensemble d'équilibre dans laquelle on l'écrit. Il faut la manier avec beaucoup de précautions.

e Identité faible de Gibbs

Si on calcule la différentielle de (121b) en y substituant dU , on obtient un identité différentielle très intéressante :

$$SdT - Vdp + \sum_{\alpha} N_{\alpha} d\mu_{\alpha} = 0 ; \quad (121c)$$

On l'applique notamment pour l'étude des mélanges et des réactions chimiques. Il faut l'utiliser avec discernement mais cette relation est moins risquée à utiliser que (121b).

3 Applications de la relation de Gibbs

a Nouvelles expressions des énergies thermodynamiques

(121b) permet d'écrire U à l'aide des autres grandeurs thermodynamiques. On en déduit des simplifications saisissantes.

α Expressions de quelques énergies

Par exemple, on a l'expression du grand potentiel

$$J = -pV \quad (122a)$$

où le grand potentiel est défini avec **tous** les potentiels chimiques μ_{α} (autrement dit, le réservoir contient de tous les composants).

Également, on récrit l'enthalpie libre :

$$G = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha} \quad (122b)$$

qui s'écrit plus simplement $G = \mu N$ dès qu'un système est simple.

β Dépendances thermodynamiques

Il faut se demander, pour comprendre en quoi ces relations sont subtiles et périlleuses à utiliser sans précautions, comment on démontre (86a) à partir de (122a) ou encore (119a) à partir de (122b) (et cette question aurait été pertinente pour les autres énergies dont on n'a pas donné les expressions modifiées par l'utilisation de (121b)).

La réponse est que les dépendances de chaque quantité thermodynamique ne sont pas triviales. Dans l'expression du grand potentiel J , $p = p(T, V, \mu)$ est une fonction compliquée des variables de l'ensemble grand-canonique tandis que $V = V(T, V, \mu) = V(V)$ est un paramètre de base. Pour l'exemple de l'enthalpie libre, $\mu = \mu(T, p, N)$ est une fonction compliquée (on choisit un système à un composant pour simplifier), tandis que $N = N(T, p, N) = N(N)$ est un paramètre de base.

On va démontrer qu'en fait $p(T, V, \mu) = p(T, \mu)$ et $\mu(T, p, N) = \mu(T, p)$. Si on ajoute les dépendances et qu'on fait les bonnes dérivations, on retrouvera bien les relations (86a) à partir de (122a) et (119a) à partir de (122b); il faut noter que, non seulement ce sont des calculs non triviaux, mais surtout que cette façon d'obtenir (86a) et (119a) est **plus compliquée** que la démarche thermodynamique standard expliquée aux chapitres correspondants.

b Expressions différentielles

L'utilisation de (121c) permet d'établir des résultats très puissants et fondamentaux.

α Ensemble grand-canonique

À partir de (122a), on obtient, pour un gaz simple,

$$dJ = - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, \mu} V dT - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, \mu} V dV - \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_{T, V} V d\mu - p dV \quad (123a)$$

que l'on croise avec (86a), ce qui donne

$$S = V \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, \mu} ; \quad (123b)$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T, \mu} = 0 ; \quad (123c)$$

$$\langle N \rangle = -V \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_{T, V} . \quad (123d)$$

L'équation (123c) exprime le fait, annoncé, que p ne dépend pas de V . On aurait pu également le prouver en raisonnant sur l'extensivité des variables. En effet, une variable intensive (comme l'est p) ne peut dépendre d'**une seule** variable extensive (et d'autant de variables intensives qu'on choisirait), sinon elle serait automatiquement extensive à son tour.

β Ensemble isobare-isotherme

À partir de (122b), on obtient, pour un gaz simple,

$$dG = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{p, N} N dT + \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T, N} N dp + \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T, V} N dN - \mu dN \quad (124a)$$

que l'on croise avec (119a), ce qui donne

$$S = -N \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{p,N} ; \quad (124b)$$

$$\langle V \rangle = N \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T,N} ; \quad (124c)$$

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{T,p} = 0 . \quad (124d)$$

L'équation (124d) exprime le fait, annoncé, que μ ne dépend pas de N . On aurait pu également le prouver en raisonnant sur l'extensivité des variables, comme pour la pression.

γ Relation de Gibbs-Duhem

Souvent, la relation de Gibbs-Duhem désigne l'équation obtenue à partir de (122b), quand on la croise avec (119a), et qu'on l'applique pour un système à pression et température constantes :

$$\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha} = 0 \quad (125)$$

les termes en dT et dp étant supprimés par hypothèse.

I Statistique semi-quantique

1 Introduction

a Quantification

Dans le formalisme général de la physique statistique classique, on a défini les quantités physiques, comme l'entropie, la fonction de partition, l'énergie, par des formules de sommation discrète (13).

Ensuite, on a calculé la limite continue de ces formules, qui sont modifiées et s'expriment finalement en terme d'intégrales (14) ou (21), ce qui nous a également conduit à définir des densités d'état à plusieurs particules (22)...

La mécanique quantique contredit une des hypothèses nécessaires aux calculs ainsi décrits. Les spectres liés, comme ceux de rotation ou de vibration des molécules, le spectre de l'oscillateur harmonique (qui permet de décrire, dans une première approximation, les atomes d'un solide piégés autour de leur position cristalline), ou encore les niveaux de Landau d'une particule dans un champ magnétique, sont discrets et les sommes correspondantes, qui interviennent dans les quantités physiques déjà citées, peuvent être calculées *in extenso* sans utiliser la limite du continu.³

b Calculs semi-quantiques

Les spectres d'énergie quantifiés que l'on va traiter par la suite sont calculés dans le cadre de la mécanique quantique. Cependant, on ne doit pas écrire pour autant que nous allons faire des calculs de statistique quantique.

Certes, d'un côté, on ne décrira plus les particules dans l'espace réel mais seulement dans l'espace réciproque, ce qui est bien compatible avec les postulats de la mécanique quantique⁴ et induit une division par deux de la dimension de l'espace des phases à N -particules⁵, mais d'un autre côté, on n'utilisera pas le formalisme de Schrödinger pour décrire les particules comme des fonctions d'onde, ce qui revient à méconnaître leur aspect ondulatoire.

Il existe une véritable physique statistique quantique, qui introduit un opérateur de densité quantique, que nous n'explicitons pas. L'expression de la fonction de partition canonique (50a) peut s'écrire également

$$Z = \text{tr}(e^{-\beta H})$$

et se généralise pour les calculs quantiques, que nous n'aborderons pas ici. Nous ferons des calculs *semi*-classiques, qui prennent toutefois en compte quelques aspects quantiques, notamment la modification de l'espace des phases, évoquée précédemment, ou encore l'indiscernabilité des particules, que nous abordons maintenant.

3. Les résultats sont a priori différents, selon qu'on effectue une sommation exacte ou qu'on transforme d'abord la somme en intégrale. La formule de la densité d'énergie dans un corps noir a ainsi été démontrée par Planck par le calcul de la somme exacte des contributions à 0, 1, ..., N quanta.

4. Les opérateurs quantiques \hat{x} et \hat{p} ne commutent pas et il n'existe donc pas d'E.C.O.C. (Ensemble Complet d'Observables qui Commutent) permettant une description simultanée dans les espaces réel et réciproque.

5. Il est typiquement de dimension $3N$ au lieu de $6N$ si on considère un gaz tridimensionnel.

c Indiscernabilité

L'indiscernabilité des particules a bien été prise en compte dans les calculs de la physique statistique classique, grâce au facteur $1/N!$ introduit par Gibbs. Toutefois, ce traitement est purement classique. Lorsqu'on prend en compte l'indiscernabilité des particules, selon les postulats de la mécanique quantique, on doit distinguer selon la nature des particules, qui sont soit des fermions, soit des bosons. Dans le premier cas, l'effet de l'indiscernabilité est identique au traitement classique, dans le second, il est très différent et source notamment du mécanisme de condensation quantique.

2 Description quantique d'un système simple

Bien que nous n'étudierons pas la théorie statistique quantique, nous allons décrire les états d'un système de N particules identiques par leur fonction d'onde, ce qui nous permettra d'établir certains résultats.

a États à N particules

Un état ϕ à N particules est une combinaison linéaire d'états tensoriels

$$\phi_{\text{tens}}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \varphi_1(\mathbf{p}_1) \varphi_2(\mathbf{p}_2) \cdots \varphi_N(\mathbf{p}_N) \quad (251)$$

où chaque φ_i est une fonction d'onde à une particule.

b États symétrisés ou antisymétrisés

On suppose que toutes les particules sont identiques (par exemple, N électrons ou N molécules H_2 , etc.). Toutes les combinaisons ne sont pas des états physiques. Seuls les fonctions d'onde totalement symétrisées ou totalement antisymétrisées sont valides.

On peut appliquer directement l'opérateur de symétrisation \mathcal{S} ou d'antisymétrisation \mathcal{A} sur les états tensoriels ϕ_{tens} définis par (251). Les états symétrisés s'écrivent

$$\mathcal{S}\phi_{\text{tens}}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in \mathbb{S}_N} \varphi_1(\mathbf{p}_{\sigma(1)}) \varphi_2(\mathbf{p}_{\sigma(2)}) \cdots \varphi_N(\mathbf{p}_{\sigma(N)}) \quad (252a)$$

où \mathbb{S}_N est l'ensemble des permutations de $\{1, 2, \dots, N\}$. Les états antisymétrisés s'écrivent

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\phi_{\text{tens}}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in \mathbb{S}_N} \varepsilon(\sigma) \varphi_1(\mathbf{p}_{\sigma(1)}) \varphi_2(\mathbf{p}_{\sigma(2)}) \cdots \varphi_N(\mathbf{p}_{\sigma(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{p}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{p}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{p}_N) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{p}_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (252b)$$

où on a utilisé la notation matricielle du déterminant et $\varepsilon(\sigma)$ est la signature de la permutation ($\varepsilon(\sigma) = 1$ pour les permutations paires, décomposables en un nombre pair de transpositions, et $\varepsilon(\sigma) = -1$ pour les permutations impaires, décomposables en un nombre impair de transpositions).

c Bosons et fermions

Dans le cadre de la relativité restreinte, on montre que les états quantiques d'un système de N particules identiques de spin s (moment cinétique intrinsèque) entier sont toujours symétrisés. Ces particules sont appelées des bosons. Inversement, les états quantiques des systèmes

de N particules de spin s demi entier sont toujours antisymétrisés. Ces particules sont appelées des fermions.⁶

Ainsi, les électrons, les protons ou les neutrons (considérés comme particule élémentaire), et les neutrinos sont des fermions, tandis que les photons sont des bosons. Lorsqu'on considère un système d'atomes, assimilés à des particules élémentaires, leur spin est le spin total, dont la détermination modulo 1 est univoque. On peut citer par exemple He^{3+} , Na^+ , Cl^- , Fe^{3+} parmi les fermions et He^{4+} , Na , Fe^{2+} parmi les bosons.

d Principe d'exclusion de Pauli

Si deux états φ_i et φ_j sont identiques, le déterminant dans (252b) est nul. Cela signifie qu'un état physique à N fermions ne peut contenir d'états à une particule **identiques**. C'est le principe d'exclusion de Pauli, qui est valide de façon universelle.

e Hamiltonien à une particule

Pour connaître un système à N particules, on peut chercher, dans un premier temps, les solutions du type (251). On va d'abord chercher les états qui minimisent l'énergie \mathcal{H} , en considérant plusieurs situations.

α Hamiltonien séparable

On considère le cas où le hamiltonien à N particules est séparable, de sorte que $\mathcal{H}|\phi_{\text{tens}}\rangle$ s'écrit

$$\begin{aligned}\mathcal{H}|\phi_{\text{tens}}\rangle &= \left(\underbrace{H_{\varphi_1}}_{\equiv H_1} + \dots + \underbrace{H_{\varphi_N}}_{\equiv H_N} \right) |\varphi_1\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_N\rangle \\ &= (H_1|\varphi_1\rangle) \otimes \dots \otimes |\varphi_N\rangle + \dots + |\varphi_1\rangle \otimes \dots \otimes (H_N|\varphi_N\rangle)\end{aligned}$$

où H_{φ_i} est un hamiltonien à une particule qui agit sur l'état $|\varphi_i\rangle$, on le note H_i pour alléger la notation.⁷ Par la suite, on notera $H_i = H$, puisqu'on les suppose identiques.

L'état qui minimise $\langle \phi_{\text{tens}} | \mathcal{H} | \phi_{\text{tens}} \rangle$ a pour fonction d'onde $\phi_1 = \varphi_1(\mathbf{p}_1) \dots \varphi_1(\mathbf{p}_N)$, où φ_1 est l'état fondamental (à une particule) de H . D'après les postulats de la mécanique quantique, il existe une énergie minimale ε_1 telle que

$$H|\varphi_1\rangle = \varepsilon_1|\varphi_1\rangle$$

et $|\varphi_1\rangle$ est vecteur propre de \mathcal{H} de valeur propre $E = N\varepsilon_1$.

β Solutions symétrisée ou antisymétrisée

Le calcul précédent n'utilise pas la forme (252a) ou (252b) des états. Si on prend en compte la nature bosonique ou fermionique des particules qui constituent le système étudié, la situation change drastiquement selon le cas.

Si les particules sont des bosons, la solution $|\phi_1\rangle$ est déjà symétrisée, de sorte que le résultat reste valable, l'état fondamental d'un système de bosons est un condensat de particules, toutes dans le même état fondamental du hamiltonien H à une particule.

6. Ce résultat n'est pas universel, il existe des particules d'un type intermédiaire entre fermion et boson, appelé anyon. On les trouve notamment dans le contexte de l'effet Hall quantique fractionnaire et également d'un gaz d'atomes ultra froids.

7. Ici, chaque hamiltonien H_i agissant sur une particule est identique, mais il existe des situations réalistes où on doit considérer des hamiltoniens différents, comme pour un gaz à plusieurs composants.

Si les particules sont des fermions, l'état $|\phi_1\rangle$ ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. Une solution $|\phi_{\text{tens}}\rangle$ correcte est composée des états propres $|\varphi_n\rangle$ de H , où n numérote les p différents niveaux d'énergie. La construction exacte n'est pas simple car on doit prendre en compte les dégénérescences des différents niveaux.⁸ L'énergie totale s'écrit alors

$$E = \sum_{i=1}^p n_i \varepsilon_i \quad (253)$$

où n_i est le remplissage (égal à v_i la dégénérescence, sauf pour le niveau p) du niveau ε_i , elle correspond à un état $|\phi_{\text{tens}}\rangle = \underbrace{\varphi_1(\mathbf{p}_1) \cdots \varphi_1(\mathbf{p}_{n_1})}_{n_1 \text{ termes}} \cdots \underbrace{\varphi_p(\mathbf{p}_{N-n_p+1}) \cdots \varphi_p(\mathbf{p}_N)}_{n_p \text{ termes}}$, ou plutôt à $\mathcal{A}|\phi_{\text{tens}}\rangle$.

Quand on calculera les grandeurs statistiques de ces systèmes, on aura également besoin des états excités. Si le hamiltonien est séparable, ces états s'écrivent de façon similaire à l'état fondamental, mais en remplaçant des états $|\varphi_n\rangle$ par des états $|\varphi_k\rangle$ avec $k > n$. Dans ce cas, la relation (253) se lit avec des n_i quelconques, pour un système de bosons, et $n_i \leq v_i \forall i$, pour un système de fermions.

γ Hamiltonien d'interaction

On ne peut couvrir tous les cas non séparables, mais examinons brièvement le cas le plus courant d'un hamiltonien avec un terme séparable \mathcal{H}_0 et un terme d'interaction \mathcal{H}_I . On peut écrire $\mathcal{H}_I = \sum_{i \neq j} H_{\varphi_i \varphi_j}$, où chaque terme d'interaction $H_{\varphi_i \varphi_j}$ n'agit que sur les états $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$ et sera écrit, plus simplement, H_{ij} . Au final,

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_i H_i}_{=\mathcal{H}_0} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i \neq j} H_{ij}}_{=\mathcal{H}_I} .$$

On peut reprendre la procédure de minimisation de $\langle \phi_{\text{tens}} | \mathcal{H} | \phi_{\text{tens}} \rangle$, qui est ici plus sophistiquée et donne un état $|\phi_1\rangle$ analogue au précédent, sauf que $|\varphi_1\rangle$ est état propre du hamiltonien

$$H_{\text{ch moy}} = H_i + \sum_{\substack{j \neq i \\ i \text{ fixé}}} H_{ij} . \quad (254)$$

L'indice i est indéfini parce qu'il peut être choisi arbitrairement : la somme de droite dans (254) ne dépend pas de i et définit bien un hamiltonien à une particule H . On l'appelle hamiltonien de champ moyen parce que c'est l'interaction moyennée sur toutes les particules (dite interaction effective) qui remplace le terme d'interaction exacte.

δ Termes d'échange

Le hamiltonien H défini en (254) est construit de façon exacte par minimisation de l'énergie, mais on n'a pas pris en compte la symétrisation ou l'antisymétrisation des états. Or, quand on fait le calcul de minimisation proprement avec des états (252a) ou (252b), on obtient un résultat assez voisin mais avec un terme supplémentaire, dit terme d'échange pour le cas des fermions. Sans expliciter ce terme d'échange, on en examinera une seule caractéristique : il contient un facteur

$$|\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| + |\varphi_j\rangle\langle\varphi_i|$$

8. Rappelons les niveaux chimiques d'un atome, choisissons par exemple Fe^{3+} , le premier niveau $1s$ est dégénéré deux fois (avec des états notés $|1s \uparrow\rangle$ et $|1s \downarrow\rangle$), le second niveau $2s + 2p$ est dégénéré $2 + 6$ fois, le troisième $3s + 3p + 3d$ est dégénéré $2 + 6 + 10$ fois (mais le niveau $3d$ est à moitié rempli par 5 électrons) et enfin le niveau $4s$ est dégénéré 2 fois.

qui est non local, autrement dit $H|\varphi_i\rangle$ n'est pas $\propto |\varphi_i\rangle$, soit encore « $|\varphi_i\rangle$ n'est pas vecteur propre de H ». Il n'existe pas de hamiltonien à une particule relié à la solution qui minimise l'énergie.

ε Hamiltonien de champ moyen

L'impossibilité de trouver un hamiltonien à une particule qui permette de résoudre le problème à N particules peut être expliqué par le schéma simplifié suivant : les niveaux $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_p$ sont modifiés à chaque fois qu'on modifie le nombre d'états de chaque niveau.

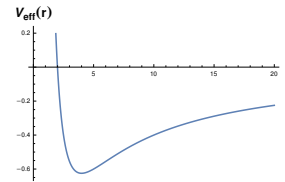
Pour passer cette difficulté, on utilise l'approximation suivante : on néglige ces modifications des niveaux, de sorte qu'on retrouve un hamiltonien à une particule $H_{\text{ch moy}}$, qui décrit des niveaux $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_p$ constants. On se retrouve alors dans la situation d'un hamiltonien séparable.

Les techniques de calcul de $H_{\text{ch moy}}$ sont très diverses et sophistiquées, du simple terme (254) qui néglige les termes d'échanges aux méthodes les plus avancées. Elles ne seront pas étudiées dans ce cours.

ζ Exemples

Pour résumer, on peut citer quelques systèmes que l'on résoudra en utilisant un hamiltonien à une particule

- Un gaz de particules libres, soumises chacune au hamiltonien purement cinétique $H = \frac{\|\mathbf{p}\|^2}{2m}$.
- Des particules dans un réseau atomique, chacune soumise au hamiltonien harmonique $H = \frac{\|\mathbf{p}\|^2}{2m} + \frac{m\omega^2\|\mathbf{r}\|^2}{2}$ qui décrit le piège atomique.
- Des particules dans un champ magnétique $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$, soumises chacune au hamiltonien de Landau $H = \frac{\|\mathbf{p}\|^2}{2m} + \frac{\mu\omega^2z^2}{2}$ (écrit dans la jauge de Landau).
- Des particules dans un fluide simple, soumises chacune au hamiltonien $H = \frac{\|\mathbf{p}\|^2}{2m} + V_{\text{eff}}(r)$, où V_{eff} est le potentiel effectif donné par



3 Grandeurs statistiques

a Configurations

On considère un système de N particules identiques de spin s . On se place exclusivement dans le cas où on peut définir un hamiltonien à une particule H . On notera $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_i, \dots, \varepsilon_p$, les p énergies propres de H , et n_i le nombre de particules, pour une configuration donnée, dans le niveau i . Si s est entier, les particules sont des bosons et la seule contrainte sur ces nombres n_i est

$$\sum_{i=1}^p n_i = N \quad (255)$$

car on s'intéresse à tous les états possibles, pas seulement celui qui minimise l'énergie. Si s est demi entier, (255) est valide, mais, de plus, le principe d'exclusion de Pauli impose que $n_i \leq v_i$, où v_i est la dégénérescence du niveau ε_i (par exemple, si les énergies ne dépendent pas du spin, on trouve souvent $v_i = 2s + 1$).

Une configuration microscopique est caractérisée par la donnée de n_1, \dots, n_p , ainsi que, pour chaque niveau, la connaissance des états occupés et non occupés.

La relation (255) est une contrainte quand on se place dans l'ensemble microcanonique ou canonique. Si on se place dans l'ensemble grand-canonique, (255) est valable à condition de remplacer N par $\langle N \rangle$, auquel cas elle indique l'expression du nombre moyen de particules et n'est plus une contrainte. Il est important de garder ceci en tête, sachant qu'on note souvent, par abus, N au lieu de $\langle N \rangle$.

De même, on a omis de rappeler la relation (253), qui est une contrainte supplémentaire quand on se place dans l'ensemble microcanonique. Si on se place dans l'ensemble canonique ou grand-canonique, (253) reste valable à condition de remplacer E par $U \equiv \langle E \rangle$, auquel cas elle indique l'expression de l'énergie moyenne et n'est plus une contrainte. Il est important de garder cette différence en tête, sachant qu'on note souvent, par abus, E au lieu de U .

b Calcul de la fonction de partition grand-canonique

On se place dans l'ensemble grand-canonique, de façon à supprimer les contraintes (253) et (255). On note μ le potentiel chimique des particules. La fonction de partition s'écrit

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{n_1, \dots, n_p} \#(n_1) \dots \#(n_p) e^{-\beta(U - \mu \langle N \rangle)} \\ &= \sum_{n_1, \dots, n_p} \#(n_1) \dots \#(n_p) e^{-\beta(\sum_{i=1}^p n_i \varepsilon_i - \mu \sum_{i=1}^p n_i)} \\ &= \sum_{n_1, \dots, n_p} \#(n_1) \dots \#(n_p) e^{-\beta \sum_{i=1}^p n_i (\varepsilon_i - \mu)} \\ &= \prod_{i=1}^p \left(\sum_{n_i} \#(n_i) e^{-\beta n_i (\varepsilon_i - \mu)} \right)\end{aligned}$$

où $\#(n_i)$ désigne le nombre de configurations pour une valeur n_i donnée.⁹ On a factorisé Ξ en p facteurs $\xi(\varepsilon_i)$,

$$\Xi = \prod_{i=1}^p \xi(\varepsilon_i) \quad (256)$$

où ξ est défini par

$$\xi(\varepsilon) = \sum_n \#(n) e^{-\beta n (\varepsilon - \mu)}. \quad (257)$$

Il faut distinguer cette factorisation par niveau d'énergie du hamiltonien à une particule de la factorisation par particule qu'on rencontre souvent dans l'ensemble canonique. On a noté de façon indéfinie la \sum_n car il faut distinguer le cas des fermions et des bosons pour la préciser. On va constater que les résultats sont très différents selon le cas.

c Statistique de Fermi-Dirac

On poursuit le calcul précédent, pour le cas d'un ensemble de fermions identiques, de spin s demi entier.

α Fonction de partition grand-canonique

Le nombre d'états n_i dans le niveau ε_i varie entre $n_i = 0$ et $n_i = v_i$, la dégénérescence du niveau ε_i .

9. Le nombre de configurations, pour n_1, \dots, n_p donnés, peut se factoriser en $\#(n_1) \dots \#(n_p)$.

Pour $n_i = 0$, on a $\#(n_i) = 1$ (le niveau ε_i est vide). Pour $n_i = 1$, on trouve $\#(n_i) = v_i$ (il y a v_i façon de choisir l'état occupé parmi les v_i états possibles). Par extension, on trouve

$$\#(n_i) = C_{v_i}^{n_i} = \frac{v_i!}{n_i!(v_i - n_i)!}.$$

On trouve donc, en notant v la dégénérescence associée à l'énergie ε ,

$$\xi(\varepsilon) = \sum_{n=0}^v C_v^n e^{-\beta n(\varepsilon - \mu)} = (1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)})^v, \quad (258a)$$

où on a utilisé la formule de Lorentz. On aurait pu trouver ce résultat en utilisant l'astuce suivante. On suppose qu'il n'y a aucun niveau dégénéré, de sorte que $n_i = 0$ ou $n_i = 1$, et on duplique v_i fois l'énergie ε_i , comme si ces énergies étaient différentes. Dans le cas sans dégénérescence, (258a) s'écrit

$$\xi(\varepsilon) = \sum_{n=0}^1 e^{-\beta n(\varepsilon - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \quad \varepsilon \text{ non dégénérée.} \quad (258b)$$

On applique (256) avec l'astuce expliquée ci-avant et (258b) et on retrouve (258a).

β Grand potentiel thermodynamique

On a, d'après (85a), (256) et (258a),

$$J = -k_B T \ln(\Xi) = - \sum_{i=1}^p k_B T v_i \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} \right). \quad (259a)$$

γ Autres grandeurs thermodynamiques

D'après (86d) et (259a), on trouve le nombre moyen de particules

$$\langle N \rangle = \sum_{i=1}^p \frac{v_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}. \quad (259b)$$

Cette équation permet de définir le nombre moyen de particules dans un niveau donné,

$$\frac{\langle n(\varepsilon) \rangle}{v} = f_{\text{FD}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (259c)$$

où on a divisé par v , la dégénérescence associée à l'énergie ε . Alors $\langle N \rangle$ s'écrit

$$\langle N \rangle = \sum_i \langle n(\varepsilon_i) \rangle = \sum_i v_i f_{\text{FD}}(\varepsilon_i). \quad (259d)$$

De même, d'après (85b) et (259a), on calcule l'énergie moyenne, qui se simplifie à la fin en

$$U = \sum_{i=1}^p \frac{v_i \varepsilon_i}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} = \sum_i v_i \varepsilon_i f_{\text{FD}}(\varepsilon_i). \quad (259e)$$

δ Distribution de probabilité

La distribution de probabilité $f_{\text{FD}}(\varepsilon)$ est appelée distribution de Fermi-Dirac.¹⁰

10. Elle doit être normalisée pour chaque système de fermions étudié.

d Statistique de Bose-Einstein

On refait les calculs analogues, pour le cas d'un ensemble de bosons identiques, de spin s entier.

α Fonction de partition grand-canonique

Le nombre d'états n_i dans le niveau ε_i est entièrement libre, $n_i = 0, \dots, \infty$. Pour prendre en compte la dégénérescence éventuelle du niveau ε_i , on utilise la même astuce que pour les fermions. On suppose qu'il n'y a aucun niveau dégénéré et on duplique l'énergie ε_i v_i fois, comme si ces énergies étaient différentes.

Dans le cas sans dégénérescence, on calcule

$$\xi(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n(\varepsilon-\mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \quad \varepsilon \text{ non dégénérée.} \quad (260a)$$

On trouve finalement, en notant v la dégénérescence associée à l'énergie ε ,

$$\xi(\varepsilon) = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \right)^v. \quad (260b)$$

β Grand potentiel thermodynamique

On a, d'après (85a), (256) et (260b),

$$J = k_B T \ln(\Xi) = \sum_{i=1}^p k_B T v_i \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i-\mu)} \right). \quad (261a)$$

γ Autres grandeurs thermodynamiques

D'après (86d) et (261a), on trouve le nombre moyen de particules

$$\langle N \rangle = \sum_{i=1}^p \frac{v_i}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} - 1}. \quad (261b)$$

Cette équation permet de définir le nombre moyen de particules dans un niveau donné,

$$\frac{\langle n(\varepsilon) \rangle}{v} = f_{\text{BE}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (261c)$$

où on a divisé par v , la dégénérescence associée à l'énergie ε .

De même, d'après (85b) et (261a), on calcule l'énergie moyenne, qui se simplifie à la fin en

$$U = \sum_{i=1}^p \frac{v_i \varepsilon_i}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)} - 1} = \sum_i v_i \varepsilon_i f_{\text{BE}}(\varepsilon_i). \quad (261d)$$

δ Distribution de probabilité

La distribution de probabilité $f_{\text{BE}}(\varepsilon)$ est appelée distribution de Bose-Einstein. ¹¹

11. Elle doit être normalisée pour chaque système de bosons étudié.

e Statistique de Planck

Le cas des photons mérite une section particulière. En effet, la création d'un photon ne coûte aucune énergie de cohésion, seulement l'énergie du photon. Cela signifie que le potentiel chimique des photons est nul.

Le nombre de photons étant indéterminé, on doit les étudier dans l'ensemble grand-canonique. Il s'agit toutefois d'un ensemble différent des autres, puisque le nombre de grandeurs thermodynamiques indépendantes est de deux seulement (T et V) au lieu de trois habituellement (T , V , et μ).

Les photons sont des bosons, on peut donc directement écrire les formules de Bose-Einstein, en les simplifiant par la contrainte $\mu = 0$.

α Fonction de partition grand-canonique

Dans le cas sans dégénérescence, on obtient

$$\xi(\varepsilon) = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \quad \varepsilon \text{ non dégénérée.} \quad (262a)$$

Dans le cas général, on trouve, en notant ν la dégénérescence associée à l'énergie ε ,

$$\xi(\varepsilon) = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \right)^\nu. \quad (262b)$$

β Grand potentiel thermodynamique

On a, d'après (85a), (256) et (262b),

$$J = -k_B T \ln(\Xi) = \sum_{i=1}^p k_B T \nu_i \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}). \quad (263a)$$

γ Autres grandeurs thermodynamiques

D'après (86d) et (263a), on trouve le nombre moyen de particules

$$\langle N \rangle = \sum_{i=1}^p \frac{\nu_i}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1}. \quad (263b)$$

Cette équation permet de définir le nombre moyen de particules dans un niveau i donné,

$$\frac{\langle n(\varepsilon) \rangle}{\nu} = f_{\text{Pl}}(\varepsilon) \equiv \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (263c)$$

où on a divisé par ν , la dégénérescence associée à l'énergie ε .

De même, d'après (85b) et (263a), on calcule l'énergie moyenne, qui se simplifie à la fin en

$$U = \sum_{i=1}^p \frac{\nu_i}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1} U = \sum_i \nu_i \varepsilon_i f_{\text{Pl}}(\varepsilon_i). \quad (263d)$$

δ Distribution de probabilité

La distribution de probabilité $f_{\text{Pl}}(\varepsilon)$ est appelée distribution de Planck.¹²

12. Elle doit être normalisée pour chaque système de photons étudié.

ε Dégénérescence

Dans une situation standard, la dégénérescence du spectre de photon est $2s = 2$ (au lieu de $2s + 1$, ceci est le reflet du caractère purement transversal de la lumière, la suppression de la composante longitudinal se traduit par la disparition des fonctions d'ondes $m_z = 0$ de l'état triplet $s = 1$).

f Densité d'état — Limite du continu

Avant de donner les expressions intégrales des grandeurs thermodynamiques dans la limite du continu, on va calculer la densité d'état à une particule, d'abord de façon semi-classique, puis dans le contexte quantique.

α Calcul semi-classique

On considère un gaz parfait simple. On suppose que le hamiltonien est séparable et s'écrit

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N H(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$$

où N est le nombre de particules du gaz et H le hamiltonien à une particule. Généralement, H représente l'énergie cinétique classique d'une particule de masse m et s'écrit :

$$H(\mathbf{p}_i) = \frac{\|\mathbf{p}\|^2}{2m}.$$

On note toujours $\varepsilon = \varepsilon_i$ les niveaux d'énergie de H et ν_i leur dégénérescence. Pour la dégénérescence standard $\nu_i = 2s + 1$, la somme des états à une particule $\sum_i \nu_i = (2s + 1)\#$ s'identifie, au facteur $2s + 1$ près, à Ω , défini en (18b), avec $N = 1$. Pour obtenir une expression intégrale, on copie (14), ce qui donne, dans un espace de dimension d ,

$$\frac{2s + 1}{h^d} \int_{\mathbb{R}^{2d}} d^d q d^d p$$

On abolie la contrainte sur les variables dans l'espace réel, qu'on peut directement intégrer :

$$\int_{\text{espace réel}} d^d q = \begin{cases} V & \text{à trois dimensions;} \\ S & \text{à deux dimensions;} \\ L & \text{à une dimension.} \end{cases}$$

Puis on intègre également les variables angulaires dans l'espace réciproque et on exprime la densité d'états en fonction de $p = \|\mathbf{p}\|$.

Si l'espace est de dimension 3, l'espace réciproque aussi, chaque intégrale sur les variables angulaires correspondant à l'impulsion d'une particule donnera un facteur 4π (l'angle solide de l'espace complet), d'où finalement

$$\begin{aligned} \int_{\substack{V \text{ (espace réel)} \\ + \text{ variables angulaires} \\ \text{de l'espace réciproque}}} d^3 q d^3 p &= 4\pi V p^2 dp \\ &= 4\pi V m^{3/2} \sqrt{2\varepsilon} d\varepsilon \end{aligned}$$

où on a utilisé $p = \sqrt{2m\varepsilon}$ et $dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$, ce qui donne une densité d'états partielle (puisque certains degrés de liberté ont été intégrés) :

$$\rho_{3d}(\varepsilon) = \frac{4\pi V m^{3/2}}{h^3} (2s + 1) \sqrt{2\varepsilon}. \quad (264a)$$

Si l'espace est de dimension 2, l'espace réciproque aussi, chaque intégrale sur les variables angulaires correspondant à l'impulsion d'une particule donnera un facteur 2π (l'angle du cercle trigonométrique complet), d'où finalement

$$\int_{\substack{\text{espace réel} \\ \text{variables angulaires}}} d^2q d^2p = 2\pi S p dp \\ = 2\pi m S d\varepsilon$$

ce qui donne une densité d'états partielle

$$\rho_{2d} = \frac{2\pi m S}{h^2} (2s + 1) . \quad (264b)$$

On n'a pas indiqué de dépendance, car, dans ce cas, la densité d'état est uniforme et constante.

Si l'espace est de dimension 1, l'espace réciproque aussi, il n'y a pas de variables angulaires mais chaque intégrale correspondant à l'impulsion d'une particule donnera un facteur 2 (la dégénérescence $p \rightarrow -p$ de l'énergie), d'où finalement

$$\int_{\text{espace réel}} dq dp = 2L dp \\ = 2L \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon$$

ce qui donne une densité d'états partielle

$$\rho_{1d} = \frac{2L}{h} (2s + 1) \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} . \quad (264c)$$

β Nombre de niveaux et densité d'état

On définit d'abord $\mathcal{N}(\varepsilon)$ le nombre de niveaux d'énergie inférieurs ou égaux à ε .

- Pour un système de gaz de particules libres dans un volume V , on va utiliser une condition de bords. Considérons d'abord le cas à une dimension d'espace, notons a la dimension du segment dans lequel les particules sont confinées. Les fonctions d'onde s'annulent aux bords et sont solutions de

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = E\varphi . \quad (265)$$

Ces solutions sont $\varphi(x) \propto \sin(kx)$ avec $k = n\pi/a$, $n \in \mathbb{N}^*$ et $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$. À deux et trois dimensions, on considère un volume carré ou cubique et on note b et c les dimensions du volume selon les axes $y'Oy$ et $z'Oz$. Les vecteurs d'onde sont quantifiés selon les trois axes, $k_x = n_x\pi/a$, $k_y = n_y\pi/b$ et $k_z = n_z\pi/c$, avec $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^{*3}$, et l'énergie s'écrit $E = \hbar^2 (n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2) / 8$.

- Pour des particules libres sur un réseau cristallin, on utilise plutôt des conditions périodiques. Considérons d'abord le cas à une dimension d'espace, notons a la période du réseau. Les fonctions d'onde vérifient $\varphi(x+a) = \varphi(x)$ et sont toujours solutions de (265). Elles s'écrivent, à un facteur complexe près, $\varphi = e^{kx}$, avec $k = 2n\pi/a$, $n \in \mathbb{Z}$ et $E = \hbar^2 n^2 / (2a^2)$. De même, à deux et trois dimensions, si on note b et c les périodes selon les axes $y'Oy$ et $z'Oz$, les vecteurs d'onde sont quantifiés, $k_x = 2n_x\pi/a$, $k_y = 2n_y\pi/b$ et $k_z = 2n_z\pi/c$, avec $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$ et l'énergie s'écrit $E = \hbar^2 (n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2) / 2$.

- Quelque soit la condition de bords (libres ou périodiques), on trouve le même nombre d'états (chaque facteur 2 dans la quantification des impulsions donne un facteur 1/2 dans \mathcal{N} , qui est exactement compensé par le nombre $\mathbb{N}^* \rightarrow \mathbb{Z}$ d'états associés, qui est doublé).

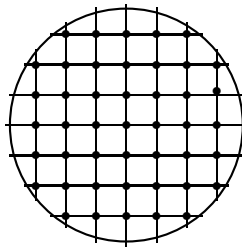
La densité d'état correspond à la limite continue du développement de Weyl de $\mathcal{N}(\varepsilon)$, en fonction de $L\sqrt{2mE}/\hbar$, où E et L sont des énergie et longueur typiques associées au système étudié. Cette limite continue est l'ordre zéro du développement et ne dépend pas des conditions limites adoptées, tandis que les ordres suivants donnent les corrections dues à la discrétisation du spectre et dépendent, a contrario, de ces conditions limites.

- Cette limite continue recouvre ainsi la limite thermodynamique classique.
- Il est plus facile de visualiser le calcul de $\mathcal{N}(\varepsilon)$ pour les conditions périodiques. À trois dimensions, il s'écrit approximativement

$$\frac{\mathcal{N}(\varepsilon)}{2s+1} \approx \frac{\text{vol. esp. récip.}}{\text{vol. cell. base}} = \frac{4\pi(\sqrt{2m\varepsilon})^3/3}{8\hbar^3\pi^3/(abc)} = \frac{8\pi V\sqrt{2}(m\varepsilon)^{3/2}}{3h^3} \quad (266)$$

où on a utilisé $V = abc$ et les volumes ont été calculés dans l'espace réciproque, qui est bien adapté parce que \hat{p} est un E.C.O.C.¹³ pour les particules libres. De plus, \mathcal{N} est divisé par $2s+1$, la dégénérescence de spin, qui se factorise.

- Le cas à deux dimensions est illustré sur la figure suivante. On voit que le nombre d'états est exactement le nombre de sommets du réseau inclus dans le cercle, et donc, à quelques unités près, au nombre de cellules de base incluses dans la sphère car il y a quatre sommets de poids 1/4, soit $4/4 = 1$ sommets par cellule.



- Pour finir, on calcule la densité d'état à une particule par la formule

$$\rho(\varepsilon) = \frac{d\mathcal{N}}{d\varepsilon}(\varepsilon). \quad (267)$$

- Si on adopte (266), (267) redonne exactement les densités à une particule (264c) à une dimension, (264b) à deux dimensions et (264a) à trois dimensions, qui ont été calculés dans le formalisme semi-classique, avec $N = 1$ particule.

- Si une particule est dans un potentiel harmonique d'impulsion ω , on calcule de façon analogue \mathcal{N} : à une dimension, les énergies s'écrivent $\hbar\omega(n+1/2)$ et sont non dégénérées, de sorte que $\mathcal{N}(\varepsilon) = \varepsilon/(\hbar\omega) - 1/2$; à deux dimensions, les énergies s'écrivent $\hbar\omega(n+1)$ et sont dégénérées $n+1$ fois, de sorte que $\mathcal{N}(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{\varepsilon/(\hbar\omega)} n = \frac{\varepsilon(\varepsilon+\hbar\omega)}{2\hbar^2\omega^2}$; à trois dimension, les énergies s'écrivent $\hbar\omega(n+3/2)$ et sont dégénérées $(n+1)(n+2)/2$ fois, de sorte que $\mathcal{N}(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{\varepsilon/(\hbar\omega)+1/2} n(n+1) = \frac{\varepsilon(\varepsilon^2-\hbar\omega^2)}{6\hbar^3\omega^3}$.

13. Voir la note 4 page 89.

Ces formules sont exactes et on dérive la densité à une particule à l'aide de (267). Si on veut, de façon similaire au cas de particules libres, retrouver les bonnes densités à partir du formalisme classique, il faut faire un calcul avec **une** particule **unique**.

γ Formules intégrales

On peut prendre la limite continue des formules (258a), (259b), (259e), (260b), (261b) et (261d), quand les sauts entre énergies discrétisées deviennent négligeables devant les énergies pertinentes du système (notamment les énergies cinétiques des particules). En pratique, on vérifie que $\hbar\pi/a \ll k_B T$ ou $\hbar\omega \ll k_B T$.

Si ces conditions sont vérifiées, on obtient les formules

$$J = -k_B T \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{pour les fermions;} \quad (268a)$$

$$J = k_B T \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{pour les bosons;} \quad (268b)$$

$$N = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f_{\text{FD}}(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{pour les fermions;} \quad (268c)$$

$$N = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f_{\text{BE}}(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{pour les bosons;} \quad (268d)$$

$$U = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon f_{\text{FD}}(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{pour les fermions;} \quad (268e)$$

$$U = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon f_{\text{BE}}(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{pour les bosons.} \quad (268f)$$

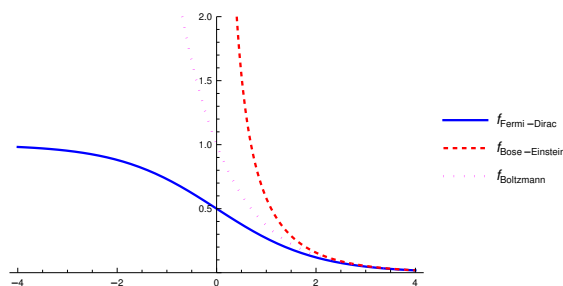
On a utilisé une borne ε_0 formelle, qui dépend du système étudié. On trouve souvent $\varepsilon_0 = 0$. Dans certains cas (système de trous, par exemple), l'intégrale est inversée et s'écrit $\int_{-\infty}^{\varepsilon_0}$. Les dégénérescences (y compris le facteur $2s + 1$) sont cachés dans ρ .

g Limite classique – statistique de Boltzmann

Quand $e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1$, on peut écrire

$$f_{\text{FD}}(\varepsilon) \approx f_{\text{BE}}(\varepsilon) \approx e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}.$$

Les distributions statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein ne se distinguent plus dans ce cas et rejoignent une loi statistique dite de Boltzmann. Cette loi correspond au facteur statistique de Boltzmann, étudié dans le cas classique, tant qu'il existe un hamiltonien à une particule, qui permette de décrire les états. On peut observer cette convergence, quand $\varepsilon - \mu$ croît, sur la figure suivante :



La question est de savoir quand l'approximation précédente est légitime. On a

$$e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1 \iff \varepsilon - \mu \gg k_B T \iff \varepsilon \gg \mu + k_B T \iff \varepsilon_0 \gg \mu + k_B T,$$

où ε_0 est la plus petite énergie possible et l'inégalité est vraie pour tout $\varepsilon \geq \varepsilon_0$ dès qu'elle est vraie pour ε_0 .

Pour aller plus loin, on va estimer μ par sa détermination classique, ce qui n'est certes pas entièrement cohérent (puisqu'il s'agit de savoir quand l'approximation classique s'applique) mais reste raisonnable car l'expression de $\mu = k_B T \ln\left(\frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}\right)$ est une bonne approximation, même dans le régime quantique. On cherche donc quand

$$\varepsilon_0 \gg k_B T \left(1 + \ln\left(\frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}\right)\right)$$

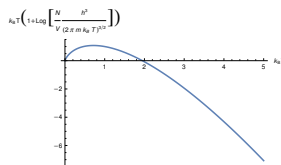
est vraie. Si on cherche la valeur maximale du terme de droite de l'inégalité, on en calcule la dérivée, qui s'annule pour

$$T = T_m \equiv \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2\pi e^{\frac{1}{3}} m k_B}.$$

La valeur T_m est toujours bien définie, et le terme de droite est bien maximal pour $T = T_m$. Dans ce cas, le logarithme vaut exactement 1/2 et l'inégalité s'écrit

$$\varepsilon_0 \gg \frac{3}{2} k_B T_m;$$

elle ne peut être vérifiée si $\varepsilon_0 = 0$, ce qui est le cas le plus courant. Restons sur cette hypothèse $\varepsilon_0 = 0$, et observons mieux la courbe du terme de droite, ci-dessous :



on voit que ce terme $\rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$ et qu'il $\rightarrow -\infty$ quand $T \rightarrow \infty$. Donc, l'approximation classique devient toujours valable quand T est suffisamment grand.

La valeur de T_m devient cependant proche du zéro absolu quand

- la densité est très petite;
- la masse des particules est très grande.

Donc, sauf à négliger les mécanismes qui se produisent à extrêmement basse température, on peut conclure que l'approximation classique est bien justifiée en physique statistique quand

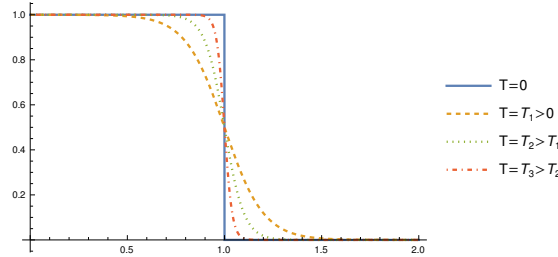
- pour tout système, la température est grande (devant T_m);
- la densité est très petite;
- la masse des particules est très grande.

Quand $\varepsilon_0 > 0$ et non nulle, ¹⁴ le régime quantique n'existe plus du tout si N/V est suffisamment petit ou si m est suffisamment grande, pour le reste, les conclusions précédentes sont inchangées.

14. Ce cas est fréquent, il existe généralement une énergie de point zéro, par exemple $\hbar\omega/2$ pour l'oscillateur harmonique à une dimension.

h Surface de Fermi

On s'intéresse ici uniquement à un système de fermions. La fonction f_{FD} devient une marche discontinue, à température nulle ; plus précisément, quand $T = 0$, on trouve $f_{FD}(\varepsilon) = 1$ pour $\varepsilon < \mu(0)$ et $f_{FD}(\varepsilon) = 0$ pour $\varepsilon > \mu(0)$, où on a précisé la dépendance en température du potentiel chimique. Quand T est non nulle, la distribution de Fermi-Dirac décroît continûment, mais reste proche du cas $T = 0$ tant que $k_B T \ll \mu(0)$, comme on l'observe sur la figure suivante :



α Énergie de Fermi

On appelle énergie de Fermi l'énergie $\varepsilon_F = \mu(T = 0)$. À température nulle, l'état quantique à N particules correspond à la situation suivante : tous les niveaux d'énergie $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ sont remplis et tous les niveaux d'énergie $\varepsilon > \varepsilon_F$ sont vides. L'énergie de Fermi correspond donc au dernier niveau rempli, et comme ce sont ceux qu'on peut exciter le plus facilement et qui sont donc les plus fragiles, l'essentiel des mécanismes physiques d'un système de fermions concernent les états dont l'énergie est proche de ε_F .

β Formules à température nulle

De façon analogue à f_{FD} , le comportement de $k_B T \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)})$ à température nulle est remarquable et s'écrit

$$k_B T \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)}) = \begin{cases} \varepsilon_F - \varepsilon & \text{si } \varepsilon \leq \varepsilon_F ; \\ 0 & \text{si } \varepsilon \geq \varepsilon_F . \end{cases}$$

Ainsi, les formules (268a), (268c) et (268e) se réécrivent-elles, (on suppose ici $\varepsilon_0 = 0$),

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (269a)$$

$$U = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (269b)$$

$$J = \int_0^{\varepsilon_F} (\varepsilon - \varepsilon_F) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = U - \varepsilon_F N \quad (269c)$$

où l'ultime équation découle également de (85b) avec $T = 0$ et $\mu = \varepsilon_F$.

γ Surface de Fermi

La surface de Fermi est la surface, définie dans l'espace réciproque, des impulsions qui correspondent à des énergies $\varepsilon = \varepsilon_F$.

Dans les cristaux, les surfaces de Fermi sont périodiques et leur détermination se fait grâce aux symétries du cristal (ordre périodique). Voici trois exemples de surface de Fermi :

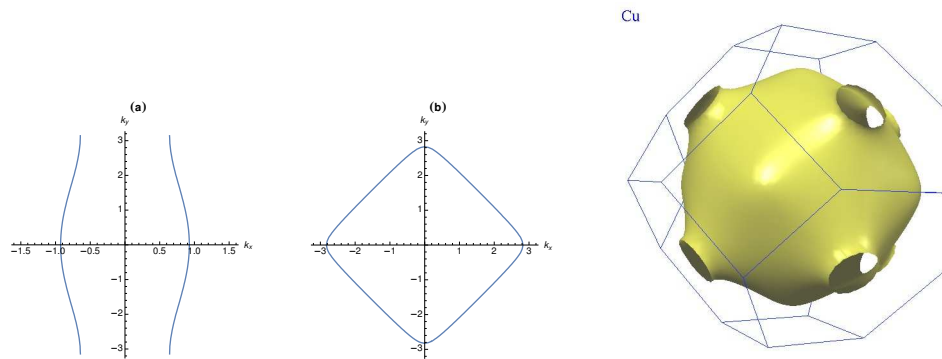


FIGURE 19 – Surfaces de Fermi : (a) d'un conducteur quasi-unidimensionnel, (b) d'un cristal bi-dimensionnel, (c) du cuivre.

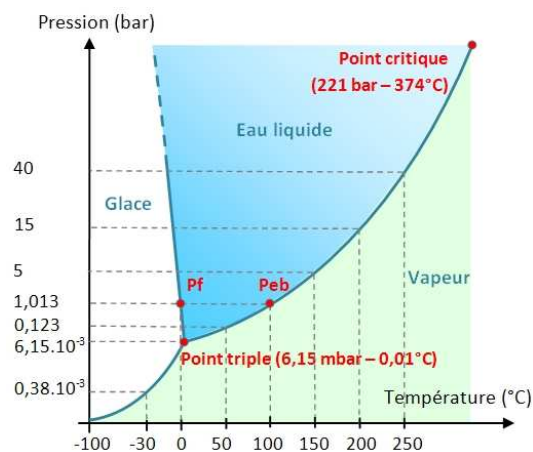
4 Transitions de phases

a Définition

L'un des plus grands sujets de la physique statistique est l'étude des transitions de phases. On observe des phases thermodynamiquement stables, bien séparées selon les paramètres d'état (par exemple, T et p , mais on peut faire un diagramme à trois paramètres, pour un corps simple).

L'existence de phases différentes a été établie ¹⁵ en 1942 par Onsager ¹⁶ sur le modèle d'Ising, qui décrit un système de fermions de spin 1/2 (la description détaillée est faite plus loin). Toutefois, le mécanisme de condensation de Bose-Einstein, qui implique une transition entre un état condensé à basse température et un état normal à plus haute température, est antérieur à ces travaux ; ¹⁷ la nature de la transition n'a pas, cependant, été étudiée en tant que telle à cette époque.

Pour un système aussi simple que l'eau, qui existe sous forme gazeuse (vapeur), liquide ou solide (glace), il n'existe aucune démonstration de l'existence de phases différentes, ni donc de transitions entre ces phases. Pour illustrer la difficulté, on peut mentionner qu'il existe des chemins, quand on se déplace dans le diagramme de phase (p, T), qui joignent continûment sans transition brutale la phase liquide et la phase gazeuse ; il suffit de passer au-dessus du point critique, comme on le comprend sur le diagramme suivant :



15. Une première preuve a été proposée par Peierls en 1936. Bien que l'article comporte une erreur (cf. S. G. Brush, Rev. Mod. Phys. **39** (1967), p. 883), la démarche est correcte et permet de démontrer l'existence d'une transition.

16. L'article a été publié deux ans plus tard, L. Onsager, Phys. Rev. **65** (1044), p. 117.

17. Le papier fondateur d'Einstein a été publié au début de 1925.

La caractéristique d'une transition de phases, qui ressort de ces exemples, est donc l'existence de la discontinuité d'une quantité physique quand on varie un paramètre thermodynamique. Plus précisément, c'est le potentiel thermodynamique de l'ensemble d'équilibre (E pour l'ensemble microcanonique, F pour l'ensemble canonique, J pour le grand canonique, H pour l'isobare, G pour l'isobare-isotherme) dont on cherchera à caractériser une discontinuité, puisque toutes les autres quantités physiques en découlent.

Selon la terminologie inventée par Landau, on dit qu'il y a une transition du premier ordre, lorsque ce potentiel est discontinu, et du second ordre, lorsque c'est sa dérivée qui est discontinue.

Qui dit discontinuité dit valeur critique d'un paramètre thermodynamique, par exemple la température pour fixer les idées. Toutefois, cette température critique T_c n'est définie précisément que pour un système infini. Quand on tient compte du nombre fini N de particules, T_c est définie avec une incertitude qui est généralement proportionnelle à $1/\sqrt{N}$.

Ce qui rend l'étude des transitions de phases particulièrement intéressante est l'existence de changements d'échelle successifs, quand on s'approche de la transition, échelle qui diverge généralement à la transition. Cette divergence est liée à l'étude des coefficients critiques, dont nous donnerons quelques exemples simples.

On a évoqué, plus haut, la possibilité de changer de phase de façon non discontinue. Il existe des systèmes, pour lesquels il n'existe même aucune transition discontinue. On peut citer notamment les systèmes à une seule dimension à température non nulle. Pour décrire les changements de phases, les théoriciens utilisent alors le terme anglais de *cross-over*. Ces transitions douces sont également intéressantes mais ne présentent pas les mêmes caractéristiques, par exemple aucune échelle ne diverge, et ne doivent pas être assimilées à des transitions de phases.

b Condensation de Bose-Einstein

Certains phénomènes physiques qui défient les lois habituelles, comme les fontaines spontanées d'hélium He^{4+} ou la supraconductivité du mercure à $T < 4,2$ K, sont liés au mécanisme de condensation de Bose-Einstein, que nous allons expliquer ici.

α Potentiel chimique d'un système de bosons

La fonction f_{BE} définie en (261c) diverge quand $\varepsilon \rightarrow \mu$. Elle n'est définie que pour $\varepsilon > \mu$, sinon $\langle n(\varepsilon) \rangle < 0$ a une valeur non physique. On peut en déduire immédiatement que $\mu \leq \varepsilon_0$, où ε_0 est l'énergie minimale, qui apparaît dans les formules (268b), (268d) ou (268f).

De fait, on a souvent $\sup(\mu) = \varepsilon_0$ car le potentiel chimique ne possède aucune autre contrainte qui le borne. Le paramètre qui permet de varier le potentiel chimique est la température, et, généralement, $\mu(T)$ est une fonction décroissante, ce qui implique alors

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu(T) = \varepsilon_0 . \quad (270)$$

β Divergence du nombre de particules dans l'état fondamental

Quand $\mu \rightarrow \varepsilon_0$, le nombre de particules dans l'état fondamental $f_{BE}(\varepsilon_0)$ diverge tandis que les autres remplissages $f_{BE}(\varepsilon)$ pour $\varepsilon > \varepsilon_0$ restent petits.

Cela signifie que toutes les particules se condensent dans l'état fondamental, tandis que les autres niveaux se dépeuplent simultanément. C'est le mécanisme de condensation de Bose-Einstein.

γ Mécanisme de condensation

Quand la température T devient très petite, de sorte que $k_B T \ll \varepsilon_1 - \varepsilon_0$, où ε_1 est l'énergie du premier état excité,¹⁸ alors $f_{BE}(\varepsilon_1) \sim 0$. De même, $f_{BE}(\varepsilon)$ pour toute $\varepsilon \geq \varepsilon_1$, et la somme $\int_{\varepsilon \geq \varepsilon_1} f_{BE}(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon$ converge et reste même négligeable.

À l'inverse, $f_{BE}(\varepsilon_0) \approx N$, ce qui permet de déterminer exactement μ . On peut, en particulier, faire un développement limité, pour estimer l'écart $\varepsilon_0 - \mu$:

$$\varepsilon_0 - \mu \sim \frac{k_B T}{N}.$$

On a montré la condensation quand la température est très basse. Étudions maintenant la transition entre l'état normal à haute température et l'état condensé. Dans un premier système, il s'agit d'une vraie transition; dans l'autre, d'un *cross-over*.

δ Ensemble de bosons dans un piège harmonique à deux dimensions

Le hamiltonien à une particule s'écrit ici

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + m\omega^2 \frac{x^2 + y^2}{2}$$

et son spectre s'écrit $\hbar\omega(n+1)$, avec $n \in \mathbb{N}$. La dégénérescence de l'énergie $\hbar\omega(n+1)$ est $n+1$. L'énergie fondamentale s'écrit $\varepsilon_0 = \hbar\omega$. La formule (261b) s'écrit donc

$$N = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n+1}{e^{\beta(\hbar\omega(n+1)-\mu)} - 1}. \quad (271a)$$

Elle est exacte mais on préfère utiliser l'approximation continue (268d) en remplaçant ε_0 par son expression ci-dessus. On transforme l'énergie en une variable adimensionnée $u = \varepsilon/(k_B T)$, d'où

$$N \approx \int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \frac{d\varepsilon}{\hbar^2 \omega^2} = \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^2 \int_{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}^{\infty} \frac{u}{e^{u-\beta\mu} - 1} du.$$

Cette approximation devrait être valide dans l'hypothèse du continu $k_B T \gg \hbar\omega$, auquel cas on peut remplacer la borne inférieure par 0, soit

$$N \approx \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{u}{e^{u-\beta\mu} - 1} du \iff \frac{N \hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \approx \int_0^{\infty} \frac{u}{e^{u-\beta\mu} - 1} du. \quad (271b)$$

On va montrer que l'expression intégrale de N , obtenue ci-dessus, devient fautive quand T diminue et atteint une valeur critique T_c , bien qu'on respecte la condition de validité de l'approximation du continu ($\hbar\omega \ll k_B T_c$). En effet, la fonction de droite dans la dernière formulation de (271b) est une fonction croissante de μ , μ variant de $-\infty$ à zéro,¹⁹ et elle atteint une valeur maximale

$$\int_0^{\infty} \frac{u}{e^u - 1} du = \frac{\pi^2}{6}.$$

18. Dès qu'il existe un mécanisme de quantification dans l'espace réciproque, il s'en déduit généralement une quantification du spectre de H , comme on l'a observé au § 3fα. Si le spectre était continu, il y aurait condensation dans une bande de largeur $k_B T$, d'autant plus efficace que la largeur, donc T , serait petite.

19. En principe la borne supérieure est $\varepsilon_0 = \hbar\omega$, mais l'approximation $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \approx 0$ dans la dernière intégrale impose de remplacer cette borne par 0, pour rester cohérent. Un examen plus rigoureux des bornes est fait ci-après.

On pose $T_c = \frac{\hbar\omega\sqrt{6N}}{\pi k_B}$. Pour $T < T_c$, la formule (271b) ne peut plus être vérifiée. À $T = T_c$ se produit une transition et, pour les valeurs inférieures de la température, l'état fondamental subit une condensation de Bose-Einstein. Le nombre de particules dans l'état fondamental est exactement $N_0 \equiv f_{BE}(\hbar\omega)$ tandis que la somme intégrale (271b) permet de compter le nombre N' de particules dans les états d'énergie supérieure et se réécrit, en fin de compte,

$$N' = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \iff N_0 = N - N' = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right).$$

Au voisinage de la transition, on a $N_0 \approx 2N \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)$, ce qui exprime que le coefficient critique associé à la transition est 1 (c'est la puissance essentielle de $T - T_c$).

On note que $k_B T_c \gg \hbar\omega$, comme annoncé, bien que (271b) soit fautive. Le fait que l'intégrale ne puisse capter le mécanisme de condensation peut s'expliquer, naïvement, en remarquant que l'intégrale est toujours convergente, et donc que $\int_0^{\hbar\omega} \frac{\varepsilon}{\hbar^2 \omega^2} f_{BE}(\varepsilon) d\varepsilon$ reste négligeable devant le reste de l'intégrale, tandis que son pendant exact dans (271a) est $f_{BE}(\hbar\omega)$ et devient non négligeable. Toutefois, cette analyse n'est pas cohérente, parce qu'on a négligé certains termes. Si on considère l'intégrale plus exacte

$$\int_{\hbar\omega}^{\infty} \frac{\varepsilon}{\hbar^2 \omega^2} f_{BE}(\varepsilon) d\varepsilon$$

avec le vrai domaine de définition de $\mu \in] -\infty, \hbar\omega]$, on peut, d'abord, séparer la contribution $\int_{\hbar\omega}^{2\hbar\omega}$ qui correspond à $f_{BE}(\hbar\omega)$ dans (271a), et le reste. Or, autant ce reste est convergent et reste limité à $\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6\hbar^2 \omega^2}$, autant la première contribution comporte-t-elle un terme divergent, qui s'écrit

$$-\frac{k_B T}{\hbar\omega} \ln(1 - e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T} - \beta\mu}) \sim -\frac{k_B T}{\hbar\omega} \ln\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} - \beta\mu\right),$$

et diverge quand $\mu \rightarrow \hbar\omega$. Pourtant, **ce comportement n'est pas équivalent** à celui de $f_{BE}(\hbar\omega)$, autrement dit, même avec ces précautions,²⁰ l'approximation intégrale est fautive.

Pour finir, il y a une autre petite incohérence : la température critique T_c s'exprime en fonction de N , alors qu'en toute rigueur, la discontinuité, qui permet de définir proprement une transition, n'existe que dans la limite $N \rightarrow \infty$. On observe, sur les courbes ci-dessus de $N_0(T)$, calculé de façon exacte pour $N = 1000$, $N = 10000$ et $N = 100000$, que le comportement devient discontinu quand $N \rightarrow \infty$ et qu'il y a bien lieu d'affirmer l'existence d'une transition vers un état condensé.

20. Du coup, il est vain de remarquer qu'on a également négligé une contribution dans l'expression de ρ . Si on part de l'expression exacte de \mathcal{N} , on trouve $\frac{\varepsilon}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$. Cette dernière correction a pour effet de diviser par deux la contribution de $\int_{\hbar\omega}^{2\hbar\omega}$.

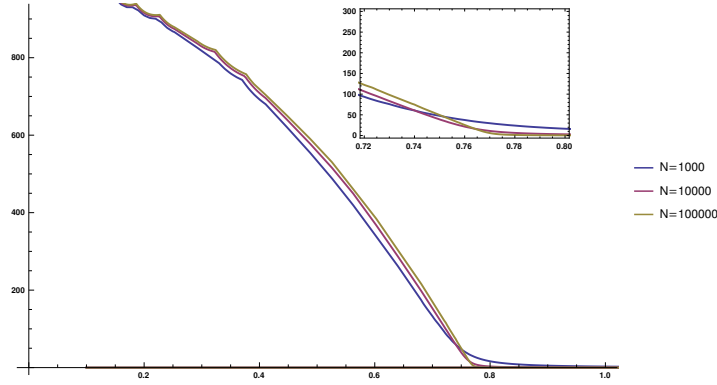


FIGURE 20 – Courbes de $N_0(T)$, pour $N = 1000$, 10000 et 100000 . La deuxième (resp. troisième) courbe a été divisée par 10 (resp. 100) pour la normaliser à 1000 particules. Les températures ont été renormalisées par $\sqrt{10}$ (resp. 10) pour que les températures critiques coïncident. Le détail à la transition est montré en insert.

On vérifie, comme annoncé à la section précédente, que $N_0(T) \rightarrow N$ quand $T \rightarrow 0$.

ε Ensemble de bosons dans un piège harmonique à une dimension

Le hamiltonien à une particule s'écrit ici

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

et son spectre s'écrit $\hbar\omega(n + 1/2)$, avec $n \in \mathbb{N}$. Les énergies sont non dégénérées. L'énergie fondamentale s'écrit $\varepsilon_0 = \hbar\omega/2$. La formule (261b) s'écrit alors

$$N = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega(n+\frac{1}{2})-\mu)} - 1}. \quad (272a)$$

Elle est exacte mais on préfère utiliser l'approximation continue (268d) en remplaçant ε_0 par son expression ci-dessus. On transforme l'énergie en une variable adimensionnée $u = \varepsilon/(k_B T)$, d'où

$$N \approx \int_{\hbar\omega/2}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \int_{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}^{\infty} \frac{1}{e^{u-\beta\mu} - 1} du.$$

Cette approximation devrait être valide dans l'hypothèse du continu $k_B T \gg \hbar\omega$, auquel cas on peut remplacer la borne inférieure par 0, soit

$$N \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{u-\beta\mu} - 1} du. \quad (272b)$$

La situation est très différente du cas à deux dimensions, car l'intégrale $\int_0^{\infty} \frac{1}{e^{u-\beta\mu} - 1} du$ n'est pas bornée. Pourtant, beaucoup de choses subsistent.

D'une part, l'expression (272b) devient fautive quand la température est égale ou inférieure à une température T_{co} , dite de *cross-over*, alors que $T_{co} \gg \hbar\omega$. Surtout, $N_0 \equiv f_{BE}(\hbar\omega/2)$, le nombre de particules dans l'état fondamental, se met également à croître, et on vérifie bien que $N_0(T) \rightarrow N$ quand $T \rightarrow 0$.

Pour analyser le *cross-over*, on considère l'intégrale plus exacte

$$\int_{\hbar\omega/2}^{\infty} f_{BE}(\varepsilon) d\varepsilon$$

avec le vrai domaine de définition de $\mu \in]-\infty, \hbar\omega/2]$, et on sépare la contribution $\int_{\hbar\omega/2}^{3\hbar\omega/2}$ qui correspond à $f_{\text{BE}}(\hbar\omega/2)$ dans (272a), et le reste. La première contribution s'écrit

$$-1 - \ln \left(\frac{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - \beta\mu - 1}{e^{\frac{3\beta\hbar\omega}{2}} - \beta\mu - 1} \right),$$

son comportement est analogue à la contribution équivalente à deux dimensions et, comme à deux dimensions, ne reproduit pas le comportement exact. Le reste s'écrit

$$\frac{3}{2} - \frac{\mu}{\hbar\omega} - \frac{k_B T}{\hbar\omega} \ln \left(e^{\frac{3\beta\hbar\omega}{2}} - \beta\mu - 1 \right).$$

On peut, par exemple, étudier son comportement, pour $\mu = \hbar\omega/2$, en fonction de la température. Il est donné par la fonction $1 - \ln(e^z - 1)/z$, qu'on applique à $z = \hbar\omega/(k_B T)$. Cette fonction tend vers 0 quand $z \rightarrow \infty$, ce qui prouve que, dans l'approximation continue, les niveaux supérieurs se dépeuplent quand la température décroît. Elle est équivalente à $-\ln(z)/z$ à petit z , ce qui permet d'en déduire que la loi d'échelle n'est pas $T_{\text{co}} \propto N$ mais $T_{\text{co}} \propto N/\text{Lamb}(N)$.²¹

Les calculs exacts permettent de poser $T_{\text{co}} = \frac{0,033\hbar\omega \text{Lamb}(N)}{k_B N}$, comme on observe sur les courbes de $N_0(T)$, calculées pour $N = 1000$, $N = 10000$ et $N = 100000$. On n'observe pas, sur la figure 21 de discontinuité, mais un comportement doux, qui semble converger asymptotiquement quand $N \rightarrow \infty$; c'est un cross-over.²²

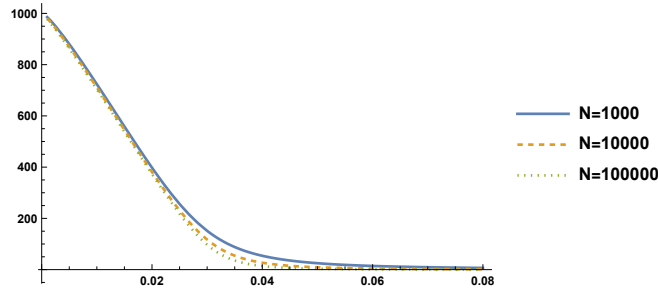


FIGURE 21 – Courbes de $N_0(T)$, pour $N = 1000$, 10000 et 100000 . La deuxième (resp. troisième) courbe a été divisée par 10 (resp. 100) pour la normaliser à 1000 particules. Les températures ont été renormalisées par $750 = 1000 \ln(1000)/\ln 10000$ (resp. $600 = 1000 \ln(1000)/\ln 100000$) pour que les T_{co} coïncident.

c Transition d'Ising

Il s'agit de la transition entre un état paramagnétique à haute température et un état ferromagnétique à basse température. Le système étudié est un système de particules de spin 1/2, dont tous les autres degrés de liberté sont négligés; en particulier, elles sont fixées aux nœuds d'un réseau cristallin. Par commodité, Ising a posé $S = \pm 1$, autrement dit $s_z = \hbar S/2$, quel que soit l'axe $z'Oz$.

α Hamiltonien d'Ising

Le hamiltonien d'Ising est quadratique. Bien qu'il constitue une modélisation très simpliste de la réalité, il faut noter que la supraconductivité est également décrite par un modèle

21. La fonction de Lambert (ou fonction Oméga) est la fonction inverse de $x \mapsto xe^x$, tandis que $x \mapsto x/\text{Lamb}(x)$ est la fonction inverse de $x \mapsto x \ln(x)$.

22. On rappelle qu'il n'existe pas de transition en dimension 1 (sauf à température nulle).

quadratique, dans le modèle BCS.²³ Il s'écrit

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_{i=1}^N S_i$$

où N est le nombre de particules, J gouverne un terme cinétique et $h \propto \mathbf{B} \cdot \mathbf{u}_z$ où \mathbf{B} est le champ magnétique uniforme qui s'exerce sur le système.

β Solutions à une dimension à champ nul

À une dimension, le réseau est une séquence périodique. On choisit des bords libres de toute contrainte. On étudie le système dans l'ensemble canonique, en fonction de la température T . La fonction de partition s'écrit :

$$Z = \sum_{S_1=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} e^{\beta J \sum_{i=2}^N S_{i-1} S_i}$$

On fait le changement de variables $\{S_1, \dots, S_N\} \rightarrow \{S_1, y_2, \dots, y_N\}$, où $y_i = S_{i-1} S_i$. Notons que les valeurs possibles des y_i sont $y_i = \pm 1$ et qu'il y a stricte bijection entre les deux ensembles, puisque, $\forall j = 2..N$, on a $S_j = S_1 y_1 \dots y_j$. Au final, on peut récrire Z sous la forme

$$Z = \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{y_2=\pm 1} \dots \sum_{y_N=\pm 1} e^{\beta J \sum_{i=2}^N y_i} = \sum_{S_1=\pm 1} \left(\sum_{y=\pm 1} e^{\beta J y} \right)^{N-1} = 2^N (\cosh \beta J)^{N-1}.$$

On en déduit l'énergie libre

$$F = -Nk_B T \left[\ln 2 + \frac{N-1}{N} \ln(\cosh \beta J) \right].$$

À basse température, on trouve $F \sim -NJ$, les interactions ne jouent pas et l'énergie est juste la contribution de chaque site indépendant. À haute température, on trouve $F \sim -k_B T \ln 2$, soit exactement la contribution de l'entropie.

On peut également calculer l'énergie interne,

$$U = -NJ \tanh \beta J$$

et finalement la capacité calorifique

$$C_v = Nk_B \left(\frac{\beta J}{\cosh \beta J} \right)^2.$$

γ Solution à une dimension à champ non nul

Dans ce cas, on prend des conditions aux bords périodiques : $S_{N+1} = S_1$. Grâce à cela, le hamiltonien se récrit

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N (J S_i S_{i+1} + h S_i) = - \sum_{i=1}^N h_i$$

avec $h_i = J(S_i S_{i+1} + \frac{h}{2}(S_i + S_{i+1}))$. Alors, la fonction se met sous la forme

$$Z = \sum_{S_1, \dots, S_N = \pm 1} T_{S_1 S_2} \dots T_{S_{N-1} S_N} T_{S_N S_1}$$

23. Modèle conçu par Bardeen, Cooper et Schriffer à la fin des années 1950. C'est l'unique modèle existant permettant de prédire de la supraconductivité. Tout prouve qu'un simple modèle quadratique recèle des richesses qu'il ne faut pas sous-estimer.

où $T_{ab} = e^{\beta J ab + \beta \frac{h}{2}(a+b)}$ sont les coefficients d'une matrice 2×2 dont les coefficients peuvent valoir ± 1 . Plus précisément, si on choisit l'ordre $(-1, 1)$, elle s'écrit :

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J-h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J+h)} \end{pmatrix}.$$

Ainsi, Z est la contraction de N matrices T , on peut l'écrire

$$Z = \text{tr}(T^N) = \lambda_-^N + \lambda_+^N$$

où $\lambda_i, i = \pm$, sont les deux valeurs propres de T , elles s'écrivent :

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left(\cosh \beta h \pm \sqrt{\sinh(\beta h)^2 + e^{-4\beta J}} \right).$$

Comme $N \gg 1$, on trouve finalement

$$Z = \lambda_+^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \approx \lambda_+^N. \quad (273a)$$

On en déduit l'énergie libre

$$F = -NJ - Nk_B T \ln \left[\cosh \beta h \pm \sqrt{\sinh(\beta h)^2 + e^{-4\beta J}} \right],$$

qui nous permet de calculer l'aimantation moyenne par site $m = \langle S_i \rangle \equiv -N^{-1} \partial F / \partial h$, qui ne dépend pas du site i , on trouve

$$m = \frac{\sinh \beta h}{\sqrt{\sinh(\beta h)^2 + e^{-4\beta J}}}. \quad (273b)$$

En l'absence de champ, il n'y a pas d'aimantation spontanée, même à basse température. La méthode de calcul utilisée s'appelle la méthode des matrices de transfert.

δ Modèle de Weiss

On va appliquer, dorénavant à n'importe quelle dimension, le modèle de Weiss du ferromagnétisme, qui est une méthode de champ moyen.

Dans un premier temps, on résout exactement les équations pour le cas où $J = 0$. On applique la formule (273a), qui donne alors

$$Z = 2^N (\cosh \beta h)^N.$$

L'aimantation M s'écrit simplement $M = \left\langle \sum_{i=1}^N S_i \right\rangle = N \langle S_i \rangle = Nm$, ce qui donne, en appliquant (273b),

$$m = \tanh \beta h; \quad M = N \tanh \beta h. \quad (274a)$$

Dans le cas général, l'idée est de se ramener au cas $J = 0$ en interprétant les termes cinétiques du hamiltonien comme un champ effectif h_{eff} supplémentaire créé par toutes les autres particules sur une particule donnée. On cherche la solution la plus simple en imposant que h_{eff} est uniforme, autrement dit ne dépend pas de i . Elle consiste à choisir $h_{\text{eff}} = J \sum_{i=1}^N m$, de sorte que \mathcal{H} s'écrit approximativement

$$\mathcal{H} \approx - \sum_{i=1}^N (h + h_{\text{eff}}) S_i. \quad (274b)$$

Non seulement on a négligé les variations du champ effectif mais on a inclus la contribution de son propre champ dans le champ effectif ressenti par une particule, ce qui est physiquement incorrect. Ces approximations n'empêchent pas cette approche d'être extrêmement puissante et de permettre de résoudre des problèmes de physique très subtils. En appliquant (274a) et (274b), on trouve l'équation auto-cohérente

$$m = \tanh[\beta(h + h_{\text{eff}})] = \tanh[\beta(h + 2dJm)] \quad (274c)$$

où on suppose qu'il y a exactement $2d$ voisins dans le réseau.²⁴

Une propriété essentielle de l'équation (274c) est qu'elle admet parfois des solutions non triviales, même à champ nul : le modèle de Weiss prévoit l'existence d'une phase d'aimantation spontanée. Plus précisément, cette phase apparaît pour $T < T_c$, où la température critique de Weiss vaut²⁴

$$T_c = \frac{2dJ}{k_B}.$$

En effet, pour $T < T_c$, l'équation (274c) à $h = 0$ devient

$$m = \tanh\left(\frac{T_c}{T}m\right)$$

et admet deux solutions non triviales, qui sont illustrées sur la figure ci-dessous.²⁵

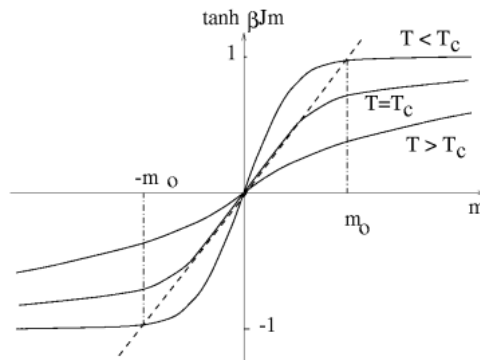


FIGURE 22 – Intersections de la droite $y = m$ et de la courbe $y = \tanh(mT_c/T)$. Il apparaît deux solutions non triviales symétriques, pour $T < T_c$.

Le modèle de Weiss prédit entre autre une aimantation spontanée à une dimension ($d = 1$). On sait que cela n'est cependant pas possible car il ne peut y avoir de transition à une dimension. En l'occurrence, il n'y a même pas de cross-over possible, puisqu'on a montré plus haut qu'à une dimension, il n'existe pas d'aimantation spontanée à champ nulle (elle serait détruite si elle apparaissait).

ε Modèle d'Ising à dimension plus grande

Le modèle d'Ising, résolu par Onsager en 1942, prédit bien une transition de phase en dimension 2. La résolution utilise également la méthode des matrices de transfert, qui a été présentée plus haut. En dimension 3, les calculs numériques montrent également l'existence d'une transition.

24. Il faudrait corriger le facteur 2 pour des réseaux non cubiques simples.

25. Le sens de l'aimantation est indéterminé ici mais il est physiquement déterminé par l'histoire du matériau. Par exemple, s'il a été aimanté par un champ selon une direction, ce sera celle de l'aimantation spontanée quand le champ s'annule.

Annexes

1 Transformation de Legendre

a Définition

Soit une fonction $f \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R})$, on veut faire le changement de variable $x \rightarrow y \equiv f'(x)$. Pour cela on définit la nouvelle fonction

$$g(x, y) = f(x) - xy, \quad (275a)$$

avec la contrainte $y = f'(x)$. g n'est pas réellement une fonction à deux variables, puisque x et y sont liées par la contrainte, mais on utilise cet artifice pour vérifier que g est une fonction de y . Si on écrit la définition de g sans la contrainte, on obtient

$$g(x, f'(x)) = f(x) - xf'(x). \quad (275b)$$

b Dépendance de la transformée g

Calculons les dérivées partielles de g . On trouve

$$\left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_y = f'(x) - y = 0 \quad \text{à cause de la contrainte.} \quad (275c)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial y} \right|_x = -x. \quad (275d)$$

On constate que g ne dépend en fait que de $f'(x)$. On aurait pu éviter cet artifice en écrivant $g = f \circ (f')^{(-1)}$. De plus, on a démontré que la transformée est duale, puisque $g'(y) = -x$.

c Dualité

Attention, il y a un signe $-$ dans (275d). Autrement dit, si on note \mathcal{L} la transformation de Legendre, $g = \mathcal{L}[f]$, alors $\mathcal{L} \circ \mathcal{L}$ est la transposition $f \rightarrow \check{f}$, où

$$\check{f}(x) = f(-x). \quad (276)$$

d Variables conjuguées

Les variables x et $y = f'(x)$ sont dites conjuguées au sens de la transformation de Legendre.

Il se trouve que cette notion coïncide avec celle des moments dits conjugués. Par exemple, \dot{q} et p sont conjugués au sens de Legendre; en effet, quand on passe du lagrangien $\mathcal{L}(q, \dot{q})$ au hamiltonien $\mathcal{H}(q, p)$, on fait la transformation de Legendre $\mathcal{L} \rightarrow \mathcal{H} = \dot{q}p - \mathcal{L}$.

On vérifie un principe fondamental des moments conjugués; en effet, toutes les fonctions analytiques \mathcal{L} , \mathcal{H} , etc., ont la même dimension,²⁶ celle d'une action. Aussi, le produit de deux moments conjugués a-t-il toujours la dimension d'une action.

²⁶. On constate que la transformation de Legendre ne change pas la dimension de la fonction.

2 Oscillateur harmonique à 1 dimension & à 1 particule

Cet exemple est d'autant plus intéressant à étudier que l'espace des phases est de dimension 2 et peut se représenter facilement.

a Système physique

On considère le hamiltonien \mathcal{H}_{oh1} à une dimension

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (277a)$$

où m est la masse de la particule et ω la pulsation associée au potentiel.

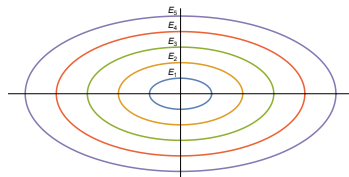
On va étudier ce système dans l'ensemble microcanonique. On notera son énergie totale E , d'où l'équation maîtresse

$$\mathcal{H}_{\text{oh1}} = E. \quad (277b)$$

Attention, ici E et ε se confondent car il n'y a qu'une particule.

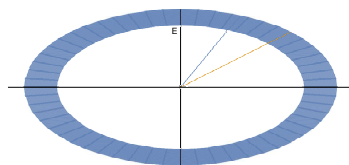
b Courbes d'énergie

Les courbes d'énergie classique $\mathcal{H}_{\text{oh1}} = E$ sont des ellipses de petit et grand axes $a = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$ et $b = \sqrt{2mE}$.



Si l'on dispose d'une métrique adaptée à la surface des ellipses, on peut directement calculer Ω à partir de ces courbes. Attention, ce n'est pas la mesure de la circonférence, comme on va le vérifier maintenant.

Si on utilise la méthode décrite au chapitre sur l'ensemble microcanonique et qu'on introduit une incertitude δE , on remarque que le secteur situé entre la courbe $\mathcal{H}_{\text{oh1}} = E$ et $\mathcal{H}_{\text{oh1}} = E + \delta E$ n'est pas d'épaisseur constante.



En particulier, la mesure adaptée à la surface exacte $\mathcal{H}_{\text{oh1}} = E$ doit être compatible avec la limite de la mesure précédente quand δE tend vers 0. Cela implique que la mesure doit être proportionnelle à l'épaisseur entre les courbes. Il se trouve qu'on peut mesurer exactement cette épaisseur et en déduire la mesure exacte, pour ce problème particulier.

Toutefois, avant de donner la solution, il convient de changer les variables de façon à ce qu'elles aient même dimension. Les nouvelles variables doivent toujours être conjuguées, de sorte que la métrique soit invariante par le changement de variable. Le seul changement licite est finalement

$$x \rightarrow \tilde{x} = x\sqrt{m\omega} \quad \text{et} \quad p \rightarrow \tilde{p} = \frac{p}{\sqrt{m\omega}} \quad (277c)$$

et il vérifie bien $\tilde{x}\tilde{p} = xp$: le produit des variables est bien une action (voir l'annexe sur la transformation de Legendre), elles sont conjuguées.

Avec ces nouvelles variables, l'ellipse devient un cercle et l'équation maîtresse s'écrit

$$\tilde{x}^2 + \tilde{p}^2 = \frac{2E}{\omega} \quad (277d)$$

donc le rayon du cercle est $\sqrt{2E/\omega}$ et la circonférence vaut $2\pi\sqrt{2E/\omega}$. Le calcul de l'aire d'une couronne et celui de la circonférence sont maintenant équivalents.

Pour finir, on remarquera que la dimension commune de \tilde{x} et \tilde{p} est $\sqrt{\hbar}$; pour passer de la circonférence à l'entropie, il convient de diviser par cette quantité et on obtient

$$\Omega_{\text{class}} = 2\pi\sqrt{\frac{2E}{\hbar\omega}} = 2\sqrt{\frac{\pi E}{\hbar\omega}} \quad (278a)$$

tandis que le résultat exact quantique est

$$\Omega_{\text{quant}} = \frac{E}{\hbar\omega} \quad (278b)$$