

# Physique statistique

---

Pierre GASPARD, Bortolo MOGNETTI

---

D/2022/0098/239  
1 e édition – Tirage 2022-23/1  
PHYS-F-303\_Z



9 782500 007949

Conformément à la loi du 30 juin 1994, modifiée par la loi du 22 mai 2005, sur le droit d'auteur, **toute reproduction partielle ou totale du contenu de cet ouvrage –par quelque moyen que ce soit– est formellement interdite.**

Toute citation ne peut être autorisée que par l'auteur et l'éditeur. La demande doit être adressée exclusivement aux **Presses Universitaires de Bruxelles a.s.b.l.**, avenue Paul Héger 42, 1000 Bruxelles,  
Tél. : 02-650 64 40 – <https://www.pub-ulb.be/> – E-mail : [mcastilla@pub-ulb.be](mailto:mcastilla@pub-ulb.be)



« Un peuple qui discute librement est un peuple qui vit et qui marche, un peuple qui ne discute pas est un peuple qui meurt. »

**Pierre-Théodore Verhaegen (1796-1862)**  
Avocat, homme politique libéral, fondateur de l'ULB.



**Université Libre de Bruxelles  
Faculté des Sciences  
Département de Physique**

**PHYSIQUE STATISTIQUE**

**Pierre GASPARD & Bortolo MOGNETTI**

**PHYS-F-303**

**2022-2023**

VERSION DU 19 AOÛT 2022

# Introduction

## Le but de la physique statistique

Le but de la physique statistique est de comprendre les propriétés de systèmes dont les degrés de liberté sont distribués statistiquement selon une loi de probabilité. Il s'agit en particulier de systèmes composés d'un grand nombre d'entités en interaction mutuelle comme des atomes et des molécules au sein de la matière. Il s'agit aussi de systèmes avec un petit nombre de degrés de liberté qui nécessitent une description probabiliste par le caractère aléatoire des conditions initiales et une éventuelle sensibilité aux conditions initiales. C'est le cas en particulier pour les systèmes dynamiques chaotiques dont les comportements sont aléatoires sur de longues périodes de temps.

Traditionnellement, la physique statistique s'est développée pour comprendre les propriétés macroscopiques de la matière comme la capacité calorifique ou la viscosité des gaz, à partir de la dynamique microscopique des atomes et des molécules qui composent la matière. C'est dans ce contexte que le concept de distribution statistique a été introduit pour décrire notamment les vitesses des particules dans un gaz au repos à une température  $T$  donnée. Cette distribution de probabilité a été découverte en 1860 par James Clerk Maxwell pour être généralisée par la suite en la distribution de l'énergie  $E$  d'un système mécanique quelconque par Ludwig Boltzmann:

$$p(E) = C e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (1)$$

où  $C$  est une constante de normalisation de la distribution de probabilité et

$$k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (2)$$

est la constante de Boltzmann qui joue un rôle central en mécanique statistique pour convertir les températures en énergies. La distribution de Maxwell des vitesses est obtenue en remplaçant l'énergie  $E$  par l'énergie cinétique d'une particule dans la distribution de Boltzmann (1).

Il faut savoir que l'hypothèse selon laquelle la matière est composée d'atomes et de molécules n'était pas acceptée par la majorité des scientifiques de l'époque. Ce sont les travaux théoriques

d'Albert Einstein sur le mouvement brownien en 1905 [1] et les mesures expérimentales ultérieures du nombre d'Avogadro par Jean Perrin [2] qui ont convaincu la communauté scientifique du bien fondé de l'hypothèse atomique. Ces mesures effectuées sur le mouvement brownien sont venues corroborer des mesures du nombre d'Avogadro dans d'autres phénomènes étant ainsi l'hypothèse atomique (voir Table 1). C'est seulement depuis la parution du livre historique "Les atomes" par Jean Perrin en 1908 que la réalité des atomes est acceptée par tous [2].

Table 1. Valeurs du nombre d'Avogadro  $N_A$  mesurées dans différents phénomènes. Ces valeurs sont tirées du livre de Jean Perrin. De 1961 à 2019, le nombre d'Avogadro a été défini par convention internationale comme le nombre d'atomes de carbone dans 12 g de carbone 12. Depuis le 20 mai 2019, le système international (SI) fixe la valeur du nombre d'Avogadro.

Phénomène	$N_A$
viscosité des gaz (van der Waals 1873)	$6,2 \times 10^{23}$
spectre du corps noir (Planck 1901)	$6,4 \times 10^{23}$
mouvement brownien (Perrin 1908):	
répartition de grains	$6,83 \times 10^{23}$
déplacements	$6,88 \times 10^{23}$
diffusion	$6,9 \times 10^{23}$
rotations	$6,5 \times 10^{23}$
opalescence critique (1910)	$7,5 \times 10^{23}$
bleu du ciel (1910)	$6,0 \times 10^{23}$
charge de sphères dans un gaz (Millikan 1911)	$5,9 \times 10^{23}$
radioactivité (Dewar, Boltwood, Rutherford):	
charges projetées	$6,25 \times 10^{23}$
hélium engendré	$6,4 \times 10^{23}$
radium disparu	$7,1 \times 10^{23}$
énergie rayonnée	$6,0 \times 10^{23}$
diffraction de rayons X (2014)	$6,022\,140\,857(74) \times 10^{23}$
valeur fixée depuis le 20 mai 2019 (SI)	$6,022\,140\,76 \times 10^{23}$

La mécanique statistique a aussi joué un rôle historique dans l'avènement de la mécanique quantique. En effet, la distribution du corps noir proposée par Max Planck en 1900 fut obtenue par des considérations parmi les plus subtiles de la théorie statistique. Ainsi, la mécanique statistique occupe une place centrale dans le développement de la mécanique quantique au début du XXI<sup>e</sup> siècle. Tout d'abord, Albert Einstein a travaillé en mécanique statistique depuis ses tout premiers travaux en 1902 jusqu'à ses publications sur le phénomène de condensation de Bose-Einstein en 1924 en passant par sa prédiction de l'émission stimulée de lumière en 1917. De ses principaux articles de 1905, c'est celui sur le mouvement brownien qui est le

plus cité à l'heure actuelle. De même, la plupart des fondateurs de la mécanique quantique dans les années vingt ont des contributions fondamentales en mécanique statistique: Max Born, Paul Adrien Maurice Dirac, Enrico Fermi, Wolfgang Pauli, Erwin Schrödinger,... En effet, la mécanique statistique est indispensable pour comprendre les propriétés de la matière depuis les échelles macroscopiques qui nous sont évidentes jusqu'aux échelles microscopiques qui nous sont cachées. Sans une théorie qui permette de prédire les comportements de grands nombres de particules, il serait en effet impossible de deviner leur dynamique microscopique.

Le problème avec les équations des mécaniques classique et quantique est que leurs solutions ne sont connues que pour des systèmes à très petit nombre de degrés de liberté: le problème à deux corps de Képler, l'oscillateur harmonique, l'atome d'hydrogène,... Même le problème à trois corps n'est plus intégrable et présente des comportements chaotiques. Pour aller au-delà, il est nécessaire de dépasser le cadre strict des mécaniques en introduisant des concepts de la théorie des probabilités qui permettent alors de comprendre les lois de la physique macroscopique comme notamment la notion d'entropie et la seconde loi de la thermodynamique.

## De la partie et du tout

C'est aussi la mécanique statistique qui nous apporte une compréhension de l'émergence de nouveaux comportements dans les phénomènes de transition de phases, par exemple, la condensation d'un gaz en liquide ou en solide. Dans ces transitions de phases, certaines symétries peuvent être brisées comme c'est le cas lors de la formation d'un cristal où la symétrie translationnelle continue qui prévaut dans les gaz et les liquides se réduit en une symétrie sous le groupe discret de translations du réseau cristallin. Ces phénomènes de brisure spontanée de symétrie jouent un grand rôle en physique contemporaine depuis la physique de la matière condensée jusqu'à la physique des hautes énergies. A ce propos, la théorie de la force nucléaire faible responsable notamment de la radioactivité  $\beta$  fait intervenir de manière fondamentale un mécanisme de brisure spontanée de symétrie proposé par Robert Brout, François Englert et Peter Higgs en 1964. Une manifestation de ce mécanisme est le fameux boson scalaire de 125 GeV découvert en 2012 au LHC du CERN. Ici aussi comme au début du XXI<sup>e</sup> siècle, ce sont leur connaissance en mécanique statistique qui ont inspiré Brout et Englert dans leur travail de 1964.

De manière remarquable, ces mécanismes de brisure spontanée de symétrie peuvent modifier radicalement les propriétés macroscopiques d'un système. En particulier, par la perte de la symétrie translationnelle continue, un solide manifeste une rigidité inexistante dans les gaz ou les liquides qui sont homogènes et s'écoulent. Or, les forces d'interaction entre les atomes sont

les mêmes dans ces différentes phases de la matière.

Par conséquent, il ne suffit pas de connaître les forces d'interaction entre les particules composant la matière pour en connaître les propriétés macroscopiques. Ces dernières dépendent aussi de la distribution statistique des positions et des vitesses des particules qui permet notamment d'exprimer les possibles corrélations statistiques entre les particules.

La démarche cartésienne qui consiste à analyser un système en termes de ses parties suggère d'étudier la matière vers des échelles de plus en plus petites. Cette démarche qui porte le nom de réductionnisme a eu un certain nombre de succès avec les avancées de la physique nucléaire au XXième siècle jusqu'à la découverte des particules dites élémentaires que sont les leptons, les quarks et les bosons des forces d'interaction entre ces fermions. Cependant, cette démarche apparaît aujourd'hui comme étant limitée. En effet, le lagrangien ou l'hamiltonien d'un système ne suffit pas pour déterminer les propriétés d'un grand système car celles-ci dépendent aussi de l'état stationnaire global du système à température nulle ou finie dont les symétries sont en général plus basses qu'au niveau de la description lagrangienne ou hamiltonienne à cause des phénomènes de brisure de symétrie et d'émergence d'une multitude de comportements collectifs. Ainsi, des propriétés qualitativement neuves peuvent émerger au niveau macroscopique sans qu'elles soient imaginables au niveau de la description purement microscopique. A cet égard, la démarche réductionniste reste limitée et ne peut se substituer à l'observation et à l'expérimentation des propriétés des systèmes tant au niveau macroscopique que microscopique. Conceptuellement, les limites dans lesquelles on considère un système arbitrairement grand, un nombre arbitrairement grand d'expériences répétées dans des conditions semblables, ou un temps arbitrairement grand peuvent introduire des propriétés qui sont qualitativement nouvelles. Ces aspects fondamentaux qui remettent en question une conception scientifique strictement réductionniste ont été discutés notamment par Phil Anderson [3].

Somme toute, la diversité des formes de la matière observées dans la nature est une source d'inspiration continue pour l'étude de l'origine fondamentale de ces structures que l'on ne découvre pas nécessairement en suivant une démarche purement réductionniste. La physique statistique offre les concepts et outils permettant de comprendre les formes les plus subtiles de la matière. Ces formes et structures proviennent essentiellement des effets collectifs des particules plutôt que des propriétés de ces particules prises isolément.

De ce point de vue, les champs d'application de la physique statistique s'étendent au-delà du cadre strict de la physique vers les autres branches des sciences naturelles que sont la chimie, la géologie, la biologie jusqu'aux sciences humaines. Ces champs d'application commencent à être beaucoup étudiés actuellement dans ce que l'on appelle aujourd'hui la science des systèmes

complexes.

En effet, des comptages d'entités supposées équivalentes s'effectuent dans toutes les sciences naturelles. En physique, cette mathématisation apparaît avec la mesure de longueurs, de temps et de masses ou les comptages de particules. Les théories physiques établissent donc des relations mathématiques entre les nombres obtenus par le comptage de ces différentes grandeurs. Ces théories ont pour but de prédire les relations entre ces grandeurs et, en particulier, comment les nombres de particules évoluent dans le temps en différents endroits d'un système. En astrophysique, on compte les planètes, les étoiles et les galaxies. En physique des hautes énergies, on compte les particules instables comme les leptons, les hadrons (baryons et mésons), etc... En chimie, on procède au comptage de molécules et, en biologie, à celui des êtres vivants. Les systèmes biologiques peuvent se caractériser par le nombre de bactéries, cellules, végétaux ou animaux qu'ils contiennent à un instant donné. De la sorte, on a mis en évidence l'existence d'oscillations de période de l'ordre de dix ans dans les populations de lynx et de lièvres dans certains écosystèmes. Les oscillations peuvent être modélisées en termes mathématiques. De telles modélisations mathématiques sont aussi pertinentes dans l'étude des sociétés animales (abeilles, fourmis, termites, jusqu'aux primates). Les méthodes de la physique statistique sont aussi utilisées en sciences humaines depuis la sociophysique (étude du trafic autoroutier ou des mouvements de foules) jusqu'à l'éconophysique.

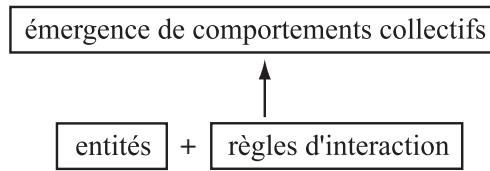


Figure 1: Schéma de la démarche de base en physique statistique, qu'elle s'applique à un système de particules en interaction hamiltonienne ou à un système complexe d'entités physiques, chimiques, biochimiques, biologiques ou autres en interaction mutuelle.

Ces systèmes complexes font actuellement l'objet de beaucoup d'attentions motivées par l'espoir de comprendre les règles à la base des comportements collectifs qui y sont observés et de réduire leur complexité à des règles simples d'interaction entre les entités qui les composent. De ce point de vue, le schéma général d'étude des systèmes complexes rejoint celui de la mécanique statistique. En effet, dans ces différents systèmes, on trouve un grand nombre d'entités qui sont en interaction et on cherche à comprendre l'évolution spatio-temporelle du nombre et de la distribution de ces entités. Ces entités sont des molécules, des cellules, des êtres pluricellulaires ou des véhicules. Ces entités obéissent à certaines règles d'interaction que l'on doit déterminer

par l'observation expérimentale du système (voir fig. 1).

L'interaction entre les entités et notamment les règles d'apparition ou de disparition de ces entités déterminent les comportements collectifs du système global. Dans de nombreux systèmes, des comportements collectifs remarquables comme des structures spatio-temporelles telles que des ondes émergent au sein du système global.

L'étude de ces phénomènes utilise les concepts et les outils de la physique statistique.

## La mécanique des systèmes d'atomes et de molécules

Pour les systèmes d'atomes et de molécules, la dynamique microscopique se formule de manière fondamentale dans le cadre de la mécanique quantique. Cette mécanique décrit les systèmes en termes d'une fonction d'onde qui évolue dans le temps selon une équation aux dérivées partielles connue sous le nom d'équation de Schrödinger. Dans cette description, la longueur d'onde  $\lambda_{\text{de Broglie}}$  d'une particule est reliée à son impulsion  $p$  par la relation de de Broglie:

$$\lambda_{\text{de Broglie}} = \frac{h}{p} \quad (3)$$

où  $h$  est la constante de Planck:

$$h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

Comme cette constante est extrêmement petite et que l'impulsion d'une particule est le produit de sa masse et de sa vitesse,  $p = mv$ , la longueur d'onde est trop petite pour donner des effets observables sur les objets macroscopiques.

Cependant, des effets spécifiquement quantiques se manifestent en général pour les particules les plus légères lorsque la température est suffisamment basse pour que leur longueur d'onde de de Broglie devienne comparable à la distance entre les particules c'est-à-dire lorsque

$$\text{domaine quantique : } \lambda_{\text{de Broglie}} \sim \frac{h}{\sqrt{mk_B T}} \geq \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad (5)$$

où  $V$  est un volume contenant  $N$  particules de masse  $m$  à la température  $T$ .

Par contre, si la longueur d'onde de de Broglie est plus courte que la distance,

$$\text{domaine classique : } \lambda_{\text{de Broglie}} \sim \frac{h}{\sqrt{mk_B T}} < \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad (6)$$

la mécanique classique suffit à la description. En effet, on peut montrer que chaque point d'un front d'onde suit essentiellement une trajectoire classique lorsque la longueur d'onde est plus

courte que la longueur de variation du profil d'énergie potentielle où la particule évolue. Dans ce cas, le mouvement de l'onde quantique peut se comprendre en termes de trajectoires de l'équation de Newton correspondante. De manière équivalente, on peut utiliser les équations d'Hamilton qui ont l'avantage de s'exprimer avec la fonction hamiltonienne correspondant à l'opérateur hamiltonien intervenant dans l'équation de Schrödinger. Ce caractère hamiltonien est commun aux mécaniques classique et quantique et il garantit notamment la conservation de l'énergie dans les systèmes indépendant du temps. Par conséquent, la première loi de la thermodynamique est satisfaite pour les systèmes de particules décrits par les équations d'Hamilton ou l'équation de Schrödinger. Cette propriété fondamentale s'étend à la théorie quantique des champs puisqu'elle reprend la structure lagrangienne de la mécanique classique.

Si l'on s'intéresse aux propriétés électriques ou magnétiques de la matière, il faut aussi faire appel à l'électrodynamique qui règle le mouvement des charges et dipôles électriques ou des dipôles magnétiques. Si le système fait intervenir le champ électromagnétique ou des processus de création de paires de particules et antiparticules relativistes, il est nécessaire d'utiliser la théorie quantique des champs pour formuler les lois d'interaction en respectant l'invariance relativiste de l'espace-temps. La théorie quantique des champs est aussi utile dans le domaine non-relativiste pour décrire les systèmes de particules identiques que sont les bosons et les fermions.

C'est sur la base des mécaniques classique et quantique et de l'électrodynamique qui fournit la description fondamentale de l'interaction entre les particules chargées électriquement que se construit la mécanique statistique. De la sorte, la mécanique statistique réalise l'interface entre les théories microscopiques mentionnées ci-dessus et les théories macroscopiques comme par exemple:

- la thermodynamique,
- l'hydrodynamique des fluides normaux ou des suprafluides,
- la théorie de l'élasticité des solides et des autres des milieux continus,
- la physique de la matière condensée qui traite des propriétés de la conduction électrique normale et dans les supraconducteurs, du magnétisme, des diélectriques, etc, ..., ainsi que de systèmes plus complexes comme les polymères, les cristaux liquides,...

## Les lois de la thermodynamique

Par sa généralité, la thermodynamique joue un rôle fondamental à l'échelle macroscopique [4, 5, 6]. Elle peut se résumer en trois lois. On introduit de plus la 0<sup>ième</sup> loi dont le but est d'introduire les notions de température et de potentiel chimique.

0<sup>ième</sup> loi: Un système en contact thermique par une paroi conductrice de chaleur avec un réservoir de chaleur ou thermostat se met en équilibre thermodynamique à la température du thermostat. Un système échangeant des particules avec un réservoir de particules ou chémostat se met en équilibre thermodynamique au potentiel chimique du chémostat.

1<sup>ième</sup> loi: Toute variation  $dE$  de l'énergie  $E$  d'un système est due à un échange d'énergie  $d_e E$  avec l'environnement:

$$dE = d_e E + d_i E \quad \text{avec} \quad d_i E = 0 . \quad (7)$$

2<sup>ième</sup> loi: Toute variation  $dS$  de l'entropie  $S$  d'un système se compose d'un échange d'entropie  $d_e S$  avec l'environnement et d'une production d'entropie  $d_i S$  qui est interne au système et non-négative:

$$dS = d_e S + d_i S \quad \text{avec} \quad d_i S \geq 0 . \quad (8)$$

3<sup>ième</sup> loi: Au zéro absolu de température, l'entropie de tous les systèmes dont l'état fondamental est non-dégénéré peut toujours être prise égale à zéro:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 . \quad (9)$$

## La matière à l'équilibre thermodynamique et hors d'équilibre

La mécanique statistique se subdivise entre, d'une part, la mécanique statistique d'équilibre et, d'autre part, la mécanique statistique de non-équilibre. Pour comprendre la distinction entre les deux, considérons un verre d'eau que l'on met en mouvement avec une cuillère. Initialement, l'eau sera animée d'une vitesse qui est définie en chaque point de l'espace. Ce champ de vitesse macroscopique s'amortit progressivement à cause de la viscosité et l'eau se retrouve au repos au bout d'un certain temps. Cet état est appelé l'équilibre thermodynamique. Dans cet état, le fluide apparaît au repos à l'échelle macroscopique car la vitesse moyenne des particules est nulle. Cependant, au niveau microscopique, nous savons que l'eau est composée de molécules qui sont en mouvement d'agitation thermique à toute température différente de zéro car l'énergie est conservée. Nous avons donc une situation paradoxale d'un état de repos à

l'échelle macroscopique qui reste le siège d'une agitation de particules au niveau microscopique. Il s'agit donc d'un état d'équilibre dynamique où des fluctuations allant dans des directions opposées sont équiprobables. Le but de la mécanique statistique d'équilibre est de comprendre la nature et les propriétés de cet état. Les propriétés d'équilibre sont donc indépendantes du temps à l'échelle macroscopique.

Par contre, la mécanique statistique de non-équilibre s'intéresse aux autres états où le système reste le siège de courants macroscopiques comme les états où la vitesse de l'eau était encore non nulle. En particulier, la propriété de viscosité, de même que les conductivités thermiques et électriques sont étudiées à l'échelle microscopique en mécanique statistique de non-équilibre. C'est dans les états de non-équilibre que se produisent les processus de dissipation d'énergie qui engendre de l'entropie. On peut donc faire la distinction entre les états d'équilibre et de non-équilibre en utilisant la production d'entropie  $d_i S$  comme grandeur caractéristique. En effet, la production d'entropie est nulle à l'équilibre, mais positive hors d'équilibre.

## Les états d'équilibre de la matière

La matière s'organise à toutes les échelles en des structures de complexité croissante. A différents niveaux apparaissent des entités ou structures qui n'existent pas au niveau sous-jacent. La physique statistique offre les outils et concepts qui permettent de comprendre l'apparition de structures nouvelles à des niveaux supérieurs de description par le jeu des interactions entre les entités au niveau inférieur.

La matière se présente sous différents états:

- état gazeux;
- état liquide;
- état solide;
- état plasma;
- états colloïdaux.

Si l'on considère un système d'atomes ou de molécules, il peut se trouver dans l'un des trois états gazeux, liquide et solide lorsque sa température n'est pas trop élevée (voir figs. 2 et 3).

Les états gazeux et liquides sont séparés par une ligne de transition de phases qui peut être contournée au-delà du point critique. De ce point de vue, les états gazeux et liquide

10

appartiennent à la même phase appelée la phase fluide. Par contre, l'état solide est une phase que l'on ne peut pas atteindre à partir de la phase fluide dans la mesure où le solide se caractérise par l'apparition d'un ordre cristallin à longue portée que l'on ne retrouve pas dans le fluide.

Dans les mélanges de plusieurs atomes ou molécules, le diagramme des phases se complexifie par l'existence de nouvelles phases correspondant par exemple à différents types de minéraux (voir fig. 4).

A haute température, l'état plasma se caractérise par l'ionisation des atomes en ions et en électrons [7]. Dans cet état, la nature des entités composant le système change.

Les états colloïdaux ont beaucoup été étudiés récemment et ils se caractérisent par l'apparition d'inclusions d'une phase dans une autre (voir fig. 5) [10, 11]. Ces états microstructurés apparaissent dans des mélanges de différentes sortes de molécules. La table 2 donne une liste de différents états colloïdaux dans des systèmes biphasiques.

Table 2. Etats colloïdaux dans les systèmes biphasiques.

Phase dispersée	Milieu de dispersion	Microstructure
gaz	liquide solide	mousse mousse solide
liquide	gaz liquide solide	aérosol émulsion émulsion solide
solide	gaz liquide solide	aérosol suspension dispersion

Dans le diagramme de phases de ces mélanges, il existe des phases où apparaissent des microstructures sphériques ou même lamellaires.

Un exemple est une émulsion dans un mélange ternaire composé d'eau, d'huile et de surfactant. Les surfactants sont des molécules composées de chaînes aliphatiques –  $(CH_2)_n$  – attachée à une tête hydrophile constituée par exemple par un ion. La queue de la chaîne aliphatique –  $CH_3$  est hydrophobe. Les savons sont des exemples de telles molécules encore appelées amphiphiles (voir fig. 6).

Dans l'éulsion, la tête hydrophile sera en contact avec l'eau, tandis que la queue hydrophobe restera dans l'huile. Les molécules de surfactant composent donc l'interface entre l'eau et l'huile. Selon la proportion d'eau et d'huile, on trouvera des structures sphériques appelées micelles contenant de l'huile au sein de l'eau ou l'inverse. Les micelles sont des sphères d'environ 10 nm de diamètre qui existent dans des conditions thermodynamiques particulières (voir figs. 5 et 6).

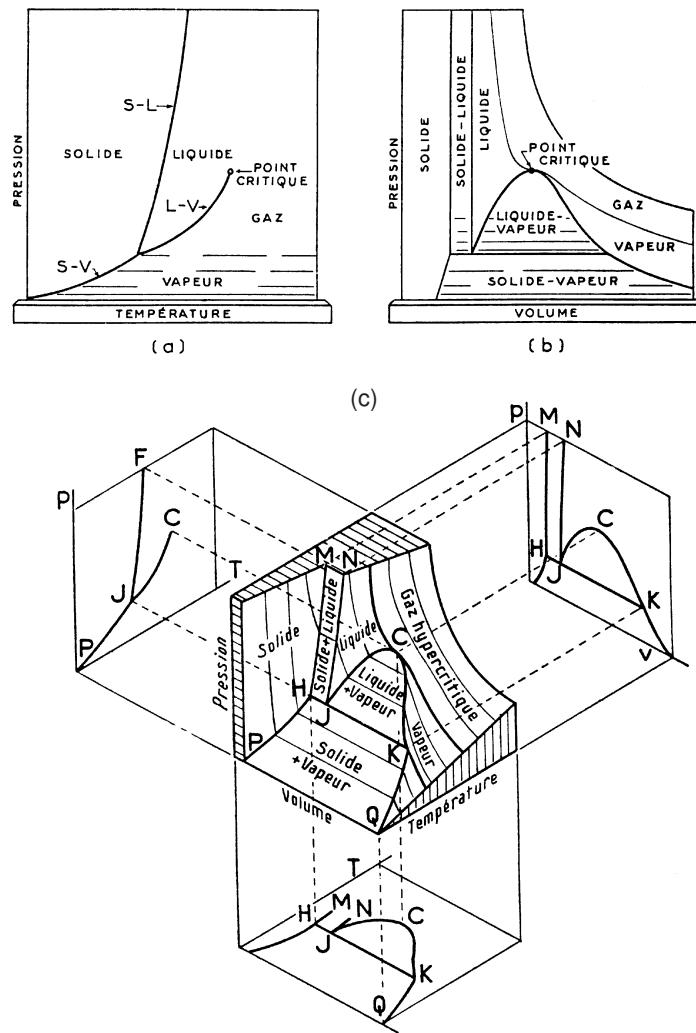


Figure 2: Diagramme de phases typique d'un système de molécules comme  $\text{CO}_2$ : (a) la pression  $P$  versus la température  $T$ ; (b) la pression  $P$  versus le volume  $V$ ; (c) dans l'espace de la pression, de la température et du volume. Tiré de la référence [8].

12

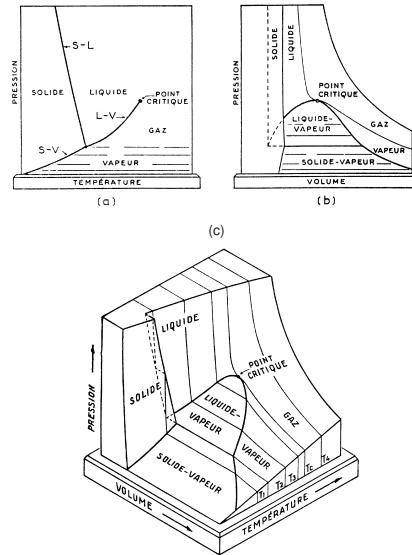


Figure 3: Diagramme de phases d'un système exceptionnel comme l'eau  $H_2O$  pour laquelle le volume spécifique du solide est plus grand que celui du liquide: (a) la pression  $P$  versus la température  $T$ ; (b) la pression  $P$  versus le volume  $V$ ; (c) dans l'espace de la pression, de la température et du volume. Tiré de la référence [8].

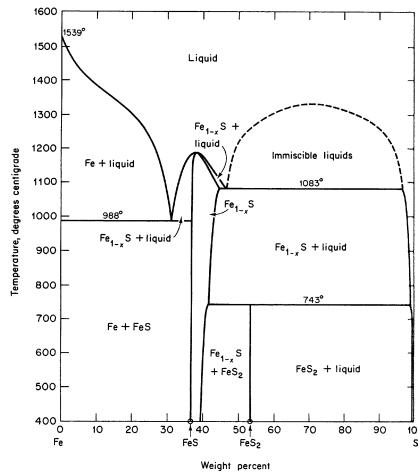


Figure 4: Diagramme de phases du mélange fer et soufre au-dessus de 400 degrés Celsius (noms des minéraux apparaissant sur le diagramme:  $FeS_2$  = pyrite,  $Fe_{1-x}S$  = pyrrhotite,  $FeS$  = troilite). Tiré de la référence [9].

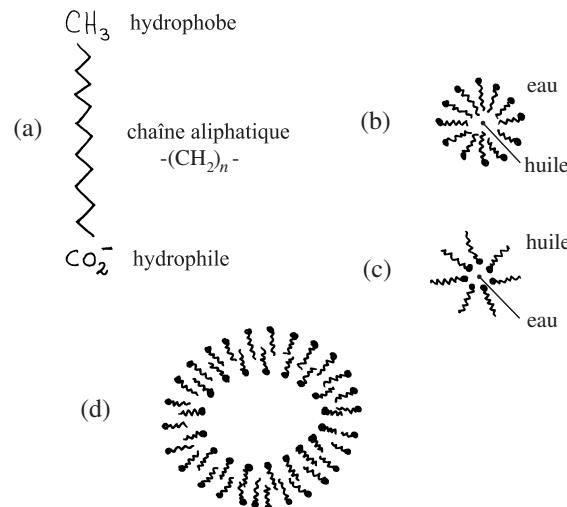


Figure 5: (a) Exemple de molécule amphiphile de savon. (b) Micelle. (c) Micelle inverse. (d) Vésicule.

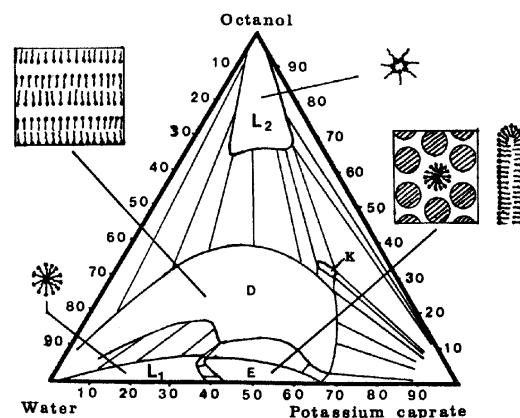


Figure 6: Diagramme de phases d'un système ternaire composé d'eau, d'octanol  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$  et de décanoate de potassium  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}^-\text{K}^+$  à 20 degrés Celsius.  $L_1$  désigne une solution de micelles,  $E$  un cristal liquide hexagonal normal,  $D$  un cristal liquide lamellaire, et  $L_2$  une solution de micelles inverses. Tiré de la référence [12].

Dans les émulsions, il peut aussi se former des bicouches formant une membrane à l'interface entre deux milieux aqueux. Si cette interface est sphérique on est en présence d'une vésicule qui a un diamètre allant de 25 nm à 1 mm.

La membrane des cellules biologiques est précisément formée de bicouches de molécules de phospholipides qui sont des amphiphiles avec deux chaînes aliphatiques attachées à une tête hydrophile.

Ces états colloïdaux constituent donc des modèles de cellules biologiques. Contrairement aux cellules elles-mêmes, les vésicules ne sont pas douées des propriétés de métabolisme et de reproduction. Il est néanmoins remarquable que ces microstructures apparaissent spontanément en grand nombre en tant que phase thermodynamiquement stable dès que les conditions thermodynamiques sont remplies dans un mélange adéquat.

Les états colloïdaux de la matière sont étudiés en physique de la matière molle. Le terme “matière molle” désigne des états de la matière intermédiaires entre les états liquide et solide, existant à des températures proches de la température ambiante, et dont les propriétés sont déterminées par des liaisons faibles (liaisons de van der Waals ou par pont hydrogène) ou des liaisons covalentes non-rigides. L'étude des polymères fait aussi partie de la physique de la matière molle.

Il existe donc une grande variété d'états de la matière selon la composition de celle-ci et les conditions de température et de pression.

## Structuration de la matière à l'équilibre et loin de l'équilibre

Les états colloïdaux nous montrent que l'équilibre thermodynamique permet déjà la formation de structures inhomogènes et statiques à l'échelle macroscopique. Ces structures d'équilibre se forment par auto-assemblage des molécules ou par la rigidité du milieu. La taille de ces structures est déterminée par la portée des forces d'interaction à travers le système.

Cependant, la matière peut aussi s'auto-organiser loin de l'équilibre thermodynamique comme Ilya Prigogine, Grégoire Nicolis et leurs collaborateurs l'ont montré [13]. C'est le cas en particulier pour un fluide dans le champ de gravité terrestre et chauffé par en-dessous. Au-delà d'une certaine différence de températures, le fluide entre en mouvement convectif et il apparaît des cellules hexagonales de convection (voir fig. 7). Ce phénomène porte le nom de convection de Rayleigh-Bénard.

La structure spatiale formée par les rouleaux de convection est maintenue grâce à un apport d'énergie qui est dissipée par la conduction thermique et la viscosité du fluide. Il s'agit donc de structures dissipatives qui existent dans des conditions de non-équilibre [13]. Si la différence de

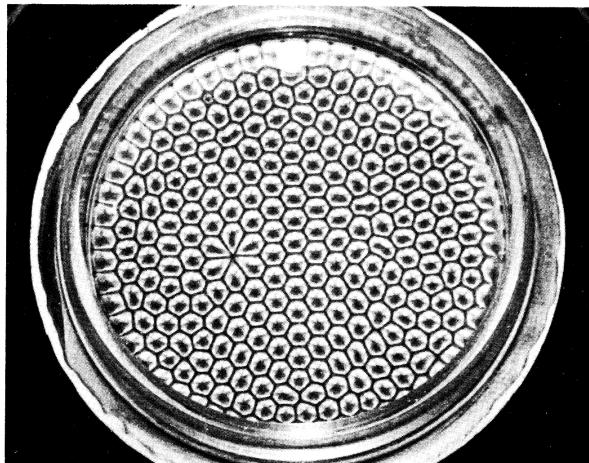


Figure 7: Cellules hexagonales de la convection de Rayleigh-Bénard dans de l'huile de silicium chauffée uniformément par en-dessous. Les cellules sont visualisées par de la poudre d'aluminium en suspension dans l'huile. Tiré de la référence [14].

températures augmente encore le fluide peut subir des bifurcations vers des régimes oscillants ou turbulents. De tels comportements de non-équilibre ont aussi été découverts dans des systèmes réactifs comme la réaction autocatalytique de Bélousov-Zhabotinsky ou des réactions sur des surfaces dans des conditions de ultra-haut vide (voir figs. 8-10).

Parmi les comportements de non-équilibre, on trouve des états stationnaires spatialement périodiques comme les cellules de convection de Rayleigh-Bénard ou les structures de Turing dans les systèmes de réaction-diffusion (voir fig. 8). Ces structures de Turing sont invoquées pour expliquer la formation de structures spatialement inhomogènes en morphogénèse biologique. Hors d'équilibre, des comportements dépendant du temps sont également possibles comme des oscillations périodiques ou chaotiques, ainsi que des ondes non-linéaires planes, concentriques ou en spirale (voir figs. 9 et 10). Ces comportements temporels sont spécifiques des processus de non-équilibre car ils ne peuvent exister à l'équilibre thermodynamique où les propriétés sont indépendantes du temps. L'observation d'ondes spirales comme par exemple autour d'une dislocation lors de la croissance d'un cristal (voir fig. 11) est donc la signature d'un processus de non-équilibre.

Les travaux les plus récents en mécanique statistique montrent que, de manière générale, un ordre dynamique se manifeste dans les systèmes de non-équilibre loin ou proche de l'équilibre sous la forme d'une directionalité parmi les fluctuations des courants microscopiques [18]. Cette directionalité est d'autant plus grande que le système est éloigné de l'équilibre thermody-

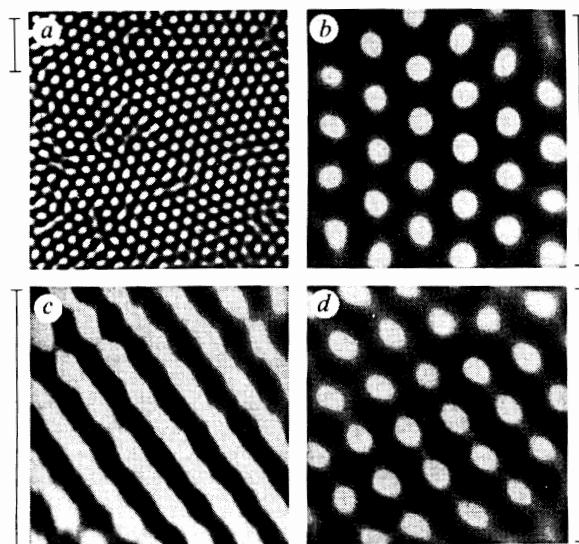


Figure 8: Structures stationnaires, dites de Turing, dans la réaction chimique de Bélousov-Zhabotinsky se déroulant dans un réacteur à flux continu à travers un gel de 25 mm de diamètre: (a) et (b) hexagônes, (c) structure en bandes, (d) structure mixte. La barre à côté de chaque photographie représente 1 mm. Les concentrations dans les deux réservoirs  $A$  et  $B$  de part et d'autre du réacteur sont:  $[I^-]_0^A$ ,  $[I^-]_0^B$ ,  $[CH_2(COOH)_2]_0^B$  (en  $10^{-3}$  M) en (a) et (d), 3.0, 3.0, 13; en (b), 3.5, 3.5, 8.3; en (c) 5.0, 5.0, 8.3 [pour les conditions données, la structure mixte en (d) coexiste avec les hexagônes en (a)]. Les paramètres communs à toutes les structures observées sont  $[NaOH]_0^A=[NaOH]_0^B=3.0 \times 10^{-3}$  M,  $[Na_2SO_4]_0^A=[Na_2SO_4]_0^B=3.0 \times 10^{-3}$  M,  $[ClO_2^-]_0^A=1.8 \times 10^{-2}$  M,  $[ClO_2^-]_0^B=0$ ,  $[CH_2(COOH)_2]_0^A=0$ ,  $[H_2SO_4]_0^A=2.0 \times 10^{-3}$  M,  $[H_2SO_4]_0^B=1.0 \times 10^{-2}$  M, et la température 5.6°C. Tiré de la référence [15].

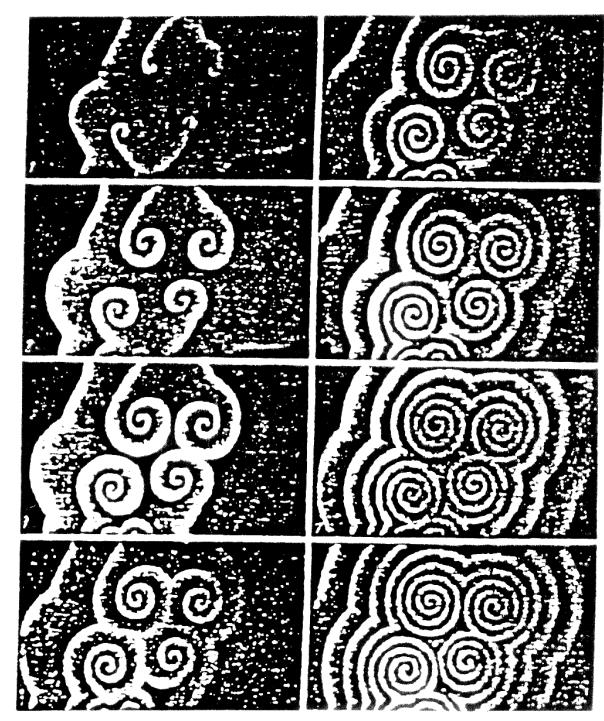


Figure 9: Croissance de paires d'ondes en spirale dans la réaction-diffusion de Bélousov-Zhabotinsky.

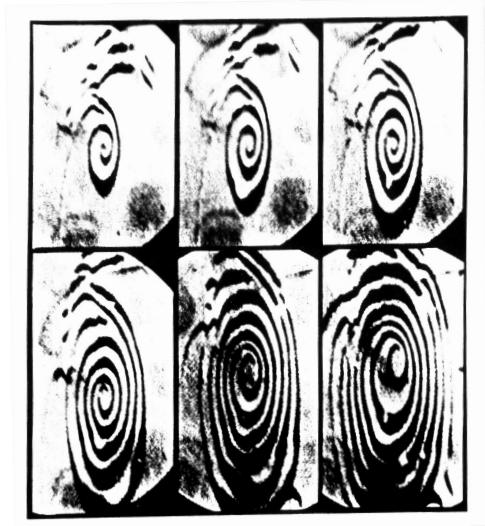


Figure 10: Croissance d'une onde en spirale dans l'oxydation du monoxyde de carbone CO sur une surface de platine Pt(110) à la température  $T = 434$  K et sous des pressions partielles  $P_{\text{CO}} = 2.8 \times 10^{-5}$  mbar et  $P_{\text{O}_2} = 3.0 \times 10^{-4}$  mbar. La largeur de chaque image est de 0.2 mm. Les images successives correspondent aux temps  $t = 0, 10, 21, 39, 56$ , et 74 sec. Tiré de la référence [16].

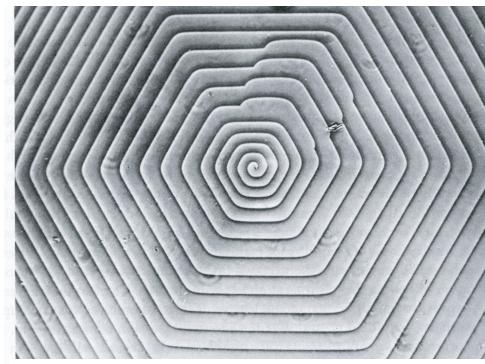


Figure 11: Structure en spirale lors la croissance d'un cristal de SiC. Tiré de la référence [17].

namique. Hors d'équilibre, un système suit avec plus grande probabilité certaines histoires alors que les histoires renversées dans le temps sont moins probables. La possibilité de cet ordre dynamique permet de comprendre comment de l'information peut être engendrée et les processus de transmission d'information peuvent fonctionner hors d'équilibre, notamment, dans les systèmes biologiques lors de la réPLICATION de l'ADN. Ainsi, la mécanique statistique de non-équilibre permet de comprendre les mécanismes fondamentaux en action non seulement dans la matière inorganique mais aussi dans les systèmes biologiques.

## Les phases quantiques

Comme le montre les éqs. (5)-(6), les effets quantiques se manifestent, d'une part, aux basses températures et, d'autre part, aux grandes densités. Déjà, dans la matière condensée, ces effets sont non négligeables pour décrire la capacité calorifique des solides à la température ambiante ou moitié moindre. Mais des phénomènes remarquables se produisent aux basses températures où la matière subit des transitions de phases à cause des effets quantiques.

Le premier tel effet est le phénomène de supraconductivité qui a été découvert en 1911 à Leiden par Kamerlingh Onnes dans le mercure en-dessous de 4,2 K. Dans cet état, la résistivité électrique tombe à zéro de même que le champ magnétique. Ce phénomène ne fut expliqué que près de cinquante ans plus tard en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer dans le cadre de la théorie quantique des solides. Depuis lors, la supraconductivité a été mise en évidence dans de nombreux matériaux à des températures critiques de plus en plus élevées jusqu'au-dessus de la température de liquéfaction de l'azote.

En 1937, c'est la suprafluidité qui est découverte en-dessous de 2,2 K dans l'hélium 4. Ici, c'est la viscosité qui disparaît dans le suprafluide.

Plus récemment en 1995, le phénomène de condensation de Bose-Einstein fut découvert expérimentalement par Cornell et Wieman dans le rubidium 87 vers 170 nK [19] et par Ketterle dans le sodium 23 [20], confirmant les prédictions théoriques de Bose et Einstein en 1924-25.

Ces transitions de phases sont des effets quantiques spectaculaires qui s'expliquent en utilisant la mécanique statistique quantique.

En astrophysique aussi, la mécanique statistique joue un rôle fondamental. Dans les étoiles naines blanches, la densité est tellement élevée que ce sont les électrons qui, par leurs propriétés quantiques, exercent la pression nécessaire à contrecarrer la force de gravité. Ici, la mécanique statistique quantique permet de déterminer la masse de ces étoiles.

## Plan du cours

Après un exposé de la théorie des probabilités et de son application aux mécaniques classique et quantique, nous développerons l'étude de la mécanique statistique d'équilibre. Le dernier chapitre donnera une introduction à la mécanique statistique de non-équilibre.

## Références

- [1] A. Einstein, *Theory of the Brownian movement* (Dover, New York, 1956).
- [2] J. Perrin, *Les atomes* (Presses Universitaires de France, Paris, 1970).
- [3] P. W. Anderson, *More is different*, Science **77** (1972) 393.
- [4] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd edition (Wiley, New York, 1985).
- [5] I. Prigogine, *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles* (Dunod, Paris, 1968).
- [6] D. Kondepudi & I. Prigogine, *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures* (Wiley, Chichester, 1998).
- [7] R. Balescu, *Statistical Mechanics of Charged Particles* (Interscience-Wiley, London, 1963).
- [8] G. Bruhat, *Thermodynamique* (Masson, Paris, 1962).
- [9] E. G. Ehlers, *The interpretation of geological phase diagrams* (Dover, New York, 1972).
- [10] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires* (InterÉditions /CNRS Éditions, Paris, 1995).
- [11] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, & D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin, Paris, 2002).
- [12] B. Jönsson & H. Wennerström, *Phase equilibria in a three-component water-soap-alcohol system. A thermodynamic model*, J. Phys. Chem. **91** (1987) 338.
- [13] G. Nicolis & I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (Wiley, New York, 1977).

## RÉFÉRENCES

- [14] E. L. Koschmieder, *Experimental aspects of hydrodynamic instabilities*, dans: G. Nicolis, G. Dewel, & J. W. Turner, *Order and fluctuations in equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics* (Wiley, New York, 1981) pp. 159-188.
- [15] Q. Ouyang & H. L. Swinney, *Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns*, Nature **352** (1991) 610.
- [16] S. Jakubith, H. H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen, & G. Ertl, *Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 3013.
- [17] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th edition (Wiley, New York, 1976).
- [18] P. Gaspard, *Nonequilibrium Nanosystems*, dans: G. Radons, B. Rumpf, & H. G. Schuster, Editors, *Nonlinear Dynamics of Nanosystems* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010) pp. 1-74.
- [19] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, & E. A. Cornell, *Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor*, Science **269** (1995) 198.
- [20] K. B. Davis, M.-O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, & W. Ketterle, *Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms*, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 3969.

## Chapitre 1

# THEORIE DES PROBABILITÉS

### 1.1 Statistique

La théorie des probabilités est historiquement issue de la statistique et de la théorie des jeux.

Au XIXe siècle, les statisticiens ont développé des méthodes pour extraire une description quantitative dans l'étude de collections d'objets dont les caractéristiques individuelles sont différentes. La statistique part du constat que les grandeurs caractéristiques des objets d'une collection sont distribuées de manière aléatoire mais que la collection ou l'ensemble statistique présente des propriétés collectives qui lui sont propres. Un exemple étudié par le statisticien belge du XIXe siècle Lambert-Adolphe-Jacques Quêtelet (1796-1874) est la hauteur des êtres humains adultes qui se distribue de manière aléatoire selon une courbe en cloche dont la moyenne se situe aux alentours d'un mètre septante. Un autre exemple est la distribution des vitesses des particules d'un gaz à une certaine température qui fut établie en 1860 par James Clerk Maxwell (1831-1879) inspiré par les travaux de Quêtelet. Dans ces collections, il existe un nombre très grand d'objets dont on peut mesurer la grandeur caractéristique (hauteur des êtres humains ou vitesse des particules). Cette grandeur est appelée une **variable aléatoire** et les valeurs de cette variable aléatoire associées aux différents objets de la collection ou ensemble statistique forment une collection de nombres

$$\{X^{(1)}, X^{(2)}, X^{(3)}, \dots, X^{(N)}\}. \quad (1.1)$$

L'indice est ici le numéro de l'objet dans la collection et  $N$  est le nombre d'objets dans la collection. On suppose que, si besoin est, le nombre  $N$  peut être arbitrairement grand.

Les propriétés de la collection sont la **moyenne**

$$\langle X \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X^{(j)} \quad (1.2)$$

les **moments d'ordre supérieur**

$$\langle X^k \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X^{(j)k} \quad (1.3)$$

la **variance**

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \Delta X^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (X^{(j)} - \langle X \rangle)^2 \\ &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \end{aligned} \quad (1.4)$$

l'**écart-type**  $\sigma = \Delta X$ , ainsi que les autres **moments centrés**

$$\mu_k = \langle (X - \langle X \rangle)^k \rangle. \quad (1.5)$$

Si on désire une description de la manière selon laquelle les valeurs des variables aléatoires sont distribuées, on calcule la densité de ces valeurs

$$p(x) = \langle \delta(x - X) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta(x - X^{(j)}) \quad (1.6)$$

qui est normalisée selon

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1. \quad (1.7)$$

## 1.2 Probabilité

En pratique, la densité est réalisée grâce à un histogramme qui consiste à diviser l'axe des  $x$  en cellules de taille  $\Delta x$  et à compter la fréquence avec laquelle les valeurs de la suite (1.1) se retrouvent dans l'intervalle  $[x, x + \Delta x]$ . Dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , cette fréquence définit la probabilité que la variable aléatoire  $X^{(j)}$  appartienne à l'intervalle  $[x, x + \Delta x]$ :

$$P\{X \in [x, x + \Delta x]\} = \int_x^{x+\Delta x} p(x') dx' = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \text{Nombre}\{X^{(j)} \in [x, x + \Delta x]\}. \quad (1.8)$$

C'est ici que s'introduit la notion de probabilité qui trouva une base axiomatique grâce au travail de Kolmogorov en 1931 [1, 2, 3]. Si la taille des cellules est suffisamment petite

$$\int_x^{x+\Delta x} p(x') dx' \simeq p(x) \Delta x \quad (1.9)$$

## 1.2. PROBABILITÉ

25

avec

$$p(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N \Delta x} \text{Nombre}\{X^{(j)} \in [x, x + \Delta x]\}. \quad (1.10)$$

Il est important de remarquer que l'histogramme ainsi construit n'existe pas toujours en tant que fonction. Par exemple, si les valeurs  $X^{(j)}$  se distribuent sur un ensemble discret  $\{x_a\}_{a=1}^A$  de valeurs réelles, alors la densité  $p(x)$  n'existe pas en tant que fonction mais seulement comme une distribution qui est égale à la somme de plusieurs distributions de Dirac centrées sur les valeurs discrètes

$$p(x) = \sum_{a=1}^A P_a \delta(x - x_a). \quad (1.11)$$

Les probabilités  $P_a$  de réalisation des valeurs discrètes  $x_a$  sont normalisées par  $\sum_{a=1}^A P_a = 1$ .

On observe que, si la collection (1.1) est limitée, alors la taille des cellules doit être choisie suffisamment grande sinon l'histogramme est irrégulier à cause des fluctuations statistiques. Typiquement, il faut que le nombre de points dans les cellules soit plus grand qu'une dizaine.

Une meilleure représentation est donnée par la fonction cumulative qui est l'intégrale de la densité

$$C(x) = P\{X < x\} = \int_{-\infty}^x p(x') dx' \quad (1.12)$$

et

$$C(x) = \langle \theta(x - X) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \theta(x - X^{(j)}) \quad (1.13)$$

où  $\theta(x)$  est la fonction de Heaviside qui prend la valeur unité si  $x > 0$  et zéro sinon. L'intégrale a pour effet de régulariser la densité. La fonction cumulative est toujours bien définie même si la densité est une distribution. Dans l'exemple de la distribution discrète par exemple, la fonction cumulative est une fonction en escalier

$$C(x) = \sum_{a=1}^A P_a \theta(x - x_a) \quad (1.14)$$

où  $\theta(x)$  est la fonction de Heaviside. La densité est donnée par la dérivée de la fonction cumulative

$$p(x) = \frac{dC(x)}{dx} \quad (1.15)$$

qui n'existe pas dans tous les cas. La fonction cumulative a les propriétés

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} C(x) = 0, \quad (1.16)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} C(x) = 1. \quad (1.17)$$

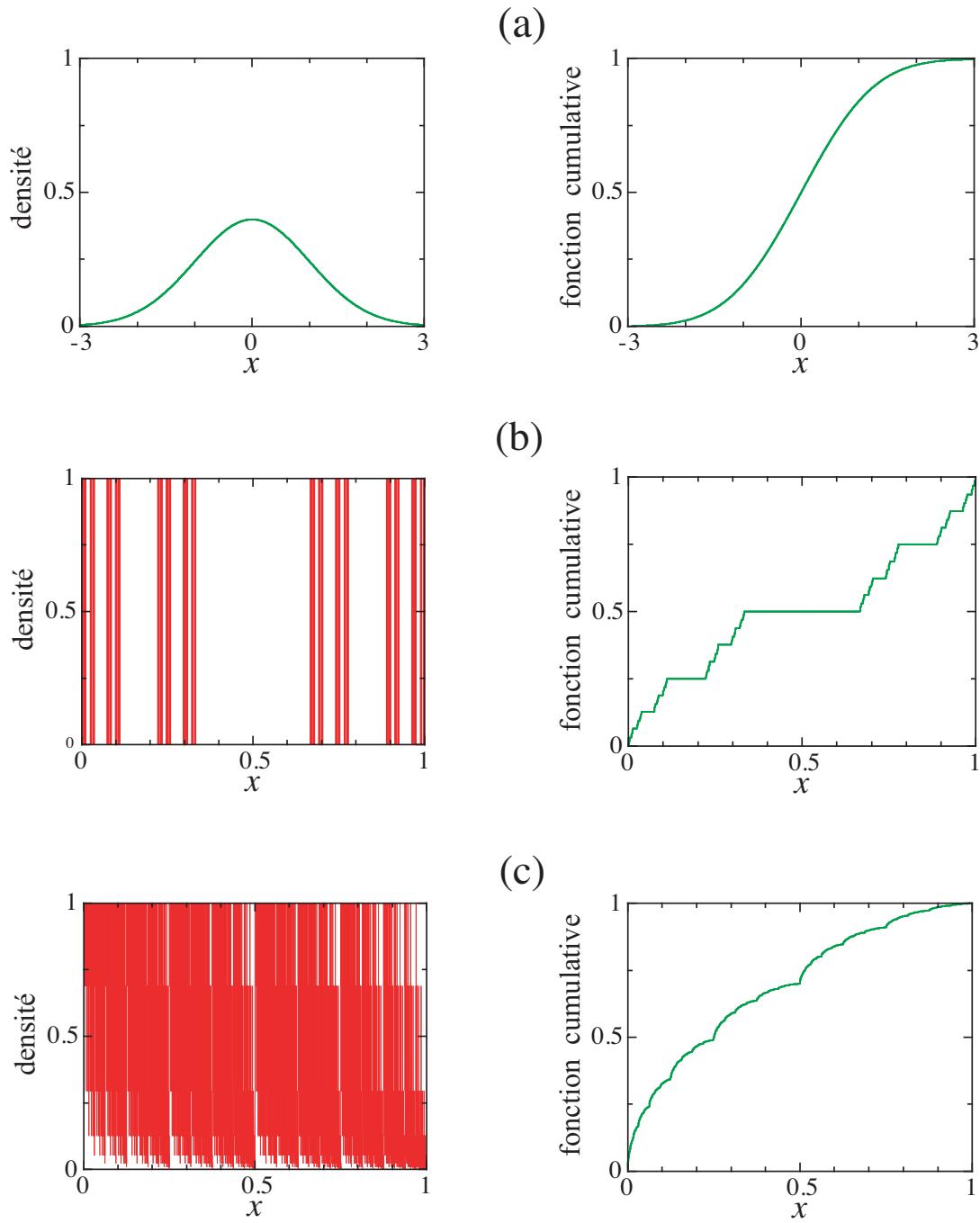


Figure 1.1: Densité et fonction cumulative (a) de la distribution régulière de Gauss, (b) de la distribution singulière de Cantor, (c) de la distribution singulière de Lebesgue.

## 1.2. PROBABILITÉ

27

Historiquement, les scientifiques se sont intéressés d'abord à des distributions de probabilité soit discrètes comme (1.11) soit absolument continues par rapport à la mesure de Lebesgue comme:

- la distribution gaussienne

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.18)$$

de moyenne  $a$  et d'écart-type  $\sigma$  et dont la fonction cumulative est la fonction d'erreur;

- la distribution exponentielle

$$p(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ \lambda e^{-\lambda x} & x > 0 \end{cases} \quad (1.19)$$

dont la distribution cumulative est

$$C(x) = 1 - e^{-\lambda x} \quad (1.20)$$

parmi beaucoup d'autres.

Récemment, à la suite des travaux sur les fractals (notamment de Benoît Mandelbrot [4, 5]) ainsi que sur les attracteurs chaotiques, les scientifiques se sont intéressés à des distributions singulières par rapport à la mesure de Lebesgue comme la distribution sur un ensemble de Cantor dont la fonction cumulative est un escalier du diable présentant une infinité de marches ou une autre distribution dont la fonction cumulative est donnée par une fonction dite de Lebesgue dont la dérivée est infinie sur un ensemble dense de points sur  $x \in [0, 1]$  (voir fig. 1.1).

On notera que les moments sont donnés en termes de la densité d'après

$$\langle X^k \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^k p(x) dx. \quad (1.21)$$

On définit la **fonction caractéristique** [3]

$$\psi(\xi) \equiv \langle e^{i\xi X} \rangle. \quad (1.22)$$

Cette fonction peut aussi se calculer à partir des moments

$$\langle e^{i\xi X} \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} (i\xi)^k \langle X^k \rangle. \quad (1.23)$$

Dans ce sens, la fonction caractéristique est la fonction génératrice des moments.

La fonction caractéristique est la transformée de Fourier de la densité

$$\langle e^{i\xi X} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi x} p(x) dx. \quad (1.24)$$

Réciproquement, si la densité existe, elle peut s'obtenir comme la transformée de Fourier inverse de la fonction caractéristique

$$p(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\xi x} \langle e^{i\xi X} \rangle \frac{d\xi}{2\pi} \quad (1.25)$$

La fonction caractéristique peut s'écrire comme l'exponentielle de la fonction génératrice des cumulants

$$\langle e^{i\xi X} \rangle = e^{\phi(\xi)} \quad (1.26)$$

avec

$$\phi(\xi) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (i\xi)^n \kappa_n. \quad (1.27)$$

Ces cumulants sont

$$\kappa_1 = \langle X \rangle \quad (1.28)$$

$$\kappa_2 = \mu_2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = \sigma^2 \quad (1.29)$$

$$\kappa_3 = \mu_3 = \langle (X - \langle X \rangle)^3 \rangle = \langle X^3 \rangle - 3\langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2\langle X \rangle^3 \quad (1.30)$$

$$\kappa_4 = \mu_4 - 3\mu_2^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^4 \rangle - 3\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle^2 \quad (1.31)$$

⋮

ce qui permet d'écrire la fonction caractéristique comme

$$\langle e^{i\xi X} \rangle = e^{i\xi \langle X \rangle - \frac{\xi^2}{2} \sigma^2 + O(\xi^3)}. \quad (1.32)$$

Si les cumulants d'ordre supérieur à deux sont négligeables, ce qui est souvent le cas en pratique (voir plus loin), on trouve la fonction caractéristique d'une distribution gaussienne de moyenne  $\langle X \rangle$  et de variance  $\sigma^2$ .

### 1.3 Distributions multivariées

Si chaque objet est caractérisé par plusieurs grandeurs  $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_d) \in \mathbb{R}^d$  plutôt qu'une seule, la collection (1.1) devient une collection de vecteurs

$$\{\mathbf{X}^{(1)}, \mathbf{X}^{(2)}, \dots, \mathbf{X}^{(N)}\}. \quad (1.33)$$

## 1.3. DISTRIBUTIONS MULTIVARIÉES

29

En plus des moments statistiques de chacune des variables aléatoires  $X_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, d$ ), des propriétés importantes sont les corrélations entre les variables aléatoires

$$\langle X_\alpha X_\beta \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_\alpha^{(j)} X_\beta^{(j)} \quad (1.34)$$

qui forment une matrice de corrélations. Si les variables aléatoires sont statistiquement indépendantes, les corrélations se factorisent

$$\langle X_\alpha X_\beta \rangle = \langle X_\alpha \rangle \langle X_\beta \rangle. \quad (1.35)$$

La densité de probabilité est ici une fonction (ou distribution) de plusieurs variables

$$p(x_1, x_2, \dots, x_d) = \langle \delta(x_1 - X_1) \delta(x_2 - X_2) \dots \delta(x_d - X_d) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{X}^{(j)}) \quad (1.36)$$

en termes de la distribution de Dirac de dimension  $d$

$$\delta^d(\mathbf{x}) = \delta(x_1) \delta(x_2) \dots \delta(x_d). \quad (1.37)$$

La densité est normalisée selon

$$\int p(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1. \quad (1.38)$$

Si une variable aléatoire ou un groupe de variables aléatoires est indépendant des autres, la densité de probabilité se factorise. Par exemple, on a que

$$p(x_1, x_2, \dots, x_d) = p(x_1, \dots, x_m) p(x_{m+1}, \dots, x_d) \quad (1.39)$$

si les variables aléatoires  $\{X_1, \dots, X_m\}$  sont indépendantes de  $\{X_{m+1}, \dots, X_d\}$ , ce qui implique que les moments se factorisent de même

$$\langle X_1^{k_1} X_2^{k_2} \dots X_d^{k_d} \rangle = \langle X_1^{k_1} \dots X_m^{k_m} \rangle \langle X_{m+1}^{k_{m+1}} \dots X_d^{k_d} \rangle \quad (1.40)$$

ainsi que la fonction caractéristique.

Pour illustrer la notion d'indépendance statistique, on peut considérer la distribution statistique des vitesses dans un gaz de particules. D'une part, la distribution doit être isotrope et ne dépendre que du carré  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  des vitesses. D'autre part, les trois composantes  $(v_x, v_y, v_z)$  doivent être statistiquement indépendantes les unes des autres et leur densité ne dépendre que du carré de la composante, de sorte que la densité de probabilité s'écrit

$$p(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2) g(v_y^2) g(v_z^2). \quad (1.41)$$

Si on pose  $v_y = v_z = 0$ , on obtient

$$f(v_x^2) = g(0)^2 g(v_x^2) \quad (1.42)$$

qui donne  $f(0) = g(0)^3$ , si de plus  $v_x = 0$ . De la sorte, on peut écrire que

$$\frac{f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{f(0)} = \frac{f(v_x^2)}{f(0)} \frac{f(v_y^2)}{f(0)} \frac{f(v_z^2)}{f(0)}. \quad (1.43)$$

et, pour  $v_z = 0$ ,

$$\frac{f(v_x^2 + v_y^2)}{f(0)} = \frac{f(v_x^2)}{f(0)} \frac{f(v_y^2)}{f(0)}. \quad (1.44)$$

Par conséquent, la fonction

$$\varphi(\xi) \equiv \frac{f(\xi)}{f(0)} \quad (1.45)$$

doit satisfaire

$$\varphi(0) = 1 \quad (1.46)$$

et

$$\varphi(\xi + \eta) = \varphi(\xi) \varphi(\eta). \quad (1.47)$$

Si on dérive les deux membres de cette dernière relation par rapport à  $\xi$ , on trouve

$$\varphi'(\xi + \eta) = \varphi'(\xi) \varphi(\eta) \quad (1.48)$$

En posant  $\xi = 0$ , on aboutit à une équation différentielle pour la fonction  $\varphi(\eta)$ :

$$\varphi'(\eta) = \varphi'(0) \varphi(\eta) \quad (1.49)$$

qui s'intègre pour donner

$$\int \frac{d\varphi}{\varphi} = \varphi'(0) \int d\eta \quad (1.50)$$

soit

$$\varphi(\eta) = e^{\varphi'(0)\eta} \quad (1.51)$$

de sorte que la distribution des vitesses est une gaussienne

$$p(v_x, v_y, v_z) = \mathcal{N} e^{-\frac{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2\sigma^2}}. \quad (1.52)$$

On peut aussi considérer un grand système isolé et composé de  $N$  sous-systèmes qui échangent librement de l'énergie. Les  $N$  sous-systèmes forment ainsi un système d'énergie totale  $\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N E_i$

## 1.3. DISTRIBUTIONS MULTIVARIÉES

31

fixée. A l'équilibre, les énergies  $\{E_i\}_{i=1}^N$  des sous-systèmes peuvent être considérées comme des variables aléatoires positives dont la densité de probabilité est donnée par

$$p(E_1, E_2, \dots, E_N) = \mathcal{N} \delta \left( \mathcal{E} - \sum_{i=1}^N E_i \right) \quad (1.53)$$

où  $\mathcal{N}$  est une constante de normalisation et  $\delta(x)$  un delta de Dirac qui impose que l'énergie totale est fixée à la valeur  $\mathcal{E}$ . Par le raisonnement qui suit, on trouve que la distribution de probabilité de chacune des énergies  $\{E_i\}_{i=1}^N$  est une exponentielle de densité

$$g(E) = \beta e^{-\beta E} \quad (1.54)$$

dans la limite  $N \rightarrow \infty$ . Le paramètre  $\beta$  est connu pour être proportionnel à l'inverse de la température:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.55)$$

(voir plus loin). La distribution exponentielle est obtenue en supposant que l'énergie  $\mathcal{E}$  totale du grand système se divise entre les  $N$  sous-systèmes comme si on divisait une tarte en  $N$  parties à l'aveuglette tout en coupant par le centre. Ceci revient à diviser un cercle de longueur  $\mathcal{E}$  par  $N$  points qui sont tous distribués uniformément sur le cercle et indépendamment les uns des autres (voir fig. 1.2). On obtient  $N$  intervalles de longueurs  $\{E_1, E_2, \dots, E_N\}$  qui représentent les énergies des  $N$  sous-systèmes. La probabilité que  $E_1$  soit plus grande que  $\epsilon$  demande que  $N - 1$  points se situent sur l'autre partie du cercle de longueur  $\mathcal{E} - \epsilon$ , c'est-à-dire que

$$\begin{aligned} P\{E_1 > \epsilon\} &= \left(1 - \frac{\epsilon}{\mathcal{E}}\right)^{N-1} \\ &\rightarrow e^{-\beta\epsilon} \quad (N \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (1.56)$$

Dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , on obtient une distribution exponentielle de paramètre  $\beta = \frac{N-1}{\mathcal{E}}$ .

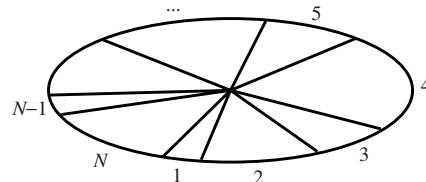


Figure 1.2: Division aléatoire d'une tarte en  $N$  parties.

## 1.4 Axiomes de la théorie des probabilités

En 1931, Kolmogorov a axiomatisé la théorie des probabilités sur la base de la théorie de la mesure [1].

On définit  $\mathcal{M}$  comme l'espace de tous les événements aléatoires possibles. Ces événements aléatoires sont des sous-ensembles  $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \dots$  de l'espace  $\mathcal{M}$ . Ces sous-ensembles  $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \dots$  peuvent être vus comme des propositions logiques qui définissent les événements.

L'intersection  $\mathcal{A} \cap \mathcal{B}$  est l'événement correspondant à la réalisation de  $\mathcal{A}$  et de  $\mathcal{B}$ , c'est-à-dire tel que  $\mathcal{A} \cap \mathcal{B}$  est vrai. L'union  $\mathcal{A} \cup \mathcal{B}$  est l'événement correspondant à la réalisation de  $\mathcal{A}$  ou  $\mathcal{B}$ , tel que  $\mathcal{A} \cup \mathcal{B}$  est vrai. L'ensemble vide  $\emptyset$  est l'événement qui est toujours faux. L'espace  $\mathcal{M}$  lui-même est l'événement qui est toujours vrai.

Une distribution de probabilité est définie comme une application qui associe un nombre réel  $P(\mathcal{A})$  entre 0 et 1 à chaque sous-ensemble  $\mathcal{A}$  de l'espace  $\mathcal{M}$ . Cette application doit satisfaire les trois propriétés:

$$(1) \quad P(\mathcal{A}) \geq 0 \quad \forall \mathcal{A} \subseteq \mathcal{M}; \quad (1.57)$$

$$(2) \quad P(\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) = P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) \quad \text{ssi} \quad \mathcal{A} \cap \mathcal{B} = \emptyset; \quad (1.58)$$

$$(3) \quad P(\mathcal{M}) = 1. \quad (1.59)$$

La propriété (2) est appelée l'additivité: la probabilité de deux événements mutuellement exclusifs est la somme de leur probabilité.

Une telle application est appelée une mesure de probabilité. L'espace  $\mathcal{M}$  muni de la mesure de probabilité  $P$  est appelé un espace de probabilité. Une mesure est définie comme une application ne vérifiant que les axiomes (1) et (2). Une mesure de probabilité est donc une mesure qui est normalisée à l'unité.

Par la propriété (2), la probabilité de l'union de deux événements peut toujours s'écrire

$$P(\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) = P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) - P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B}). \quad (1.60)$$

Si on définit la probabilité conditionnelle comme

$$P(\mathcal{A}|\mathcal{B}) = \frac{P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B})}{P(\mathcal{B})} \quad (1.61)$$

nous avons que

$$P(\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) = P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) - P(\mathcal{B})P(\mathcal{A}|\mathcal{B}) \quad (1.62)$$

$$= P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) - P(\mathcal{A})P(\mathcal{B}|\mathcal{A}) \quad (1.63)$$

## 1.4. AXIOMES DE LA THÉORIE DES PROBABILITÉS

33

Les deux événements  $\mathcal{A}$  et  $\mathcal{B}$  sont statistiquement indépendants ssi

$$P(\mathcal{A} \cap \mathcal{B}) = P(\mathcal{A})P(\mathcal{B}) \quad (1.64)$$

de sorte que les probabilités conditionnelles se réduisent dans ce cas aux simples probabilités:

$$P(\mathcal{A}|\mathcal{B}) = P(\mathcal{A}) \quad (1.65)$$

et

$$P(\mathcal{B}|\mathcal{A}) = P(\mathcal{B}) \quad (1.66)$$

et

$$P(\mathcal{A} \cup \mathcal{B}) = P(\mathcal{A}) + P(\mathcal{B}) - P(\mathcal{A})P(\mathcal{B}) \quad (1.67)$$

On ne confondra pas indépendance statistique et événements mutuellement exclusifs.

Une variable aléatoire est une application depuis les événements élémentaires que sont les points  $\Gamma \in \mathcal{M}$  de l'espace des probabilités sur les nombres réels:  $X(\Gamma) \in \mathbb{R}$ . Les points  $\Gamma$  sont les événements aléatoires particuliers différents de l'ensemble vide obtenu en considérant une suite infinie de sous-ensembles emboîtés les uns dans les autres:  $\Gamma \in \mathcal{M}, \mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_3, \mathcal{A}_4, \mathcal{A}_5, \dots$  tels que  $\mathcal{M} \supset \mathcal{A}_1 \supset \mathcal{A}_2 \supset \mathcal{A}_3 \supset \mathcal{A}_4 \supset \mathcal{A}_5 \supset \dots$

La fonction cumulative de probabilité de la variable aléatoire  $X(\Gamma)$  est définie par

$$C(x) = P\{X(\Gamma) < x\}. \quad (1.68)$$

C'est la probabilité du sous-ensemble de l'espace  $\mathcal{M}$  où la proposition  $\{X(\Gamma) < x\}$  est vraie pour  $\Gamma \in \mathcal{M}$ . La fonction cumulative satisfait  $C(-\infty) = 0 \leq C(x) \leq C(+\infty) = 1$  en vertu des propriétés (1) et (3). D'après l'additivité (2), nous avons que

$$P\{x_1 < X(\Gamma) < x_2\} = C(x_2) - C(x_1) \geq 0. \quad (1.69)$$

La fonction cumulative est donc toujours non-décroissante.

Toute variable aléatoire est en fait définie par sa fonction cumulative qui est une fonction non-décroissante prenant ses valeurs sur l'intervalle  $[0, 1]$ . Cette propriété fondamentale est d'un intérêt pratique direct. En effet, il permet d'engendrer artificiellement une collection aléatoire de valeurs comme (1.1) qui est distribuée selon une fonction cumulative  $C(x)$  quelconque. Dans ce but, il est nécessaire de disposer d'une collection  $\{U^{(1)}, U^{(2)}, U^{(3)}, \dots, U^{(N)}\}$  de valeurs d'une variable aléatoire distribuée uniformément sur un intervalle  $[0, 1]$ . Si  $U$  est une telle variable aléatoire, alors  $X = C^{-1}(U)$  est distribuée selon la fonction cumulative  $C(x)$  car

$$P\{X < x\} = P\{C^{-1}(U) < x\} = P\{U < C(x)\} = C(x). \quad (1.70)$$

On remarquera que les points  $\Gamma$  de l'espace  $\mathcal{M}$  des probabilités correspondent à chaque événement qui se réalise lors des mesures  $X^{(j)} = X(\Gamma^{(j)})$  formant la collection (1.1). Dans ce sens l'espace  $\mathcal{M}$  des points  $\Gamma$  est l'espace des échantillons ou espace d'échantillonnage.

En fin de compte, une probabilité correspond à la fréquence d'apparition d'un événement dans une collection ou une suite de réalisations d'un événement. Si la variable aléatoire  $X(\Gamma)$  prend la valeur 1 pour  $\Gamma \in \mathcal{A}$  et 0 pour  $\Gamma \notin \mathcal{A}$  alors la probabilité que l'événement  $\mathcal{A}$  se produise est donnée par la limite de la fréquence d'apparition de la valeur 1 dans la collection (1.1) des valeurs:

$$P(\mathcal{A}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X^{(j)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \text{Nombre}\{\Gamma^{(j)} \in \mathcal{A}\}. \quad (1.71)$$

La variable aléatoire particulière utilisée ici est la fonction indicatrice du sous-ensemble  $\mathcal{A}$ :

$$X(\Gamma) = I_{\mathcal{A}}(\Gamma) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Gamma \in \mathcal{A} \\ 0 & \text{si } \Gamma \notin \mathcal{A} \end{cases} \quad (1.72)$$

La probabilité peut être conçue comme une valeur moyenne:

$$P(\mathcal{A}) = \langle I_{\mathcal{A}} \rangle. \quad (1.73)$$

## 1.5 Processus aléatoires

La notion de probabilité caractérise la reproductibilité d'une expérience ou d'une mesure. Ainsi, la notion de probabilité est intimement liée à celle de processus aléatoire qui s'est introduite notamment en théorie des jeux.

Un processus aléatoire est une suite infinie discrète ou continue de variables aléatoires statistiquement indépendantes ou corrélées [2, 3].

Dans le cas discret, un processus aléatoire est une suite infinie de variables aléatoires

$$\{X_1, X_2, X_3, \dots, X_n, \dots\}. \quad (1.74)$$

L'espace des probabilités est ici l'espace de toutes les suites possibles de ces variables aléatoires.

Un jeu de pile ou face et un jeu de dés sont des exemples de processus aléatoires. Un jeu de pile ( $P = 0$ ) ou face ( $F = 1$ ) engendre une suite de symboles  $\{P, F\}$  ou de nombres  $\{0, 1\}$ :

$$\begin{array}{ccccccccccccccc} P & P & P & F & F & P & F & P & P & F & \dots \\ = & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & \dots \end{array} \quad (1.75)$$

Les variables aléatoires sont ici  $X_n = 0$  ou  $1$  qui apparaissent avec les probabilités  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . L'espace des probabilités est l'espace de toutes les suites de 0 et de 1. Cet espace est isomorphe

## 1.5. PROCESSUS ALÉATOIRES

35

à l'intervalle unité d'après le développement binaire

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{X_n}{2^n} = \frac{X_1}{2} + \frac{X_2}{4} + \frac{X_3}{8} + \dots \quad (1.76)$$

Il s'agit donc d'un espace  $\mathcal{M}$  infini non-dénombrable.

De même, dans un jeu de dé, les variables aléatoires sont  $X_n \in \{1, 2, \dots, 6\}$  dont les probabilités sont  $(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6})$  si le dé n'est pas pipé.

Dans les deux exemples précédents, les variables successives sont statistiquement indépendantes, de sorte que

$$P(X_1, X_2, \dots, X_n) = P(X_1) P(X_2) \dots P(X_n). \quad (1.77)$$

On parle alors de processus de Bernoulli.

On peut envisager la collection (1.1) de valeurs d'une variable aléatoire aussi comme un processus aléatoire de Bernoulli si les mesures successives se font au hasard, c'est-à-dire de manière statistiquement indépendantes. Dans ce cas, chaque valeur  $X^{(j)}$  est considérée comme une nouvelle variable aléatoire  $X_j$ ,  $X^{(j)} = X_j$  et toutes ces variables aléatoires sont statistiquement indépendantes et sont distribuées identiquement.

Un tel processus aléatoire est en fait un modèle pour un processus de mesure d'une variable aléatoire.

De manière générale, les variables aléatoires  $\{X_n\}$  ne sont pas statistiquement indépendantes car il peut exister des corrélations statistiques entre les variables de la suite. Un exemple est une chaîne de spins en interaction à une certaine température. Ces spins peuvent pointer vers le haut ou vers le bas:

$$\dots \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \dots \quad (1.78)$$

La configuration instantanée de la chaîne est une suite bi-infinie de variables  $X_n = -1$  si le spin pointe vers le bas  $\downarrow$  ou  $X_n = +1$  si le spin pointe vers le haut  $\uparrow$ . En principe, toutes les suites bi-infinies sont possibles, mais certaines apparaissent avec des probabilités plus importantes que les autres. En effet, les interactions entre proches voisins peuvent favoriser les configurations avec 2 spins proches voisins qui sont parallèles ou antiparallèles selon le type d'interaction ferromagnétique ou antiferromagnétique. En général, des corrélations statistiques peuvent donc exister entre les variables aléatoires  $\{X_n\}$  et les probabilités ne se factorisent plus

$$P(X_1, X_2, \dots, X_n) \neq P(X_1) P(X_2) \dots P(X_n). \quad (1.79)$$

On peut néanmoins supposer que chacune des variables  $X_n$  se comporte de la même façon que ses voisines et que le processus est invariant sous l'effet de translations le long de la suite.

Des processus aléatoires tels que

$$P(X_1, X_2, \dots, X_m) = P(X_{n+1}, X_{n+2}, \dots, X_{n+m}) \quad \forall n \in \mathbb{N} \text{ ou } \mathbb{Z} \quad (1.80)$$

sont appelés des processus aléatoires **stationnaires**. (Dans d'autres contextes, les processus stationnaires sont aussi appelés des processus ergodiques). Dans un processus stationnaire, chacune des variables aléatoires  $X_n$  possède les mêmes propriétés que les autres, même si elles sont statistiquement corrélées. En particulier, elles ont les mêmes moyennes, variances et moments d'ordres supérieurs:

$$\langle X_1 \rangle = \langle X_2 \rangle = \dots = \langle X_n \rangle \dots \equiv \langle X \rangle \quad (1.81)$$

$$\langle X_1^2 \rangle = \langle X_2^2 \rangle = \dots = \langle X_n^2 \rangle \dots \equiv \langle X^2 \rangle \quad (1.82)$$

et elles ont les mêmes corrélations avec leurs voisines:

$$\langle X_1 X_2 \rangle = \langle X_n X_{n+1} \rangle \quad (1.83)$$

$$\langle X_1 X_3 \rangle = \langle X_n X_{n+2} \rangle \quad (1.84)$$

⋮

## 1.6 Loi des grands nombres

Pour caractériser un processus aléatoire stationnaire, on peut considérer la somme de ses  $n$  premières variables aléatoires

$$S_n = X_1 + X_2 + \dots + X_n. \quad (1.85)$$

La moyenne de ces variables devrait donc être donnée par

$$\langle X \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{S_n}{n} \quad (1.86)$$

si cette limite converge pour la plupart des réalisations du processus. Dans cette limite, on peut s'attendre à ce que la différence

$$\frac{S_n}{n} - \langle X \rangle \quad (1.87)$$

soit d'autant plus petite que  $n$  est grand, ce qui est l'énoncé de la

**Loi faible des grands nombres** [2]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left\{ \left| \frac{S_n}{n} - \langle X \rangle \right| > \epsilon \right\} = 0 \quad (1.88)$$

## 1.6. LOI DES GRANDS NOMBRES

37

L'origine de cette loi des grands nombres peut se comprendre en considérant la fonction caractéristique de la variable aléatoire  $\frac{S_n}{n}$ :

$$\langle e^{i\xi \frac{S_n}{n}} \rangle = e^{i\frac{\xi}{n} \langle S_n \rangle - \frac{\xi^2}{2n^2} (\langle S_n^2 \rangle - \langle S_n \rangle^2) + \dots} \quad (1.89)$$

Comme le processus est stationnaire, nous avons que

$$\langle S_n \rangle = n \langle X \rangle \quad (1.90)$$

croît linéairement avec  $n$  si  $\langle X \rangle \neq 0$ , tandis que les cumulants de  $S_n$  ont typiquement des croissances qui sont strictement moins rapides que leur degré

$$\kappa_l(S_n) = o(n^l) \quad \text{c'est-à-dire} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\kappa_l(S_n)}{n^l} = 0 \quad \text{pour } l \geq 2. \quad (1.91)$$

C'est le cas notamment si les variables sont indépendantes et identiquement distribuées. Dans ce cas, la fonction caractéristique est donnée par

$$\langle e^{i\xi \frac{S_n}{n}} \rangle = \prod_{j=1}^n \langle e^{i\xi \frac{X_j}{n}} \rangle = \langle e^{i\xi \frac{X}{n}} \rangle^n = e^{i\xi \langle X \rangle - \frac{\xi^2}{2n} (\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2) + \dots} \quad (1.92)$$

et l'on trouve dans la limite  $n \rightarrow \infty$  que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle e^{i\xi \frac{S_n}{n}} \rangle = e^{i\xi \langle X \rangle}. \quad (1.93)$$

Ceci montre que  $\frac{S_n}{n}$  devient une variable centrée sur  $\langle X \rangle$  et que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left\langle \delta \left( x - \frac{S_n}{n} \right) \right\rangle = \delta(x - \langle X \rangle). \quad (1.94)$$

Ce résultat permet d'affirmer que la probabilité d'un écart supérieur à  $\epsilon$  entre  $\frac{S_n}{n}$  et la valeur  $\langle X \rangle$  s'annule dans la limite  $n \rightarrow \infty$ .

La démonstration de la loi faible des grands nombres se base sur l'inégalité de Tchebycheff [2]

$$P \left\{ \left| \frac{S_n}{n} - \langle X \rangle \right| > \epsilon \right\} \leq \frac{1}{\epsilon^2} \left\langle \left( \frac{S_n}{n} - \langle X \rangle \right)^2 \right\rangle. \quad (1.95)$$

Cette inégalité se démontre comme suit en posant  $X = \frac{S_n}{n}$ :

$$\begin{aligned}
\sigma_X^2 &= \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\langle X \rangle - \epsilon} p(x) (x - \langle X \rangle)^2 dx + \int_{\langle X \rangle - \epsilon}^{\langle X \rangle + \epsilon} p(x) (x - \langle X \rangle)^2 dx + \int_{\langle X \rangle + \epsilon}^{\infty} p(x) (x - \langle X \rangle)^2 dx \\
&\geq \int_{-\infty}^{\langle X \rangle - \epsilon} p(x) \underbrace{(x - \langle X \rangle)^2}_{\geq \epsilon^2} dx + \int_{\langle X \rangle + \epsilon}^{\infty} p(x) \underbrace{(x - \langle X \rangle)^2}_{\geq \epsilon^2} dx \\
&\geq \epsilon^2 \left[ \int_{-\infty}^{\langle X \rangle - \epsilon} p(x) dx + \int_{\langle X \rangle + \epsilon}^{\infty} p(x) dx \right] \\
&= \epsilon^2 P\{|X - \langle X \rangle| > \epsilon\}.
\end{aligned} \tag{1.96}$$

En général, le second cumulant de  $S_n$  qui est sa variance croît moins vite que  $n^2$ :

$$\kappa_2 = \langle (S_n - n\langle X \rangle)^2 \rangle = o(n^2) \tag{1.97}$$

Par exemple, si les variables sont statistiquement indépendantes, on a que  $\kappa_2 = \sigma_X^2 n = O(n)$  avec  $\sigma_X^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$ . La propriété (1.97) suffit pour déduire la loi faible des grands nombres car

$$P \left\{ \left| \frac{S_n}{n} - \langle X \rangle \right| > \epsilon \right\} \leq \frac{o(n^2)}{\epsilon^2 n^2} \rightarrow_{n \rightarrow \infty} 0. \tag{1.98}$$

C. Q. F. D.

## 1.7 Théorème de la limite centrale

Cependant, la loi des grands nombres ne permet pas de caractériser la nature des fluctuations autour de la moyenne lorsque  $n$  augmente. Ces fluctuations obéissent souvent au

**Théorème de la limite centrale:**

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P \left\{ \frac{S_n - n\langle X \rangle}{\sigma \sqrt{n}} < u \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-\frac{y^2}{2}} dy \tag{1.99}$$

si la constante

$$\sigma^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \langle (S_n - n\langle X \rangle)^2 \rangle \tag{1.100}$$

existe [3].

Cette constante existe si la fonction de corrélation

$$C(k) = \langle (X_m - \langle X \rangle)(X_{m+k} - \langle X \rangle) \rangle \tag{1.101}$$

## 1.7. THÉORÈME DE LA LIMITÉ CENTRALE

39

décroît plus vite que  $\frac{1}{k}$  ce qui est une condition relativement faible. La variance de  $S_n - n\langle X \rangle$  peut s'écrire en termes de la fonction de corrélation comme

$$\begin{aligned} \langle (S_n - n\langle X \rangle)^2 \rangle &= \sum_{k,l=1}^n C(k-l) \\ &= \sum_{k=-n+1}^{n-1} (n-|k|)C(k) \\ &= n \sum_{k=-n+1}^{n-1} C(k) - \sum_{k=-n+1}^{n-1} |k| C(k). \end{aligned} \quad (1.102)$$

Par conséquent

$$\boxed{\sigma^2 = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} C(k)} \quad (1.103)$$

si

$$|C(k)| \leq \frac{A}{|k|^{1+\epsilon}} \quad \text{pour } k \neq 0 \quad \text{avec } \epsilon > 0. \quad (1.104)$$

En effet

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} \sum_{k=-n+1}^{n-1} |k| C(k) &\leq \frac{2A}{n} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{1}{k^\epsilon} \\ &\leq \frac{2A}{n} \frac{(n-1)^{1-\epsilon}}{1-\epsilon} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0 \end{aligned} \quad (1.105)$$

Le théorème de la limite centrale se démontre en considérant la fonction caractéristique de  $S_n$

$$\begin{aligned} \langle e^{i\xi S_n} \rangle &= e^{i\xi \langle S_n \rangle - \frac{\xi^2}{2} \langle (S_n - \langle S_n \rangle)^2 \rangle + O(\xi^3)} \\ &\approx e^{in\xi \langle X \rangle - \frac{n}{2}\xi^2 \sigma^2} \end{aligned} \quad (1.106)$$

qui, dans la limite  $n \rightarrow \infty$ , devient la fonction caractéristique d'une gaussienne de moyenne  $n\langle X \rangle$  et d'écart-type  $\sigma\sqrt{n}$ .

Il est à noter que la gaussienne n'est plus la distribution limite pour  $S_n$  si la constante  $\sigma^2$  n'existe pas. Dans ce cas, il existe d'autres distributions qui forment la famille des distributions stables de Lévy de paramètre  $0 < \alpha \leq 2$  [3]. Deux variables aléatoires indépendantes  $X_1$  et  $X_2$  obéissent à une distribution stable de Lévy de paramètre  $\alpha$  si

$$\frac{s_1^{1/\alpha} X_1 + s_2^{1/\alpha} X_2}{(s_1 + s_2)^{1/\alpha}} \quad (1.107)$$

obéit à la même distribution. La gaussienne est la distribution stable de paramètre  $\alpha = 2$ . La distribution de Cauchy

$$p(x) = \frac{c}{\pi[(x - x_0)^2 + c^2]} \quad (1.108)$$

est une distribution stable de paramètre  $\alpha = 1$ . La distribution

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}x^3} e^{-\frac{1}{2x}} \quad (1.109)$$

(définie pour  $x > 0$ ) est stable de paramètre  $\alpha = 1/2$ . La distribution de Holtsmark pour une composante de la force gravitationnelle dans un champ aléatoire d'étoiles est une distribution stable de paramètre  $\alpha = 3/2$  telle que  $p(x) \sim |x|^{-5/2}$  si  $|x| \rightarrow \infty$  [3].

Au-delà des distributions stables, on trouve la classe des distributions infiniment divisibles qui sont des distributions telles que, pour chaque entier  $n$ , il existe une distribution  $P_n$  qui permet de représenter la distribution comme une somme de  $n$  variables aléatoires indépendantes équidistribuées selon  $P_n$  [3]. Autrement dit, une distribution de fonction caractéristique  $\psi(\xi)$  est infiniment divisible si, pour chaque entier  $n$ , il existe une fonction caractéristique  $\psi_n$  telle que

$$\psi_n^n = \psi. \quad (1.110)$$

On note que la fonction caractéristique  $\psi_n$  est celle de la distribution  $P_n$ . Des exemples de distributions infiniment divisibles sont la distribution gaussienne, les distributions stables de Lévy, ainsi que la distribution de Poisson définie sur les entiers  $\mathbb{N}$  auxquels elle donne les probabilités

$$P(n) = e^{-\mu} \frac{\mu^n}{n!} \quad \text{pour} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.111)$$

## 1.8 Les grandes déviations

Si la loi des grands nombres se contente de caractériser seulement la moyenne de la variable  $S_n = X_1 + X_2 + \dots + X_n$  déjà le théorème de la limite centrale caractérise les fluctuations autour de la moyenne. Cependant, il y a moyen de caractériser aussi les grandes fluctuations (ou déviations) loin de la moyenne grâce à deux fonctions qui sont reliées entre elles par une transformée de Legendre [6]. Il s'agit d'abord de la fonction génératrice des cumulants de  $S_n$

$$J(\beta) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \langle e^{\beta S_n} \rangle \quad (1.112)$$

et de la fonction de grande déviation

$$I(\alpha) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} -\frac{1}{n} \ln P \left\{ \frac{S_n}{n} \in (\alpha, \alpha + d\alpha) \right\} \quad (1.113)$$

## 1.8. LES GRANDES DÉVIATIONS

41

La fonction de grande déviation caractérise la décroissance exponentielle de la probabilité que la moyenne des  $n$  premières réalisations de la variable aléatoire soit proche de la valeur  $\alpha$  lorsque  $n \rightarrow \infty$ :

$$P \left\{ \frac{S_n}{n} \in (\alpha, \alpha + d\alpha) \right\} \simeq C(n, \alpha) e^{-nI(\alpha)} d\alpha \quad (1.114)$$

où  $C(n, \alpha)$  est une fonction qui varie plus lentement qu'une exponentielle de  $n$ , c'est-à-dire telle que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln C(n, \alpha) = 0. \quad (1.115)$$

Par ailleurs, la fonction génératrice caractérise le comportement exponentiel de

$$\langle e^{\beta S_n} \rangle \sim e^{nJ(\beta)}. \quad (1.116)$$

Cette moyenne peut se calculer grâce à la fonction de grande déviation car

$$\langle e^{\beta S_n} \rangle \simeq \int C(n, \alpha) e^{-nI(\alpha)} e^{n\alpha\beta} d\alpha. \quad (1.117)$$

Dans la limite  $n \rightarrow \infty$ , cette intégrale peut s'effectuer par la méthode de Laplace qui consiste à développer la fonction dans l'argument de l'exponentielle autour de son extrémum tel que

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} [\alpha\beta - I(\alpha)] = 0 \quad (1.118)$$

ou encore

$$\beta = \frac{\partial I}{\partial \alpha}(\alpha). \quad (1.119)$$

Par le théorème des fonctions implicites, la racine de l'éq. (1.119) fournit une valeur de  $\alpha = \alpha_\beta$  et on trouve que

$$\langle e^{\beta S_n} \rangle \sim e^{n[\alpha_\beta\beta - I(\alpha_\beta)]} \quad (1.120)$$

ce qui permet d'identifier la fonction génératrice comme

$$J(\beta) = \alpha_\beta\beta - I(\alpha_\beta) \quad (1.121)$$

Les deux fonctions sont donc reliées par une transformée de Legendre. Réciproquement

$$I(\alpha) = \alpha\beta_\alpha - J(\beta_\alpha) \quad (1.122)$$

avec la solution  $\beta_\alpha$  de l'équation implicite

$$\alpha = \frac{\partial J}{\partial \beta}(\beta). \quad (1.123)$$

Le lien entre la fonction génératrice et le théorème de la limite centrale peut être établi en développant la fonction  $J(\beta)$  en série de Taylor. Cette fonction s'annule en  $\beta = 0$  car  $\lim_{\beta \rightarrow 0} \langle e^{\beta S_n} \rangle = \langle 1 \rangle = 1$  de sorte que

$$J(\beta) = c_1 \beta + \frac{c_2}{2} \beta^2 + \frac{c_3}{3!} \beta^3 + \dots \quad (1.124)$$

si  $c_1, c_2, c_3, \dots$  existent. La fonction caractéristique de  $S_n$  s'obtient par la substitution  $\beta = i\xi$  selon

$$\langle e^{i\xi S_n} \rangle \sim e^{nJ(i\xi)} = e^{i\xi c_1 n - \frac{\xi^2}{2} c_2 n - i \frac{\xi^3}{6} c_3 n \dots} \quad (1.125)$$

ce qui démontre que la moyenne du processus aléatoire est donnée par

$$\langle X \rangle = \frac{\partial J}{\partial \beta}(0) = c_1 \quad (1.126)$$

et la variance par

$$\sigma^2 = \frac{\partial^2 J}{\partial \beta^2}(0) = c_2 \geq 0 \quad (1.127)$$

si ces dérivées existent.

La fonction génératrice globale caractérise donc les fluctuations plus loin que dans le voisinage immédiat de la valeur moyenne. Il faut pour cela considérer la fonction au-delà des deux premiers termes de son développement de Taylor. On peut montrer que la moyenne et la variance sont aussi données en termes de la fonction de grande déviation  $I(\alpha)$ . En effet

$$\langle X \rangle = \frac{\partial J}{\partial \beta}(0) = \left[ \alpha_\beta + \beta \frac{\partial \alpha_\beta}{\partial \beta} - \frac{\partial I}{\partial \alpha}(\alpha_\beta) \frac{\partial \alpha_\beta}{\partial \beta} \right]_{\beta=0} = \alpha_0. \quad (1.128)$$

Or  $\frac{\partial I}{\partial \alpha}(\alpha_0) = 0$  d'après l'éq. (1.119) en  $\beta = 0$ . La moyenne est donc donnée par la valeur de  $\alpha$  où la fonction de grande déviation est extrémale:

$$\langle X \rangle = \alpha_0 \quad \text{avec} \quad \frac{\partial I}{\partial \alpha}(\alpha_0) = 0. \quad (1.129)$$

De même, la variance est donnée par

$$\sigma^2 = \frac{\partial^2 J}{\partial \beta^2}(0) = \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \right]_{\beta=0}. \quad (1.130)$$

Comme

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \beta} = \left( \frac{\partial \beta}{\partial \alpha} \right)^{-1} = \left( \frac{\partial^2 I}{\partial \alpha^2} \right)^{-1} \quad (1.131)$$

on trouve que

$$\sigma^2 = \frac{1}{\frac{\partial^2 I}{\partial \alpha^2}(\alpha_0)} \geq 0. \quad (1.132)$$

L'extrémum (1.129) de la fonction de grande déviation est donc un minimum correspondant à un maximum de la distribution (1.114).

## 1.9 Générateurs pseudo-aléatoires

Pour simuler un processus aléatoire, on utilise un générateur pseudo-aléatoire qui engendre une suite de nombres aléatoires uniformément distribuées sur  $[0,1]$  et statistiquement indépendants.

La méthode de choix est la méthode de la congruence linéaire qui est basée sur l'itération suivante d'entiers  $N_j$

$$N_{j+1} = AN_j + B \quad \text{modulo } C \quad (1.133)$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont trois entiers choisis de telle sorte que la période du système soit aussi grande que possible [7]. Dans ce sens, le suite engendrée est seulement pseudo-aléatoire. La variable uniformément distribuée sur  $[0, 1]$  est alors donnée par

$$0 \leq X_j \equiv \frac{N_j}{C} \leq 1. \quad (1.134)$$

De tels générateurs pseudo-aléatoires sont utilisés dans les méthodes de Monte Carlo.

## 1.10 Méthodes de Monte Carlo

Le but de ces méthodes est de calculer des intégrales compliquées par des sommes établies en utilisant des variables aléatoires engendrées sur ordinateurs.

Un exemple simple consiste à calculer l'aire d'un domaine  $D$  délimité par une courbe fermée sur le plan  $(x, y)$ . Le domaine est inclus dans un carré  $[a, a + L] \times [b, b + L]$ . Un générateur pseudo-aléatoire engendre une suite  $\{X_j\}_{j=1}^{\infty}$  de variables uniformément distribuées sur  $[0, 1]$ . Cette suite permet d'obtenir une suite de points  $(x_n, y_n)$  uniformément distribués sur le carré en prenant:

$$x_n = a + L X_{2n-1} \quad \text{et} \quad y_n = b + L X_{2n} \quad (1.135)$$

Si  $I_D(x, y)$  dénote la fonction indicatrice du domaine  $D$ , l'aire de ce domaine sera donnée par

$$\text{Aire} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{L^2}{N} \sum_{n=1}^N I_D(x_n, y_n) \quad (1.136)$$

Le calcul de l'aire est d'autant plus précis que le nombre  $N$  de points utilisés est grand. On remarquera que l'aire est égale à l'intégrale double

$$\text{Aire} = \int_D dx dy \quad (1.137)$$

Plus généralement, des intégrales multiples peuvent être calculées par cette méthode comme

$$\int_D f(x, y) dx dy = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{L^2}{N} \sum_{n=1}^N f(x_n, y_n) I_D(x_n, y_n) \quad (1.138)$$

en évaluant la fonction  $f(x, y)$  seulement pour les points qui tombent dans le domaine  $D$ .

Par ailleurs, il est possible d'engendrer une variable aléatoire  $x_n$  de fonction cumulative (1.12) à partir d'une variable aléatoire uniformément distribuée  $X_n$  selon

$$x_n = C^{-1}(X_n) \quad (1.139)$$

pour autant que l'inverse de la fonction cumulative soit connue analytiquement. C'est le cas pour une variable aléatoire de distribution exponentielle (1.19) qui sera engendrée d'après

$$x_n = -\frac{1}{\lambda} \ln X_n \quad (1.140)$$

où l'on a utilisé le fait que  $X_n$  et  $1 - X_n$  ont toutes les deux la même distribution uniforme sur  $[0, 1]$ . De façon similaire, une suite de variables aléatoires  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  de la distribution gaussienne (1.18) est engendrée par paires avec les variables aléatoires indépendantes:

$$x_{2n-1} = a + \sigma \sqrt{-2 \ln X_{2n-1}} \cos 2\pi X_{2n} \quad (1.141)$$

$$x_{2n} = a + \sigma \sqrt{-2 \ln X_{2n-1}} \sin 2\pi X_{2n} \quad (1.142)$$

à partir de la suite  $\{X_j\}_{j=1}^{\infty}$  de variables uniformément distribuées. Ces algorithmes ouvrent le champ des possibilités. Par exemple, les variables aléatoires  $\{x_n\}_{n=1}^{\infty}$  gaussiennes peuvent servir à calculer la moyenne d'une fonction  $f(x)$  compliquée pour une telle distribution:

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} f(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(x_j) \quad (1.143)$$

Par extension, les méthodes de Monte Carlo permettent d'effectuer des simulations de grands systèmes de particules à l'équilibre ou de processus aléatoires.

## Références

- [1] A. N. Kolmogorov, *Foundations of the Theory of Probability*, 2nd English edition (Chelsea Publishing Company, New York, 1956).
- [2] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications, vol. I*, 3rd edition (Wiley, New York, 1968).
- [3] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications, vol. II*, 2nd edition (Wiley, New York, 1971).
- [4] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1982).
- [5] G. A. Edgar, Editor, *Classics on Fractals* (Addison-Wesley Publishing Company, Reading MA, 1993).
- [6] H. Touchette, *The large deviation approach to statistical mechanics*, Physics Reports **478** (2009) 1.
- [7] D. E. Knuth, *The Art of Computer Programming, Volume 2: Seminumerical Algorithms*, 3rd edition (Addison-Wesley Publishing Company, Reading MA, 1997).



## Chapitre 2

# DESCRIPTION STATISTIQUE EN MECANIQUE CLASSIQUE

Le but de ce chapitre est de montrer comment la description statistique s'introduit dans le cadre de la mécanique classique. La mécanique classique règle le mouvement des atomes et des molécules dans la matière si la longueur d'onde de de Broglie est plus courte que la distance entre les particules. Dans ce cas, la mécanique quantique se réduit à la mécanique classique. Les équations de Newton déterminent alors les trajectoires des particules en fonction de leurs conditions initiales et, par conséquent, l'évolution temporelle du système considéré. Une description en termes d'ensembles statistiques s'introduit dans ce cadre comme nous l'expliquons ci-dessous.

## 2.1 Mécanique classique

### 2.1.1 Les observables et leur évolution temporelle

En mécanique classique, l'état d'un système est décrit par la connaissance des positions et des impulsions de toutes les particules composant le système:

$$\Gamma = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) \in \mathcal{M} \quad (2.1)$$

Ces positions et impulsions forment ce que l'on appelle l'espace des phases  $\mathcal{M}$ . Comme en mécanique quantique, les équations du mouvement des particules se déduisent d'un hamiltonien qui donne l'énergie du système en fonction des positions et des impulsions des particules:

$$H = H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) \quad (2.2)$$

L'évolution temporelle du système est alors donnée par les équations d'Hamilton:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j} \\ \frac{d\mathbf{p}_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j} \end{cases} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (2.3)$$

D'après le théorème de Cauchy, la solution  $\Gamma_t$  de ces équations est unique une fois que l'on s'est donné les conditions initiales  $\Gamma_{t_0}$ . Cette fonction du temps est appelée la trajectoire du système. Si le hamiltonien est indépendant du temps, l'évolution temporelle est donnée par un flot qui est un groupe de Lie à un paramètre

$$\Gamma_t = \Phi^{t-t_0}(\Gamma_{t_0}) \quad (2.4)$$

défini dans l'espace des phases.

D'après le théorème de Liouville, l'évolution temporelle préserve les volumes dans l'espace des phases car la divergence est nulle pour le champ de vecteurs des équations de Hamilton:

$$\text{div } \dot{\Gamma} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial \dot{\mathbf{r}}_j}{\partial \mathbf{r}_j} + \frac{\partial \dot{\mathbf{p}}_j}{\partial \mathbf{p}_j} \right) = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{r}_j \partial \mathbf{p}_j} - \frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{p}_j \partial \mathbf{r}_j} \right) = 0 \quad (2.5)$$

Une grandeur observable

$$A = A(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N, t) \quad (2.6)$$

évoluera au cours du temps selon l'équation

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t} \quad (2.7)$$

où l'on a introduit le crochet de Poisson

$$\{A, B\} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}_j} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{r}_j} \right) \quad (2.8)$$

### 2.1.2 Symétries continues et lois de conservation

En mécanique statistique, les lois de conservation jouent un rôle fondamental car l'évolution temporelle les préservent quelque soit le niveau de description. On peut donc concevoir qu'à l'échelle macroscopique, les lois de conservation déterminent les évolutions lentes observées en hydrodynamique notamment.

Par ailleurs, les lois de conservations sont intimement liées à l'invariance du système et de son évolution temporelle sous des groupes continus de transformation (groupes de Lie) :

## 2.1. MÉCANIQUE CLASSIQUE

49

L'invariance sous des **translations temporelles**  $t \rightarrow t + T$  implique la conservation de l'énergie car  $\frac{d}{dt}\langle H \rangle = 0$  si  $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$  puisque  $\{H, H\} = 0$ . Le système possède donc cette symétrie si le hamiltonien est indépendant du temps.

L'invariance sous des **translations spatiales**  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$  implique la conservation de l'impulsion totale

$$\mathbf{P}_{\text{tot}} = \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \quad \text{et} \quad \{\mathbf{P}_{\text{tot}}, H\} = 0 \quad (2.9)$$

L'invariance sous des **rotations tridimensionnelles** implique la conservation du moment cinétique total.

De plus, s'il existe plusieurs espèces de particules, le nombre de particules de chaque espèce est conservé séparément.

## 2.1.3 Hamiltonien

Un système non-relativiste de particules sans spin a pour hamiltonien typique

$$\begin{aligned} H = & \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \sum_{j=1}^N u^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_j) \\ & + \sum_{1 \leq j < k \leq N} u^{(2)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \\ & + \sum_{1 \leq j < k < l \leq N} u^{(3)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Le premier terme est l'énergie cinétique. Le deuxième terme est l'énergie potentielle des forces extérieures. C'est au travers de ce terme que l'on peut imposer aux particules de rester confinées dans une boîte. Dans ce cas,  $u^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  est essentiellement un puits carré infini selon la forme du récipient contenant les particules. Les termes en  $u^{(2)}$  représentent les énergies potentielles d'interactions binaires, ceux en  $u^{(3)}$  celles d'interactions ternaires, etc...

Le système est invariant sous des translations spatiales et l'impulsion totale est conservée si les potentiels d'interaction ne dépendent que des positions relatives entre les particules:

$$\left\{ \begin{array}{l} u^{(\text{ext})} \text{ est constant} \\ u^{(2)} = u^{(2)}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \\ u^{(3)} = u^{(3)}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) \\ \vdots \end{array} \right. \quad (2.11)$$

Le système est invariant sous des rotations et le moment cinétique orbital  $\mathbf{L}_{\text{tot}} = \sum_{j=1}^N \mathbf{L}_j$  est conservé si, de plus, les interactions sont isotropes:

$$\left\{ \begin{array}{l} u^{(2)} = u^{(2)}(r_{jk}) \\ u^{(3)} = u^{(3)}(r_{jk}, r_{kl}, r_{lj}) \\ \vdots \end{array} \right. \quad (2.12)$$

avec  $r_{jk} = \|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k\|$ . En effet, une configuration d'un sous-système de deux particules est entièrement fixée par la distance entre les particules. La configuration d'un sous-système de trois particules par les trois distances entre les trois particules, etc... Ces distances  $r_{jk}$  sont invariantes sous des rotations.

Les interactions binaires ou ternaires sont définies au niveau microscopique où les symétries continues de translation et de rotation sont supposées tenir car les particules se déplacent dans le vide qui est uniforme et isotrope. Cependant, pour étudier les propriétés d'un système macroscopique dans des conditions de température et de pression fixées, il est nécessaire de placer les particules dans un récipient solide si l'on ne dispose que d'une quantité finie de particules. Comme on s'intéresse aux propriétés au sein même de la matière, la forme et la masse du récipient sont sans importance pour autant qu'il soit suffisamment grand pour que la proximité des parois n'influence pas les propriétés intensives mesurées au cœur de la matière. A cet égard, les interactions entre les particules ne peuvent pas être de longue portée.

Quelque grand que soit le récipient, sa présence est indispensable pour la plupart des conditions expérimentales rencontrées au laboratoire. Dans la description hamiltonienne, il est pris en compte par un potentiel extérieur  $u^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  qui n'est pas uniforme ou isotrope comme le vide et qui brise donc les symétries continues des interactions entre les particules. Par conséquent, le système n'est pas symétrique sous des translations spatiales. Si le récipient est sphérique, le potentiel de confinement  $u^{(\text{ext})} = u^{(\text{ext})}(\|\mathbf{r}\|)$  est symétrique sous l'effet de rotations autour du centre de la sphère et le moment cinétique orbital par rapport à ce centre est conservé. Si les particules sont confinées dans un récipient parallélépipédique, le potentiel extérieur  $u^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  ne possède pas les symétries translationnelle et rotationnelle, de sorte que seule l'énergie est conservée dans la majorité des systèmes étudiés en mécanique statistique.

#### 2.1.4 Invariance sous renversement du temps

L'interaction électromagnétique est invariante sous renversement du temps, de sorte que tous les hamiltoniens des systèmes de basse énergie qui nous entourent possèdent cette symétrie.

## 2.2. MOTIVATIONS POUR UNE DESCRIPTION STATISTIQUE

51

En mécanique classique, le renversement du temps est donné par la transformation

$$\Theta(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, -\mathbf{p}_1, \dots, -\mathbf{p}_N) \quad (2.13)$$

qui est une involution  $\Theta \circ \Theta = \Theta^2 = I$ .

L'évolution temporelle est invariante sous renversement du temps si

$$H[\Theta(\Gamma)] = H(\Gamma) \quad (2.14)$$

en l'absence de champ magnétique extérieur, ce qui est satisfait pour le hamiltonien (2.10) car il est quadratique en les impulsions. L'invariance du flot sous le renversement du temps s'exprime par

$$\Phi^t = \Theta \circ \Phi^{-t} \circ \Theta \quad (2.15)$$

La figure 2.1 montre l'action du renversement du temps sur une trajectoire.

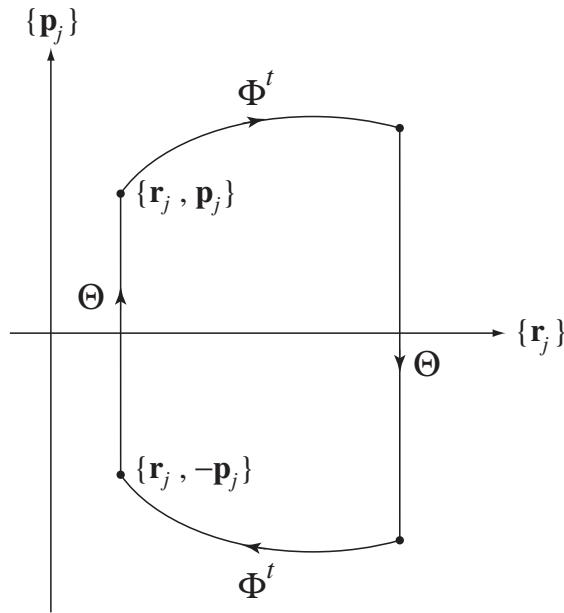


Figure 2.1: Action du renversement du temps sur une trajectoire  $\Gamma_t = \Phi^t(\Gamma)$  avec  $\Gamma = \{\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j\}$ .

## 2.2 Motivations pour une description statistique

En mécanique statistique, on ne considère pas un système individuel mais une collection ou ensemble statistique contenant une infinité de copies du système. Une distribution de proba-

bilité est associée à cet ensemble statistique. Il existe plusieurs motivations fondamentales pour introduire une telle description statistique.

Les équations de Newton de la mécanique classique déterminent chaque trajectoire en termes des conditions initiales d'après le théorème de Cauchy. Ces conditions initiales peuvent être prises de façon arbitraire dans l'espace des phases qui forme un continuum de nombres réels. Typiquement, elles sont préparées par un appareil extérieur au système considéré. Par exemple, un javelot que l'on lance suit une trajectoire parabolique décrite par l'équation de Newton du javelot dans le champ de gravité terrestre, mais sa condition initiale est déterminée par la femme ou l'homme qui le lance. Cet être humain ne rentre pas dans la description fournie par l'équation de Newton pour le javelot. On doit s'attendre à des conditions initiales différentes d'un lancer à l'autre. L'utilisation d'une machine pour lancer le javelot changerait la distribution des conditions initiales mais des imprécisions subsisteraient à cause des vibrations inhérentes aux machines. Il est donc impossible de contrôler parfaitement les conditions initiales d'un système de sorte qu'aucune expérience n'est parfaitement reproductible. Il est ainsi nécessaire d'introduire une distribution de probabilité des conditions initiales du système à  $N$  particules

$$p_0(\Gamma) = p_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) \quad (2.16)$$

Cette densité de probabilité décrit la distribution des conditions initiales réalisées en répétant un grand nombre de fois le lancer des particules. Dans une expérience sur des gaz ou des liquides, le lancer correspond à la préparation du fluide dans un récipient avant son écoulement vers un autre récipient suite à l'ouverture d'une vanne par exemple. Toutes les grandeurs observables du système vont fluctuer d'une préparation à l'autre et il est en principe nécessaire de répéter la même expérience un grand nombre de fois pour la mesure de toute grandeur observable. Le fait de répéter plusieurs fois la même expérience avec le même système revient à considérer un ensemble statistique de copies du système. Ces différentes copies correspondent alors au même système observé à des temps séparés d'un intervalle de temps  $\Delta t$  macroscopique entre les répétitions de l'expérience. Jamais la mesure d'une grandeur ne donne exactement la même valeur car les conditions de l'expérience, de l'observation ou de la mesure varient toujours d'une réalisation à la suivante, même si on tend à contrôler aussi bien que possible leur reproductibilité. De plus, les grandeurs prennent toujours leurs valeurs sur un continuum de nombres réels qui ne sont connus qu'avec une précision limitée. La densité de probabilité (2.16) caractérise donc la non-reproductibilité dans la réalisation de la condition initiale.

Au problème de la non-reproductibilité des conditions initiales vient s'ajouter le problème de la sensibilité aux conditions initiales qui peut amplifier les perturbations sur des temps extrêmement courts de l'ordre du temps intercollisionnel entre les particules d'un fluide. En

## 2.2. MOTIVATIONS POUR UNE DESCRIPTION STATISTIQUE

53

effet, toute instabilité dans le mouvement amplifie la moindre perturbation et de petites causes peuvent engendrer de grands effets limitant la portée de la stricte causalité à un horizon qui est fini dans le temps. Par exemple, les systèmes chaotiques sont des systèmes dont les trajectoires sont extrêmement sensibles à leurs conditions initiales [1]. Toute perturbation infinitésimale  $\delta\Gamma$  sur une condition initiale est amplifiée exponentiellement dans le temps. On caractérise la sensibilité aux conditions initiales par un exposant de Lyapounov

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \frac{\|\delta\Gamma_t\|}{\|\delta\Gamma_0\|} \quad (2.17)$$

Cette sensibilité aux conditions initiales empêche d'effectuer des prédictions sur l'évolution du système au-delà d'un certain temps. Si la condition initiale est connue avec une précision  $\epsilon_0 = \|\delta\Gamma_0\|$  et si l'on considère que la prédition est satisfaisante tant que l'erreur  $\|\delta\Gamma\|$  reste inférieure à  $\epsilon$ , alors la prédition n'est plus possible au-delà de l'horizon temporel donné par la condition

$$\underbrace{\|\delta\Gamma_0\|}_{=\epsilon_0} e^{\lambda t} = \|\delta\Gamma_t\| < \epsilon \quad (2.18)$$

c'est-à-dire que le temps disponible est limité par

$$t < t_{\text{horizon}} = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{\epsilon}{\epsilon_0}. \quad (2.19)$$

Cet horizon est de l'ordre de l'inverse de l'exposant de Lyapounov et il est appelé l'horizon de Lyapounov. Pour faire reculer cet horizon d'un facteur deux, il faut doubler le nombre de décimales connues sur la condition initiale! Au-delà de cet horizon, toute prédition est impossible et une description probabiliste devient indispensable. Or, les systèmes chaotiques sont très répandus dans la nature.

Une autre motivation fondamentale pour l'introduction d'ensembles statistiques provient du

**Théorème de récurrence de Poincaré:**

Pour une dynamique préservant les volumes dans l'espace des phases qui se déroule dans un domaine  $\mathcal{D}$  fini, tout voisinage  $\mathcal{U}$  d'un point quelconque du domaine  $\mathcal{D}$  contient un point  $\Gamma \in \mathcal{U}$  qui retourne dans le domaine  $\mathcal{U}$  après un certain temps.

Ce théorème est une conséquence directe du théorème de Liouville de préservation des volumes dans l'espace des phases et il s'applique à un système de particules en mouvement dans une boîte (voir fig. 2.2) [1]. Dans ce cas, le domaine fini de l'espace des phases est défini par l'ensemble des états d'énergie totale comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$ :  $\mathcal{D} = \{\Gamma : E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E\} \subset \mathcal{M}$ .

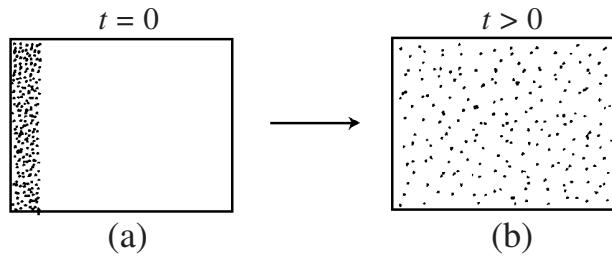


Figure 2.2: Illustration du théorème de récurrence de Poincaré: (a) condition initiale de non-équilibre en  $t = 0$  (b) configuration typique à un temps ultérieur  $t > 0$ . Des récurrences à une configuration proche de la condition initiale (a) peuvent se produire mais après un temps extrêmement long.

Le théorème de Poincaré détermine la manière de concevoir l'état d'équilibre thermodynamique. Il rend difficile sa conception au niveau des trajectoires individuelles à cause de leurs récurrences près de leur condition initiale. L'introduction des ensembles statistiques et de la probabilité associée permet de résoudre cette difficulté.

En effet, le temps de récurrence dans le voisinage de la condition initiale peut varier énormément d'une trajectoire à l'autre. Une évaluation de ce temps montre qu'il croît extrêmement rapidement avec le nombre de particules dans le système. Le temps de récurrence devient astronomique pour les grands systèmes. Typiquement, on observe que, sur un temps relativement court et qui correspond aux temps pouvant être observés en laboratoire, une condition initiale de non-équilibre évolue vers une configuration où les particules sont plus ou moins uniformément distribuées dans tout le volume (voir fig. 2.2). Cet état se comprend intuitivement comme étant l'état d'équilibre thermodynamique. Cependant, l'existence de récurrences interdit d'identifier l'état d'équilibre à toute trajectoire individuelle. Les récurrences impliquent l'existence de fluctuations affectant toute observation sur une trajectoire individuelle. Les propriétés d'équilibre sont en fait des propriétés statistiques qui doivent être étudiées en répétant l'observation un grand nombre de fois à partir de différentes conditions initiales voisines.

Par exemple, si l'on désire mesurer les effets des récurrences, on peut observer la grandeur donnée par la fonction indicatrice du petit voisinage  $\mathcal{U}$  et qui est définie comme  $I_{\mathcal{U}}(\Gamma) = 1$  si  $\Gamma \in \mathcal{U}$  et zéro sinon. La figure 2.3 montre l'évolution temporelle de cette fonction indicatrice pour plusieurs trajectoires de conditions initiales différentes uniformément distribuées dans le sous-ensemble  $\mathcal{U}$ . Pour un système typique, les temps de récurrence varient énormément d'une trajectoire à l'autre. Si l'on considère l'ensemble statistique de toutes les trajectoires

## 2.2. MOTIVATIONS POUR UNE DESCRIPTION STATISTIQUE

55

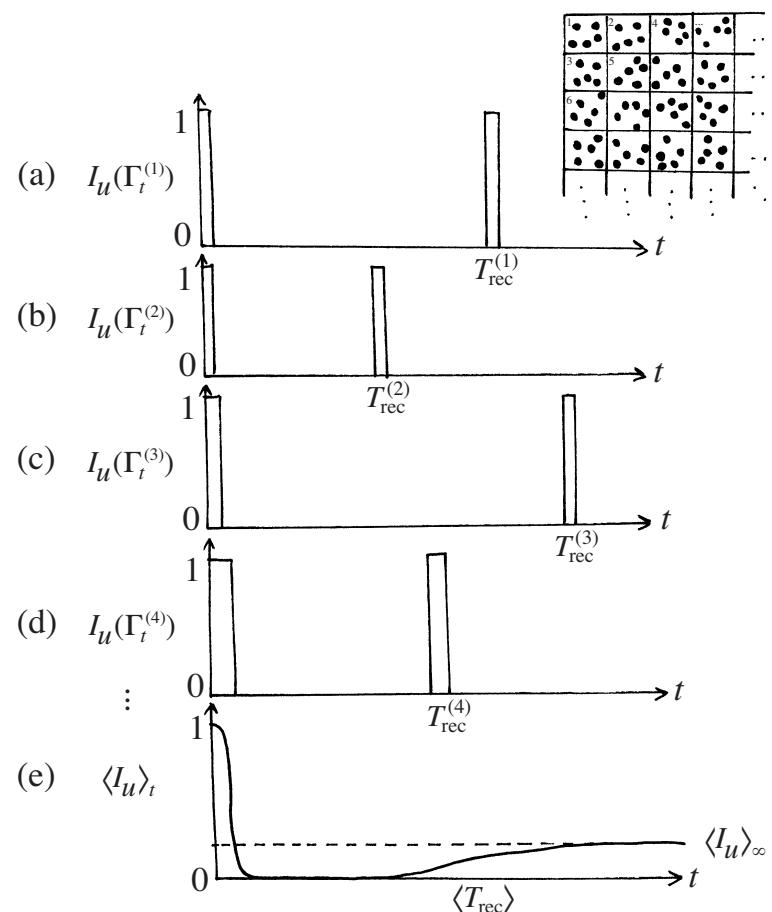


Figure 2.3: (a)-(d) Exemples d'évolution temporelle de la fonction indicatrice d'un sous-ensemble  $\mathcal{U}$  pour plusieurs systèmes dans un ensemble statistique. (e) Moyenne statistique de ces fonctions.

$\{\Gamma_t^{(1)}, \Gamma_t^{(2)}, \Gamma_t^{(3)}, \dots\}$  et que l'on effectue la moyenne des fonctions indicatrices  $I_{\mathcal{U}}(\Gamma_t^{(j)})$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_{\mathcal{U}}(\Gamma_t^{(j)}) = \langle I_{\mathcal{U}} \rangle_t \quad (2.20)$$

on obtient la fonction représentée sur la fig. 2.3(e). Aux temps courts, cette fonction prend une valeur proche de l'unité, puis elle tombe à zéro pendant un laps de temps très long de l'ordre du temps de récurrence de Poincaré. Ensuite, elle tend vers une valeur asymptotique  $\langle I_{\mathcal{U}} \rangle_\infty$  non nulle à cause de la répétition des récurrences à des temps très variables d'une trajectoire à l'autre. A moins que le temps de récurrence ne soit strictement le même pour toutes les trajectoires, la moyenne (2.20) ne remonte pas à sa valeur initiale égale à l'unité. Par conséquent, le théorème de Poincaré ne s'applique plus à l'ensemble statistique tout entier parce qu'il contient une infinité de copies du système de sorte que le temps de récurrence est repoussé à l'infini. On peut conclure que les récurrences n'apparaissent plus dans l'ensemble statistique composé d'un nombre infini de copies du système, ce qui permet de définir l'état d'équilibre thermodynamique en termes de la distribution de probabilité associée à un ensemble statistique.

En conclusion, si les équations du mouvement déterminent l'évolution temporelle issue des conditions initiales, elles ne permettent pas de fixer ou de connaître les conditions initiales dans le schéma contemporain de la physique. Dès lors, les conditions initiales sont libres de prendre n'importe quelles valeurs selon l'expérience particulière réalisée. C'est donc par les conditions initiales que l'aléatoire s'introduit dans la description des systèmes mécaniques, ce qui nécessite de la généraliser en une description probabiliste.

## 2.3 Équation de Liouville

Considérons l'évolution temporelle d'un ensemble statistique de copies du système. Chaque trajectoire obéit aux équations d'Hamilton (2.3). Soit un ensemble statistique de trajectoires

$$\{\Gamma_t^{(1)}, \Gamma_t^{(2)}, \Gamma_t^{(3)}, \dots\} \quad (2.21)$$

On introduit la densité de probabilité de trouver le système au point  $\Gamma$  de l'espace des phases au temps  $t$

$$p_t(\Gamma) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta(\Gamma - \Gamma_t^{(j)}) \quad (2.22)$$

qui est normalisée à l'unité

$$\int p_t(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (2.23)$$

## 2.3. ÉQUATION DE LIOUVILLE

57

La valeur moyenne d'une observable  $A(\Gamma)$  est alors donnée au temps  $t$  courant d'après les différentes expressions suivantes:

$$\langle A \rangle_t = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A(\Gamma_t^{(j)}) \quad (2.24)$$

$$= \int A(\Phi^t \Gamma_0) p_0(\Gamma_0) d\Gamma_0 \quad (2.25)$$

$$= \int A(\Gamma) p_t(\Gamma) d\Gamma \quad (2.26)$$

où  $d\Gamma$  désigne la mesure de Liouville

$$d\Gamma = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N \quad (2.27)$$

Entre les éqs. (2.25) et (2.26), on a effectué le changement de variables d'intégration depuis les conditions initiales  $\Gamma_0$  vers les positions et impulsions au temps  $t$  courant  $\Gamma = \Phi^t \Gamma_0$ , de sorte que la densité de probabilité évolue dans le temps selon

$$p_t(\Gamma) = \frac{p_0(\Phi^{-t} \Gamma)}{\left| \det \frac{\partial \Phi^t}{\partial \Gamma} (\Phi^{-t} \Gamma) \right|} \quad (2.28)$$

si le flot  $\Phi^t$  est inversible ce qui est toujours le cas par le théorème de Cauchy. Le dénominateur provient du déterminant jacobien  $\det \frac{\partial \Gamma}{\partial \Gamma_0}$  du changement de variables d'intégration.

L'équation (2.28) implique la conservation locale de la probabilité dans l'espace des phases qui s'exprime par l'équation de continuité

$$\partial_t p + \text{div}(\dot{\Gamma} p) = 0 \quad (2.29)$$

où 'div' désigne la divergence dans l'espace des phases. Cette équation conserve la probabilité dans l'espace des phases car

$$\frac{d}{dt} \int p_t d\Gamma = 0 \quad (2.30)$$

Cette équation est appelée l'équation de Liouville généralisée et elle peut s'écrire

$$\partial_t p = \hat{L} p \quad (2.31)$$

en termes de l'opérateur de Liouville

$$\hat{L}(\cdot) = -\text{div}(\dot{\Gamma} \cdot) \quad (2.32)$$

Il s'agit d'un opérateur linéaire. Si le système est indépendant du temps et donc si l'opérateur de Liouville lui-même est indépendant du temps, la solution de l'équation (2.31) s'écrit comme

$$p_t = e^{\hat{L}t} p_0 \quad (2.33)$$

L'opérateur  $e^{\hat{L}t}$  est appelé l'opérateur de Frobenius-Perron:

$$\hat{P}^t = e^{\hat{L}t} \quad (2.34)$$

Il s'agit aussi d'un opérateur linéaire.

Pour un système hamiltonien, les volumes sont préservés dans l'espace des phases d'après le théorème de Liouville. Par conséquent, le jacobien de la transformation reliant  $\Gamma_0$  à  $\Gamma_t$  est toujours égal à l'unité

$$\text{système hamiltonien: } \left| \det \frac{\partial \Phi^t}{\partial \Gamma} \right| = 1 \quad (2.35)$$

de sorte que

$$p_t(\Gamma) = p_0(\Phi^{-t}\Gamma) \quad (2.36)$$

Dans un système hamiltonien, le théorème de Liouville est satisfait à cause de l'annulation de la divergence du champ de vecteurs hamiltonien  $\dot{\Gamma} = \mathbf{J} \cdot \nabla H$  où  $\mathbf{J}$  est le tenseur symplectique fondamental:

$$\operatorname{div} \dot{\Gamma} = 0 \quad (2.37)$$

Par conséquent, l'équation de Liouville s'exprime en termes du crochet de Poisson du hamiltonien avec la densité de probabilité:

$$\partial_t p = - \underbrace{(\operatorname{div} \dot{\Gamma})}_{=0} p - \dot{\Gamma} \cdot \nabla p = \{H, p\} \quad (2.38)$$

L'opérateur de Liouville d'un système hamiltonien est donc donné par le crochet de Poisson avec l'hamiltonien du système [2]

$$\partial_t p = \{H, p\} \equiv \hat{L}p \quad (2.39)$$

L'équation (2.38) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{dp}{dt} = \left( \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\Gamma} \cdot \nabla \right) p = 0 \quad (2.40)$$

qui exprime le fait que la densité de probabilité reste constante le long de la trajectoire.

## 2.3. ÉQUATION DE LIOUVILLE

59

L'opérateur de Liouville ainsi défini est un opérateur anti-hermitien vis-à-vis de la norme de Liouville ou de toute autre mesure invariante définie avec une fonction de poids  $\eta(\Gamma)$  qui est une solution stationnaire de l'équation de Liouville telle que  $\{H, \eta\} = 0$ :

$$d\mu = \eta d\Gamma \quad (2.41)$$

En effet

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{L} | g \rangle &\equiv \int d\mu f^* \hat{L} g = - \int d\Gamma \eta f^* \operatorname{div}(\dot{\Gamma} g) \\ &= \int d\Gamma g \dot{\Gamma} \cdot \operatorname{grad}(\eta f^*) = - \int d\Gamma g \{H, \eta f^*\} \\ &= - \int d\Gamma g \underbrace{\{H, \eta\}}_{=0} f^* - \int d\Gamma \eta g \{H, f^*\} \\ &= - \int d\mu g \hat{L} f^* = - \langle g | \hat{L} | f \rangle^* \end{aligned} \quad (2.42)$$

Comme l'adjoint d'un opérateur linéaire se définit d'après la relation  $\langle g | \hat{L}^\dagger | f \rangle = \langle f | \hat{L} | g \rangle^*$ , on en déduit le résultat annoncé:  $\hat{L}^\dagger = -\hat{L}$ .

On peut aussi définir un opérateur de Liouville hermitien selon

$$\hat{\mathcal{L}} = i\{H, \cdot\} = \hat{\mathcal{L}}^\dagger \quad (2.43)$$

de sorte que l'évolution temporelle d'un système autonome est alors donnée par l'opérateur unitaire suivant:

$$p_t = e^{-i\hat{\mathcal{L}}t} p_0 \quad (2.44)$$

Cet opérateur fait évoluer les densités de probabilité de manière équivalente à l'opérateur de Frobenius-Perron. Son adjoint qui agit sur les observables porte le nom d'opérateur de Koopman. Tout système dynamique classique peut se caractériser par les propriétés du spectre des valeurs propres et valeurs propres généralisées de l'opérateur de Frobenius-Perron ou de Liouville.

Les valeurs propres de l'opérateur de Liouville hermitien sont des fréquences  $\omega$  telles que  $\hat{\mathcal{L}}|\phi\rangle = \omega|\phi\rangle$ . Celles de l'opérateur de Liouville sont des taux de relaxation  $-\xi$ :  $\hat{L}|\phi\rangle = \xi|\phi\rangle$ . Les propriétés spectrales de ces opérateurs sont équivalentes car  $\omega = i\xi$ . Pour que la valeur propre  $-\xi$  représente un taux de relaxation vers l'équilibre, il faut que la fréquence  $\omega$  soit complexe. On entrevoit ici qu'il est nécessaire d'effectuer une continuation analytique à des fréquences complexes pour pouvoir obtenir les taux de relaxation vers l'équilibre thermodynamique. En principe, les relations de dispersion des modes hydrodynamiques sont données comme des valeurs propres  $\xi$  de l'opérateur de Liouville.

## 2.4 Constantes du mouvement et état d'équilibre

Parmi les vecteurs propres de l'opérateur de Liouville correspondant à la valeur propre nulle, on trouve toutes les constantes du mouvement qui jouent un rôle fondamental dans le problème de la relaxation vers l'équilibre [2].

Pour un système de particules dans une boîte cubique de masse infinie, l'impulsion totale et le moment cinétique total ne sont pas conservés. S'il n'y a pas de champ extérieur dépendant du temps, l'énergie totale est conservée

$$\hat{L} H = 0 \quad (2.45)$$

Il n'est pas exclu qu'il existe d'autres constantes du mouvement. Ceci doit faire l'objet d'une étude dans chaque système. Cependant, il existe des indications que ces autres constantes du mouvement sont exceptionnelles si les particules interagissent entre elles par des forces non-linéaires typiques.

Dans un tel système l'état d'équilibre est un état invariant qui se trouve aussi dans le sous-espace propre du hamiltonien correspondant à la valeur propre nulle

$$\hat{L} p_{\text{eq}} = 0 \quad (2.46)$$

On peut supposer que ce sous-espace propre contient toutes les fonctions (ou distributions) de l'énergie et que la distribution d'équilibre est une fonction du hamiltonien

$$p_{\text{eq}} = \eta(H) \quad (2.47)$$

Si le système de particules flotte dans le vide, l'impulsion totale  $\mathbf{P}$  et le moment cinétique total  $\mathbf{L}$  sont également des constantes du mouvement de sorte que l'on peut supposer dans ce cas que la distribution d'équilibre est aussi une fonction de ces autres constantes du mouvement

$$p_{\text{eq}} = \eta(H, \mathbf{P}, \mathbf{L}) \quad (2.48)$$

Si le système admet d'autres constantes du mouvement indépendantes des précédentes, elles doivent être ajoutées.

## 2.5 Fonctions de distribution à plusieurs particules

Dans un système à grand nombre de particules, on a rarement accès aux propriétés de corrélation statistique entre chacune des particules du système. La plupart des techniques expérimentales

## 2.5. FONCTIONS DE DISTRIBUTION À PLUSIEURS PARTICULES

61

ne permettent d'observer que les propriétés à une ou deux particules. Il est donc naturel de définir des fonctions de distribution à plusieurs particules de la manière suivante [2].

Comme toutes les particules sont identiques, on suppose que la densité de probabilité est une fonction totalement symétrique des variables

$$p(x_1, x_2, \dots, x_N) = p(x_{P(1)}, x_{P(2)}, \dots, x_{P(N)}) \quad \forall P \in \text{Sym}N \quad (2.49)$$

où l'on a adopté la notation

$$x_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \quad (2.50)$$

La densité de probabilité est normalisée selon

$$\int_{\mathcal{M}} p(\Gamma) d\Gamma = \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{6N}} p(\Gamma) d\Gamma = 1 \quad (2.51)$$

où  $\mathcal{M}$  est l'espace des positions et des impulsions qui sont physiquement distinctes compte tenu de l'indiscernabilité des particules.

Pour la même raison, toutes les grandeurs observables d'un tel système ont la même propriété de symétrie. En particulier, la fonction de distribution à une particule est définie par

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right\rangle = \frac{1}{(N-1)!} \int_{\mathbb{R}^{6(N-1)}} p(x, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (2.52)$$

avec  $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Cette fonction est normalisée de sorte que  $\int_{\mathbb{R}^6} d\mathbf{r} d\mathbf{p} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N$ . On note qu'un facteur  $N$  relie la densité de probabilité qu'une particule se trouve à la position  $\mathbf{r}$  avec l'impulsion  $\mathbf{p}$ , à la densité de particules correspondante. La densité de particules au point  $\mathbf{r}$  est alors définie comme

$$n(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (2.53)$$

qui est normalisée selon

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N \quad (2.54)$$

Dans un gaz dilué à l'équilibre thermodynamique, la distribution à une particule serait donnée en termes de la distribution de Maxwell des vitesses selon

$$f_{1,\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = n_{\text{eq}} \frac{e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}}}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \quad (2.55)$$

Cependant, les particules interagissent les unes avec les autres de sorte que l'évolution temporelle s'exprime en général en termes de la distribution de probabilité sur l'espace des phases  $p(\Gamma) = p(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$  qui fournit la description la plus détaillée possible.

Dans les fluides denses comme les liquides, on peut s'intéresser aux corrélations entre les particules. Au-delà de la simple densité de particules  $n_1(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ , on trouve la densité de paires définie par

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \sum_{i_1 \neq i_2} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{i_1}) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{i_2}) \right\rangle \quad (2.56)$$

$$= \left\langle \sum_{i_1} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{i_1}) \sum_{i_2} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{i_2}) \right\rangle - \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (2.57)$$

et qui est normalisée selon

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{N(N-1)}{V^2} = n^2 \quad (2.58)$$

Cette fonction est bien la densité de paires de particules car

$$\int_{V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{V_2} d\mathbf{r}_2 n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.59)$$

est le nombre de paires de particules dont l'une est dans le volume  $V_1$  et l'autre dans  $V_2$ . Lorsque les deux volumes sont séparés par une grande distance, ce nombre est égal à  $n^2 V_1 V_2$  de sorte que

$$\lim_{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\| \rightarrow \infty} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 \quad (2.60)$$

dans un système uniforme à invariance translationnelle comme un fluide où  $n_1(\mathbf{r}) = n$ . On peut donc écrire

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = n^2 [1 + h(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \quad (2.61)$$

où  $g(r)$  est la fonction de distribution de paires et  $h(r) = g(r) - 1$  est la fonction de corrélation de paires qui satisfait

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h(r) = 0 \quad (2.62)$$

Ces fonctions sont importantes pour la description des propriétés des phases condensées de la matière comme les liquides et aussi les solides désordonnés ou cristallins.

## Références

- [1] V. I. Arnold et A. Avez, *Problèmes ergodiques de la mécanique classique* (Gauthier-Villars, Paris, 1967).
- [2] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1975).



## Chapitre 3

# DESCRIPTION STATISTIQUE EN MECANIQUE QUANTIQUE

L'utilisation de la mécanique classique est limitée aux systèmes à température suffisamment élevée pour que la longueur d'onde de de Broglie soit plus courte que la distance entre les particules. Ce n'est plus le cas à basse température où il est nécessaire d'utiliser la mécanique quantique. De plus, la mécanique quantique apporte une justification fondamentale à l'existence d'états microscopiques discrets, ce qui permet d'effectuer un comptage sans ambiguïté des états microscopiques d'un système et de définir une densité des états d'énergie. La mécanique quantique permet ainsi de donner une valeur absolue à l'entropie d'un système, comme nous le verrons plus loin.

## 3.1 Mécanique quantique

### 3.1.1 Les observables et leur évolution temporelle

En mécanique quantique, les observables physiques sont représentées par des opérateurs hermitiens. C'est le cas pour les positions  $\hat{\mathbf{r}}_j$  et les impulsions  $\hat{\mathbf{p}}_j = -i\hbar\partial/\partial\mathbf{r}_j$  des particules  $j = 1, 2, \dots, N$ . De plus, les particules peuvent présenter un moment cinétique intrinsèque appelé le spin  $\hat{\mathbf{S}}_j$ .

Comme en mécanique classique, l'évolution temporelle du système s'exprime en termes de l'énergie totale des particules. Il s'agit d'un opérateur hermitien appelé l'hamiltonien qui est une fonction des opérateurs des positions, des impulsions et des spins des particules:

$$\hat{H} = H(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{S}}_1, \dots, \hat{\mathbf{r}}_n, \hat{\mathbf{p}}_n, \hat{\mathbf{S}}_n) \quad (3.1)$$

Dans de nombreux systèmes, cet opérateur est semblable à l'hamiltonien classique (2.10) si les effets de spin sont négligeables.

En mécanique quantique, l'état du système est décrit par un vecteur  $|\Psi\rangle$  de l'espace des états (ou espace de Hilbert) et cet état évolue dans le temps selon l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\partial_t|\Psi\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle \quad (3.2)$$

en termes de l'opérateur hamiltonien [1]. L'état au temps  $t$  est donné par une transformation unitaire agissant sur la condition initiale:

$$|\Psi_t\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\Psi_{t_0}\rangle \quad (3.3)$$

Cette transformation préserve les produits scalaires:

$$\langle\Phi_t|\Psi_t\rangle = \langle\Phi_{t_0}|\Psi_{t_0}\rangle \quad (3.4)$$

Si l'hamiltonien est indépendant du temps, l'opérateur unitaire d'évolution prend la forme suivante:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)} \quad (3.5)$$

D'autre part, la valeur d'une observable  $\hat{A}$  au temps  $t$  courant est donnée par

$$\langle A \rangle_t = \frac{\langle\Psi_t|\hat{A}|\Psi_t\rangle}{\langle\Psi_t|\Psi_t\rangle} \quad (3.6)$$

L'évolution temporelle de cette grandeur obéit donc à l'équation

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle_t = \frac{1}{i\hbar}\langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle_t + \langle\frac{\partial A}{\partial t}\rangle_t \quad (3.7)$$

L'observable  $\hat{A}$  est une constante du mouvement si elle ne dépend pas explicitement du temps et si elle commute avec l'hamiltonien  $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$ . C'est le cas du hamiltonien lui-même dans un système sans forçage extérieur dépendant du temps.

On notera de plus que la fonction d'onde se définit sur base d'un ECOC (ensemble complet d'observables qui commutent) qui peut être  $\{\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{S}_{z1}, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N, \hat{S}_{zN}\}$  ou  $\{\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{S}_{z1}, \dots, \hat{\mathbf{p}}_N, \hat{S}_{zN}\}$  entre autres [1]. Les observables d'un ECOC admettent des vecteurs propres communs qui forment une base de l'espace des états

$$|\boldsymbol{\xi}_1, \dots, \boldsymbol{\xi}_N\rangle \quad \boldsymbol{\xi}_j = \left( \mathbf{r}_j, \sigma_j = \frac{S_{zj}}{\hbar} \right) \quad (3.8)$$

La fonction d'onde est alors définie comme

$$\Psi(\boldsymbol{\xi}_1, \dots, \boldsymbol{\xi}_N) = \langle\boldsymbol{\xi}_1, \dots, \boldsymbol{\xi}_N|\Psi\rangle \quad (3.9)$$

## 3.1. MÉCANIQUE QUANTIQUE

67

## 3.1.2 Invariance sous renversement du temps

L'interaction électromagnétique étant invariante sous renversement du temps, les hamiltoniens des systèmes de basse énergie qui nous entourent possèdent cette symétrie. Le renversement du temps est défini par un opérateur  $\hat{\Theta}$  tel que

$$\begin{aligned}\hat{\Theta}\hat{\mathbf{r}}_j\hat{\Theta}^{-1} &= \hat{\mathbf{r}}_j \\ \hat{\Theta}\hat{\mathbf{p}}_j\hat{\Theta}^{-1} &= -\hat{\mathbf{p}}_j \\ \hat{\Theta}\hat{\mathbf{S}}_j\hat{\Theta}^{-1} &= -\hat{\mathbf{S}}_j\end{aligned}\tag{3.10}$$

Ces relations ont pour conséquence que l'opérateur  $\hat{\Theta}$  est anti-unitaire.

Pour les particules sans spin, cet opérateur est égal à l'opérateur  $\hat{K}$  qui prend le complexe conjugué:

$$\hat{\Theta}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \hat{K}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\tag{3.11}$$

de sorte que  $\hat{\Theta}^2 = \hat{I}$ .

Pour les systèmes de particules avec spin, il faut que

$$\begin{aligned}\hat{\Theta}|\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N\rangle &= |\mathbf{r}_1, -\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, -\sigma_N\rangle \\ \hat{\Theta}|\mathbf{p}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{p}_N, \sigma_N\rangle &= |-\mathbf{p}_1, -\sigma_1, \dots, -\mathbf{p}_N, -\sigma_N\rangle\end{aligned}\tag{3.12}$$

Dans le cas de particules de spin  $\frac{1}{2}$ , le renversement du temps est réalisé par

$$\hat{\Theta} = \prod_{j=1}^N \hat{\sigma}_y^{(j)} \hat{K}\tag{3.13}$$

où  $\hat{\sigma}_y^{(j)} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$  est la matrice de Pauli de composante  $y$ . Dans ce cas, nous avons

$$\hat{\Theta}^2 = (-1)^N.\tag{3.14}$$

Pour un système isolé, l'invariance sous renversement du temps se traduit par

$$\hat{\Theta}\hat{H} = \hat{H}\hat{\Theta}$$

ce qui est satisfait pour l'hamiltonien (2.10) car il est quadratique en les impulsions.

Si le système est plongé dans un champ magnétique extérieur  $\mathcal{B}$ , l'invariance sous renversement du temps doit se généraliser en

$$\hat{\Theta}\hat{H}(\mathcal{B}) = \hat{H}(-\mathcal{B})\hat{\Theta}\tag{3.15}$$

## 3.2 L'opérateur-densité

La notion d'ensemble statistique s'étend à la mécanique quantique. Comme dans le chapitre précédent, on considère une infinité de copies du système (voir fig. 3.1).

$ \Psi^{(1)}\rangle$	$ \Psi^{(2)}\rangle$	$ \Psi^{(3)}\rangle$	$ \Psi^{(4)}\rangle$	$ \Psi^{(5)}\rangle$	$\dots$
$ \Psi^{(6)}\rangle$	$ \Psi^{(7)}\rangle$	$ \Psi^{(8)}\rangle$	$\dots$		
$ \Psi^{(9)}\rangle$	$ \Psi^{(10)}\rangle$	$\dots$			
$ \Psi^{(11)}\rangle$	$\dots$				

Figure 3.1: Ensemble statistique composé d'une infinité de copies du système quantique.

Chaque copie se trouve dans un état quantique bien déterminé  $|\Psi^{(j)}\rangle$ , où  $j \in \mathbb{N}$  est l'indice qui désigne la copie. On supposera que tous ces états sont normalisés à l'unité  $\langle \Psi^{(j)} | \Psi^{(j)} \rangle = 1$ . On insistera sur le fait que ces états sont quelconques et qu'il n'y a donc pas de raison de les supposer orthogonaux les uns aux autres. La moyenne statistique des valeurs d'une observable représentée par l'opérateur hermitien  $\hat{A}$  est alors donnée par

$$\langle A \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \Psi^{(j)} | \hat{A} | \Psi^{(j)} \rangle \quad (3.16)$$

En définissant la trace d'un opérateur comme la somme de ses éléments diagonaux dans une base orthonormée  $\{|k\rangle\}$  de l'espace de Hilbert,  $\text{tr } \hat{X} \equiv \sum_k \langle k | \hat{X} | k \rangle$ , on peut écrire l'éq. (3.16) sous la forme

$$\langle A \rangle = \text{tr } \hat{\rho} \hat{A} \quad (3.17)$$

où l'on a introduit l'**opérateur-densité**

$$\hat{\rho} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\Psi^{(j)}\rangle \langle \Psi^{(j)}|. \quad (3.18)$$

Cet opérateur est hermitien

$$\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho} \quad (3.19)$$

## 3.2. L'OPÉRATEUR-DENSITÉ

69

et sa trace est égale à l'unité

$$\mathrm{tr} \hat{\rho} = 1 \quad (3.20)$$

ce qui exprime la normalisation.

Comme l'opérateur-densité est hermitien, il admet des valeurs propres réelles  $P_n$

$$\hat{\rho}|\Phi_n\rangle = P_n|\Phi_n\rangle \quad (3.21)$$

où l'on a supposé ici que le spectre de  $\hat{\rho}$  est discret. Ces valeurs propres et vecteurs propres permettent d'écrire l'opérateur-densité sous la forme

$$\hat{\rho} = \sum_n |\Phi_n\rangle P_n \langle \Phi_n| \quad (3.22)$$

La condition de normalisation implique que

$$\sum_n P_n = 1 \quad (3.23)$$

De plus, par sa définition (3.18), l'opérateur-densité est toujours non-négatif, c'est-à-dire que ses valeurs propres sont non-négatives. En effet

$$P_n = \langle \Phi_n | \hat{\rho} | \Phi_n \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\langle \Psi^{(j)} | \Phi_n \rangle|^2 \geq 0 \quad (3.24)$$

Par conséquent, les valeurs propres de l'opérateur-densité sont toujours comprises entre 0 et 1:

$$0 \leq P_n \leq 1 \quad (3.25)$$

et elles s'interprètent donc comme les probabilités que le système se trouve dans chacun des états  $|\Phi_n\rangle$ . Il est à noter que ces états ne sont pas nécessairement les états de l'ensemble statistique original qui étaient quelconques et pas nécessairement orthogonaux. En effet, les états  $|\Phi_n\rangle$  sont des vecteurs propres de l'opérateur-densité  $\hat{\rho}$  qui est hermitien. Par conséquent, ces états sont orthogonaux les uns par rapport aux autres

$$\langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (3.26)$$

Pour un opérateur-densité donné  $\hat{\rho}$ , on peut toujours reconstruire un ensemble statistique correspondant en attribuant aux copies du système les états  $|\Phi_n\rangle$  avec les probabilités  $P_n$ .

Si le spectre de l'opérateur-densité admet une seule valeur propre non nulle, nous avons que

$$\hat{\rho} = |\Phi\rangle\langle\Phi| \quad (3.27)$$

et le système se trouve alors dans l'état  $|\Phi\rangle$ . Il s'agit d'un état pur pour lequel  $\mathrm{tr} \hat{\rho}^2 = 1$  par opposition aux mélanges statistiques pour lesquels

$$\mathrm{tr} \hat{\rho}^2 = \sum_n P_n^2 < 1 \quad (3.28)$$

### 3.3 Évolution temporelle de l'opérateur-densité

Considérons l'évolution temporelle de tous les états qui composent l'ensemble statistique schématiquement représenté à la fig. 3.1. L'état quantique de chaque copie évolue dans le temps selon l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\partial_t|\Psi_t^{(j)}\rangle = \hat{H}|\Psi_t^{(j)}\rangle \quad (3.29)$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du système.

En conséquence, l'opérateur-densité défini par l'éq. (3.18) obéit à l'équation de von Neumann [2]

$$i\hbar\partial_t\hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (3.30)$$

Comme l'équation de Schrödinger préserve la norme  $\langle\Psi_t^{(j)}|\Psi_t^{(j)}\rangle = 1$  des états quantiques, l'équation de von Neumann laisse invariante la trace (3.20) de l'opérateur-densité.

L'équation de von Neumann peut aussi s'écrire sous la forme

$$\partial_t\hat{\rho} = \hat{L}\hat{\rho} \quad (3.31)$$

en termes du superopérateur

$$\hat{L} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \cdot] \quad (3.32)$$

qui joue en mécanique quantique un rôle analogue à celui de l'opérateur de Liouville en mécanique classique.

Si l'hamiltonien est indépendant du temps, la solution de l'équation de von Neumann est donnée par

$$\hat{\rho}_t = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{\rho}_0 e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \quad (3.33)$$

en termes de l'opérateur unitaire d'évolution temporelle des états quantiques:  $\hat{U}^t = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ . Si les vecteurs et les valeurs propres de l'hamiltonien sont non-dégénérés et donnés par  $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ , ceux du superopérateur (3.32) prennent la forme suivante:

$$\hat{L}|n\rangle\langle m| = i\omega_{mn}|n\rangle\langle m| \quad (3.34)$$

en termes des fréquences de Bohr

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad (3.35)$$

des transitions possibles entre les états  $|m\rangle$  et  $|n\rangle$ . On constate donc que l'opérateur-densité d'un système quantique isolé et autonome suit une évolution temporelle quasi-périodique déterminée par ses valeurs propres d'énergie, ainsi que par les conditions initiales sur l'opérateur-densité, comme l'éq. (3.33) le montre.

## 3.4. DENSITÉ DES ÉTATS D'ÉNERGIE

71

**3.4 Densité des états d'énergie**

En mécanique statistique, on supposera que le système de particules est enfermé dans un volume  $V$  fixé. Les niveaux d'énergie d'un système quantique indépendant du temps et confiné dans ce volume sont donnés par les valeurs propres de son opérateur hamiltonien:

$$\hat{H}|n, l\rangle = E_n|n, l\rangle \quad \text{avec } l = 1, 2, \dots, g_n \quad (3.36)$$

où la multiplicité  $g_n$  de la valeur propre  $E_n$  est égale au nombre d'états propres  $|n, l\rangle$  correspondant à cette même valeur propre. Si le système est dans un état quantique pur, son évolution temporelle est alors donnée par

$$|\Psi_t\rangle = \sum_{n,l} c_{n,l} e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} |n, l\rangle \quad (3.37)$$

où les coefficients complexes

$$c_{n,l} = \langle n, l | \Psi_0 \rangle \quad (3.38)$$

sont fixés par l'état quantique initial  $|\Psi_0\rangle$ .

L'ensemble des valeurs propres forment un spectre discret car le système quantique est indépendant du temps et confiné dans un volume fini. Le fait que les valeurs permises de l'énergie sont discrètes plutôt que continues constitue une différence fondamentale par rapport à la mécanique classique. Le caractère discret du spectre des niveaux d'énergie résout un problème qui se posait du temps de Boltzmann et de Gibbs. A cette époque, la mécanique quantique était encore inconnue et ces auteurs ont été obligés de diviser l'espace des phases en petites cellules, notamment, pour définir l'entropie d'un système. Ce problème disparaît en mécanique quantique où il existe naturellement une notion d'état discret associé à chaque niveau d'énergie. Nous pouvons donc introduire une notion de densité des états d'énergie, ce qui est impossible en mécanique classique où l'énergie forme un continu.

On introduit d'abord **la fonction cumulative des états d'énergie** ou **fonction en escalier** qui compte le nombre des états en-dessous d'une énergie  $E$  donnée:

$$\Sigma(E) \equiv \text{tr } \theta(E - \hat{H}) = \#\{|n, l\rangle : E_n < E\} \quad (3.39)$$

**La densité des états d'énergie** est alors définie comme la dérivée de la fonction cumulative par rapport à l'énergie:

$\sigma(E) \equiv \text{tr } \delta(E - \hat{H}) = \frac{d\Sigma}{dE}$

(3.40)

Cependant, cette définition est formelle dans la mesure où cette densité ne définit pas une fonction régulière. Dans les systèmes macroscopiques, les niveaux d'énergie sont extrêmement rapprochés les uns des autres. Leur espace moyen est typiquement de l'ordre de la constante de Planck à une puissance égale au nombre de degrés de liberté, c'est-à-dire à trois fois le nombre  $N$  de particules dans le système:  $\langle E_{n+1} - E_n \rangle = O(\hbar^{3N})$ . Si le système est suffisamment grand, il devient donc pratiquement impossible d'observer ces niveaux d'énergie car l'erreur expérimentale  $\epsilon$  sur la mesure de l'énergie devient alors beaucoup plus grossière que l'espace entre les niveaux:  $\epsilon \gg \langle E_{n+1} - E_n \rangle = O(\hbar^{3N})$ . Dans ces circonstances, on peut considérer la densité des états d'énergie moyennée sur un tel intervalle  $\epsilon$  d'énergie d'après

$$\sigma_\epsilon(E) \equiv \frac{1}{\epsilon} \int_E^{E+\epsilon} dE' \sigma(E') = \frac{1}{\epsilon} \text{tr} \left[ \theta(E + \epsilon - \hat{H}) - \theta(E - \hat{H}) \right] = \text{tr} \delta_\epsilon(E - \hat{H}) \quad (3.41)$$

avec

$$\delta_\epsilon(x) \equiv \frac{1}{\epsilon} [\theta(x + \epsilon) - \theta(x)] \quad (3.42)$$

Lorsque l'intervalle d'énergie  $\epsilon$  est plus grand que l'espace moyen entre les niveaux, la densité moyennée (3.41) devient une fonction douce de l'énergie  $E$ . La densité moyenne des états d'énergie permet de déterminer l'espace moyen entre les niveaux d'énergie car nous avons l'égalité

$$\langle E_{n+1} - E_n \rangle \simeq \frac{1}{\sigma_\epsilon(E_n)} \quad (3.43)$$

si les niveaux ne sont pas dégénérés et si  $\epsilon$  est suffisamment grand.

Comme exemple de calcul de densité des états d'énergie, considérons une grosse molécule ou un solide dans l'approximation harmonique. Un tel système se décompose en  $f$  modes normaux de vibration de fréquences  $\{\omega_j\}_{j=1}^f$ . Son hamiltonien est donné par

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^f \hbar \omega_j \left( \hat{N}_j + \frac{1}{2} \right) \quad (3.44)$$

où  $\hat{N}_j$  sont les nombres de quanta sur les oscillateurs harmoniques. Les valeurs propres d'énergie sont donc

$$E_{n_1 n_2 \dots n_f} = \sum_{j=1}^f \hbar \omega_j \left( n_j + \frac{1}{2} \right) \quad (3.45)$$

où  $n_j = 0, 1, 2, \dots$  est le nombre de quanta sur le mode  $j$  de vibration. Le nombre des états en-dessous d'une énergie  $E$  peut être évalué par l'intégrale suivante:

$$\Sigma(E) = \int d^f \nu \theta \left( E - \sum_{j=1}^f \hbar \omega_j \nu_j \right) + \mathcal{O}(\hbar^{-f+1}) = \frac{E^f}{\hbar^f \prod_{j=1}^f \omega_j} \int d^f x \theta \left( 1 - \sum_{j=1}^f x_j \right) + \mathcal{O}(\hbar^{-f+1}) \quad (3.46)$$

## 3.4. DENSITÉ DES ÉTATS D'ÉNERGIE

73

en supposant que les nombres  $\nu_j = n_j + \frac{1}{2}$  varient continûment de zéro à l'infini et en effectuant les changements de variables  $x_j = \hbar\omega_j\nu_j/E$ . L'intégrale se réduit au calcul du volume d'un domaine pyramidal de  $\mathbb{R}^f$  délimité par les hyperplans  $x_j = 0$  perpendiculaires aux axes et par l'hyperplan  $\sum_{j=1}^f x_j = 1$ . Ce domaine est de volume  $\frac{1}{f!}$ . Par conséquent, nous avons que

$$\Sigma(E) = \frac{E^f}{f! \prod_{j=1}^f (\hbar\omega_j)} + \mathcal{O}(\hbar^{-f+1}) \quad (3.47)$$

et

$$\sigma(E) = \frac{d\Sigma}{dE} = \frac{E^{f-1}}{(f-1)! \prod_{j=1}^f (\hbar\omega_j)} + \mathcal{O}(\hbar^{-f+1}) \quad (3.48)$$

pour ce système d'oscillateurs harmoniques. La figure 3.2 montre la fonction en escalier d'un système de deux oscillateurs harmoniques et son approximation (3.47).

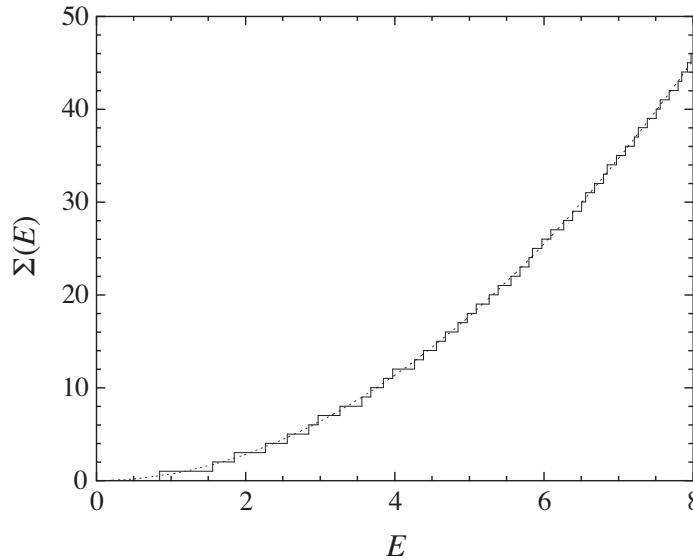


Figure 3.2: Fonction en escalier ou fonction cumulative des états d'énergie d'un système de  $f = 2$  oscillateurs harmoniques de fréquences  $\omega_1 = 1$  et  $\omega_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$  dans des unités où  $\hbar = 1$  (ligne pleine) et son approximation par l'éq. (3.47) (ligne pointillée).

Dans une grosse molécule ou un corps solide de  $N$  atomes, le nombre de degrés de liberté internes vaut  $f = 3N - 6$  et on peut approcher la fonction en escalier en utilisant la formule de Stirling et en introduisant la moyenne géométrique des fréquences comme

$$\bar{\omega} = \lim_{f \rightarrow \infty} \left( \prod_{j=1}^f \omega_j \right)^{1/f} \quad (3.49)$$

de sorte que

$$\Sigma(E) \simeq \left( \frac{eE}{f\hbar\omega} \right)^f \simeq \left( \frac{eE}{3N\hbar\omega} \right)^{3N} = e^{3N \ln(\frac{eE}{3N\hbar\omega})} \quad (3.50)$$

Par conséquent, la densité des états d'énergie vaut

$$\sigma(E) \simeq \frac{3N}{E} e^{3N \ln(\frac{eE}{3N\hbar\omega})} \quad (3.51)$$

Si on introduit l'énergie par atome  $\varepsilon = \frac{E}{N}$  et la densité d'atomes  $n = \frac{N}{V}$ , où  $V$  est le volume de la grosse molécule ou du corps solide, on peut réécrire cette densité des états d'énergie sous la forme

$$\sigma(E) \simeq \frac{3}{\varepsilon} e^{3nV \ln(\frac{e\varepsilon}{3\hbar\omega})} = C(\varepsilon) e^{VI(\varepsilon,n)} \quad (3.52)$$

avec  $I(\varepsilon, n) = 3n \ln(\frac{e\varepsilon}{3\hbar\omega})$  et  $C(\varepsilon) = \frac{3}{\varepsilon}$ . Ce résultat montre que la densité des états d'énergie croît exponentiellement avec la taille du système.

De plus, le système composé de  $f$  oscillateurs harmoniques permet de déterminer le volume occupé en moyenne par un état quantique dans l'espace des phases du système classique correspondant. En effet, dans la limite classique, les  $\Sigma(E)$  états quantiques d'énergie en-dessous de la valeur  $E$  correspondent à des mouvements dans un volume de l'espace des phases qui est limité par la condition  $H_{\text{cl}} < E$ . Ce volume se calcule par l'intégrale

$$\Upsilon(E) = \int_{H_{\text{cl}} < E} d\mathbf{p} d\mathbf{q} = \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} \theta(E - H_{\text{cl}}) \quad (3.53)$$

Comme l'hamiltonien d'un système de  $f$  oscillateurs harmoniques indépendants peut s'écrire

$$H_{\text{cl}} = \sum_{j=1}^f \left( \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2}m_j\omega_j^2 q_j^2 \right) \quad (3.54)$$

le changement de variables

$$\begin{cases} p_j = \sqrt{2m_j E} x_j \cos \phi_j \\ q_j = \sqrt{\frac{2E}{m_j \omega_j^2}} \sin \phi_j \end{cases} \quad (3.55)$$

ramène l'intégrale à la forme

$$\Upsilon(E) = \frac{E^f}{\prod_{j=1}^f \omega_j} \int d^f \phi d^f x \theta \left( 1 - \sum_{j=1}^f x_j \right) = \frac{(2\pi E)^f}{f! \prod_{j=1}^f \omega_j} \quad (3.56)$$

En divisant ce volume par le nombre des états d'énergie donné par l'éq. (3.47) et en prenant la limite classique  $\hbar \rightarrow 0$ , on trouve que le volume moyen occupé par un état quantique dans

## 3.5. FONCTION DE WIGNER

75

l'espace des phases de ce système vaut

$$\frac{\Upsilon(E)}{\Sigma(E)} \simeq (2\pi\hbar)^f \quad (3.57)$$

Cette valeur ne dépend que de la constante de Planck et du nombre  $f$  de degrés de liberté, ce qui suggère que cette valeur concerne tous les systèmes avec le même nombre de degrés de liberté. Ainsi, on obtient le résultat fondamental confirmé ci-dessous que, **dans la limite classique, chaque état quantique d'un système à  $f$  degrés de liberté occupe un volume égal à  $(2\pi\hbar)^f$  dans l'espace des phases du système classique correspondant.**

### 3.5 Fonction de Wigner

Dans cette section, nous utilisons les notations:

$$\mathbf{q} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad \text{et} \quad \mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (3.58)$$

Le nombre de degrés de liberté sera noté  $f = 3N$ .

Le lien entre l'opérateur-densité et la densité de probabilité classique s'effectue grâce à la notion de transformée de Wigner d'un opérateur qui permet d'associer une fonction des positions et des impulsions à tout opérateur [3]. La transformée de Wigner d'un opérateur  $\hat{A}$  est définie par la fonction

$$A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv \int d\mathbf{y} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{y}} \langle \mathbf{q} - \frac{\mathbf{y}}{2} | \hat{A} | \mathbf{q} + \frac{\mathbf{y}}{2} \rangle \quad (3.59)$$

Si l'on intègre la transformée de Wigner sur les variables d'impulsion, on forme une distribution  $\delta(\mathbf{y})$  multipliée par le facteur  $(2\pi\hbar)^f$  et l'intégrale sur  $\mathbf{y}$  donne l'élément de matrice  $\langle \mathbf{q} | \hat{A} | \mathbf{q} \rangle$ . Après une intégrale sur les positions  $\mathbf{q}$ , on obtient alors le résultat:

$$\text{tr } \hat{A} = \int \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^f} A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (3.60)$$

En procédant de manière analogue, on déduit aussi la propriété

$$\text{tr } \hat{A} \hat{B} = \int \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^f} A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) B_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (3.61)$$

Ces résultats nous permettent d'exprimer la moyenne statistique d'une observable sous la forme suivante:

$$\langle A \rangle = \text{tr } \hat{A} \hat{\rho} = \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (3.62)$$

si nous définissons la **fondction de Wigner** d'après

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv \frac{\rho_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{(2\pi\hbar)^f} = \int \frac{d\mathbf{y}}{(2\pi\hbar)^f} e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{y}} \left\langle \mathbf{q} - \frac{\mathbf{y}}{2} | \hat{\rho} | \mathbf{q} + \frac{\mathbf{y}}{2} \right\rangle \quad (3.63)$$

Nous trouvons ainsi une structure analogue à l'expression classique

$$\langle A \rangle_{\text{cl}} = \int d\mathbf{q} d\mathbf{p} A_{\text{cl}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) p(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (3.64)$$

où  $p(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  est la densité de probabilité classique. Cette observation établit une correspondance entre les expressions quantiques et classiques dans la limite classique  $\hbar \rightarrow 0$ :

$$A_{\text{cl}}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (3.65)$$

$$p(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \lim_{\hbar \rightarrow 0} W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (3.66)$$

La première relation est souvent vérifiée en tant qu'égalité si l'opérateur  $\hat{A}$  est une fonction des seules positions ou des seules impulsions ou encore une somme de telles fonctions. C'est le cas notamment pour l'hamiltonien (2.10) comme on peut le vérifier par un calcul direct. Cependant, la limite  $\hbar \rightarrow 0$  reste indispensable pour établir la correspondance en toute généralité. En effet, d'importantes différences existent entre la fondction de Wigner  $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  et une densité de probabilité comme  $p(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ . La fondction de Wigner est réelle car

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = W^*(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (3.67)$$

Par contre, elle peut être aussi bien négative que positive, ce qui la disqualifie pour être une densité de probabilité de manière générale.

Dans la limite classique, la transformée de Wigner du commutateur entre deux opérateurs est reliée au crochet de Poisson entre les transformées de Wigner de ces opérateurs:

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{B}]_W = \{A_W, B_W\}_{\text{Poisson}} \quad (3.68)$$

Ce résultat se déduit de l'observation que le commutateur entre les opérateurs de position et d'impulsion est donné par

$$[\hat{q}_j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk} \quad (3.69)$$

tandis que le crochet de Poisson entre les grandeurs classiques correspondantes s'exprime par

$$\{q_j, p_k\}_{\text{Poisson}} = \delta_{jk} \quad (3.70)$$

Les deux expressions sont proportionnelles l'une à l'autre par un facteur  $i\hbar$ .

## 3.5. FONCTION DE WIGNER

77

Grâce à ces résultats, on peut montrer que l'équation d'évolution temporelle de la fonction de Wigner que l'on obtient de l'équation (3.30) de von Neumann tend vers l'équation de Liouville classique (2.39) dans la limite classique. Ceci apporte une justification supplémentaire au fait que la fonction de Wigner  $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  correspond bien à la densité de probabilité classique  $p(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  dans la limite  $\hbar \rightarrow 0$ .

De plus, on peut évaluer la densité des états d'énergie d'un système possédant une limite classique en appliquant la relation (3.60) à l'équation (3.40). La transformée de Wigner  $\delta(E - \hat{H})_W$  est approximativement donnée par  $\delta(E - H_W)$  de sorte que

$$\sigma(E) = \int \frac{d^f q \, d^f p}{(2\pi\hbar)^f} \delta [E - H_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})] + \mathcal{O}(\hbar^{-f+1}) \quad (3.71)$$

avec  $f = 3N$ . La fonction en escalier ou fonction cumulative des états peut être évaluée de même selon

$$\Sigma(E) = \int \frac{d^f q \, d^f p}{(2\pi\hbar)^f} \theta [E - H_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})] + \mathcal{O}(\hbar^{-f+1}) \quad (3.72)$$

Ce résultat confirme que, **dans un système à  $f$  degrés de liberté, chaque état quantique occupe un volume  $h^f = (2\pi\hbar)^f$  de l'espace des phases de la mécanique classique**. Cette notion d'état quantique n'existe pas en mécanique classique où aucun volume fondamental ne permet de définir des états discrets.



## Références

- [1] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloë, *Mécanique quantique*, tomes I & II (Hermann, Paris, 1973).
- [2] J. von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton NJ, 1955), traduction de l'édition originale de 1932.
- [3] E. P. Wigner, *On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium*, Phys. Rev. **40** (1932) 749.



## Chapitre 4

# L'ENSEMBLE MICROCANONIQUE

### 4.1 Moyenne temporelle en mécanique classique et ergodicité

Considérons un système isolé comme un gaz de particules dans une boîte. Dans l'état d'équilibre qui s'installe après un temps de relaxation, la trajectoire du système continue à évoluer ce qui est à l'origine de fluctuations dans les configurations microscopiques du système.

L'état d'équilibre est l'état que l'on peut définir par une moyenne temporelle sur une certaine trajectoire. La valeur moyenne d'une observable classique est alors donnée par

$$\bar{A} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\Gamma_t) dt = \int A(\Gamma) p_{\text{eq}}(\Gamma) d\Gamma \equiv \langle A \rangle \quad (4.1)$$

Dans le système considéré, on suppose que l'énergie totale est la seule constante du mouvement. La plupart des trajectoires  $\{\Gamma_t\}_{-\infty < t < +\infty}$  vont donc visiter arbitrairement près tout point de l'hypersurface  $H(\Gamma) = E$  dont l'énergie correspond à la condition initiale  $E = H(\Gamma_0)$ . On suppose ici que le système est transitif sur sa couche d'énergie, autrement dit qu'il est ergodique. La relation (4.1) définit ainsi la **propriété d'ergodicité**.

Sous ces conditions, la densité de probabilité d'équilibre est donnée par une distribution delta de Dirac centrée sur la couche d'énergie

$$p_{\text{eq}}(\Gamma) = \frac{1}{\kappa(E)} \delta[E - H(\Gamma)] \quad (4.2)$$

où

$$\kappa(E) = \int \delta[E - H(\Gamma)] d\Gamma \quad (4.3)$$

est la constante de normalisation.

Plus généralement, si nous considérons une suite d'expériences dont les conditions initiales sont fixées à une énergie  $E$  avec une précision  $\Delta E$  et que l'on pose que l'énergie totale est

distribuée uniformément dans l'intervalle  $(E, E + \Delta E)$  on choisira la distribution d'équilibre

$$p_{\text{eq}}(\Gamma) = \begin{cases} \frac{1}{K} & \text{si } E < H(\Gamma) < E + \Delta E \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (4.4)$$

où  $K = \int_E^{E+\Delta E} \kappa(E') dE'$  est la constante de normalisation. Cette densité est une fonction de l'énergie totale qui est conservée, de sorte que cette densité est invariante sous l'évolution temporelle. La distribution (4.2) est obtenue à partir de la distribution (4.4) dans la limite où  $\Delta E \rightarrow 0$ . En effet, on peut écrire (4.4) en termes de fonctions de Heaviside comme

$$p_{\text{eq}}(\Gamma) = \frac{1}{K} [\theta(E + \Delta E - H) - \theta(E - H)] \underset{\Delta E \rightarrow 0}{\simeq} \frac{1}{\kappa(E)} \delta(E - H) \quad (4.5)$$

Les distributions de probabilité (4.2) et (4.4) sont essentiellement équivalentes dans les systèmes macroscopiques pour lesquels  $\Delta E \ll E$ . La distribution (4.4) porte le nom de distribution de l'ensemble microcanonique ou distribution microcanonique classique.

## 4.2 La moyenne temporelle en mécanique quantique

On peut définir l'ensemble microcanonique dans un système quantique également grâce à la moyenne temporelle. En mécanique quantique, l'analogie de la valeur attendue classique  $A(\Gamma_t)$  dans (4.1) est la valeur quantique  $\langle \Psi_t | \hat{A} | \Psi_t \rangle$ . Par ailleurs, le système que nous considérons est indépendant du temps et confiné dans une boîte de sorte que le spectre des énergies quantiques est discret

$$\hat{H}|n, l\rangle = E_n|n, l\rangle \quad \text{avec } l = 1, 2, \dots, g_n \quad (4.6)$$

où  $g_n$  est le degré de dégénérescence ou multiplicité de la valeur propre  $E_n$ . Les états propres  $|n, l\rangle$  dépendent donc de l'indice  $n$  de la valeur propre d'énergie  $E_n$  et de l'indice  $l$  de multiplicité de cette valeur propre. Ces états propres sont aussi appelés micro-états par la suite. On désigne par

$$\hat{P}_n = \sum_{l=1}^{g_n} |n, l\rangle \langle n, l| \quad (4.7)$$

le projecteur sur le sous-espace propre de valeur propre  $E_n$  tel que

$$\hat{H}\hat{P}_n = \hat{P}_n\hat{H} = E_n\hat{P}_n \quad (4.8)$$

L'état quantique du système évolue donc selon

$$|\Psi_t\rangle = \sum_{nl} c_{nl} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |n, l\rangle \quad (4.9)$$

## 4.2. LA MOYENNE TEMPORELLE EN MÉCANIQUE QUANTIQUE

83

où les coefficients  $c_{nl}$  sont déterminés par la condition initiale selon

$$c_{nl} = \langle n, l | \Psi_0 \rangle \quad (4.10)$$

La valeur de l'observable devient

$$\langle \Psi_t | \hat{A} | \Psi_t \rangle = \sum_{mknl} c_{mk}^* c_{nl} e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} \langle m, k | \hat{A} | n, l \rangle \quad (4.11)$$

La moyenne temporelle est alors donnée par

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \langle \Psi_t | \hat{A} | \Psi_t \rangle dt &= \sum_{kln} c_{nk}^* c_{nl} \langle n, k | \hat{A} | n, l \rangle \\ &= \sum_{kln} \langle \Psi_0 | n, k \rangle \langle n, k | \hat{A} | n, l \rangle \langle n, l | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_n \langle \Psi_0 | \hat{P}_n \hat{A} \hat{P}_n | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (4.12)$$

car

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_n)t} dt = \delta_{mn} \quad (4.13)$$

La moyenne s'exprime donc en termes de la trace suivante

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \langle \Psi_t | \hat{A} | \Psi_t \rangle dt = \text{tr } \hat{\rho}_{\text{eq}} \hat{A} \quad (4.14)$$

avec l'opérateur-densité:

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} = \sum_n \hat{P}_n | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{P}_n \quad (4.15)$$

De même, si la condition initiale est elle-même un opérateur-densité  $\hat{\rho}_0 = \sum_i |\Psi_0^{(i)}\rangle P^{(i)} \langle \Psi_0^{(i)}|$ , on trouve que

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \langle A \rangle_t dt = \text{tr } \hat{\rho}_{\text{eq}} \hat{A} \quad (4.16)$$

avec

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} = \sum_n \hat{P}_n \hat{\rho}_0 \hat{P}_n \quad (4.17)$$

Cet opérateur-densité est invariant sous l'évolution temporelle car

$$[\hat{H}, \hat{\rho}_{\text{eq}}] = 0 \quad (4.18)$$

La probabilité que le système ait l'énergie  $E_n$  est égale à la valeur initiale de cette probabilité car

$$P_n = \langle \hat{P}_n \rangle_{\text{eq}} = \text{tr} \hat{\rho}_{\text{eq}} \hat{P}_n = \sum_m \text{tr} \hat{P}_m \hat{\rho}_0 \underbrace{\hat{P}_m \hat{P}_n}_{= \delta_{mn} \hat{P}_n} = \text{tr} \hat{\rho}_0 \hat{P}_n = \langle \hat{P}_n \rangle_0 \quad (4.19)$$

Par conséquent, la densité en énergie moyennée sur le temps est égale à la densité en énergie initiale car

$$\begin{aligned} p(E) = \langle \delta(E - \hat{H}) \rangle_{\text{eq}} &= \text{tr} \hat{\rho}_{\text{eq}} \delta(E - \hat{H}) = \sum_n \text{tr} \hat{\rho}_0 \hat{P}_n \delta(E - \hat{H}) \hat{P}_n \\ &= \sum_n P_n \delta(E - E_n) = \langle \delta(E - \hat{H}) \rangle_0 \end{aligned} \quad (4.20)$$

puisque le système est isolé.

### 4.3 Distribution microcanonique

Dans le cadre quantique, on définit la **distribution microcanonique** comme une distribution telle que la probabilité des sous-espaces propres d'énergie  $E_n$  est donnée par

$$P_n = \begin{cases} \frac{g_n}{\Omega} & \text{si } E < E_n < E + \Delta E \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (4.21)$$

où la constante de normalisation

$$\Omega = \sum_{E < E_n < E + \Delta E} g_n = \#\{|n, l\rangle : E < E_n < E + \Delta E\} \quad (4.22)$$

est égale au nombre d'états propres d'énergie dans l'intervalle  $[E, E + \Delta E]$ . Par conséquent, la distribution microcanonique donne une probabilité identique  $\frac{1}{\Omega}$  à chacun des états propres  $|n, l\rangle$  dont la valeur se trouve dans la couche d'énergie  $E < E_n < E + \Delta E$ :

$$P_{nl} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } E < E_n < E + \Delta E \text{ et } l = 1, 2, \dots, g_n \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (4.23)$$

L'ensemble statistique correspondant est représenté par l'opérateur-densité microcanonique

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} = \sum_{E < E_n < E + \Delta E} \sum_{l=1}^{g_n} |n, l\rangle \frac{1}{\Omega} \langle n, l| \quad (4.24)$$

Cet opérateur-densité peut aussi s'écrire sous une forme analogue au cas classique:

$$\hat{\rho}_{\text{eq}} = \frac{1}{\Omega} \left[ \theta(E + \Delta E - \hat{H}) - \theta(E - \hat{H}) \right] \quad (4.25)$$

## 4.3. DISTRIBUTION MICROCANONIQUE

85

La condition de normalisation  $\text{tr } \hat{\rho}_{\text{eq}} = 1$  implique que

$$\Omega = \text{tr } \theta(E + \Delta E - \hat{H}) - \text{tr } \theta(E - \hat{H}) \quad (4.26)$$

Cette hypothèse revient à donner un même poids  $\frac{1}{\Omega}$  à tous les états d'énergie dans la couche d'énergie  $[E, E + \Delta E]$ .

Le nombre d'états dans la couche  $[E, E + \Delta E]$  de l'ensemble microcanonique est alors donné par

$$\Omega(E, \Delta E) = \Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E) = \sigma_{\Delta E}(E) \Delta E \quad (4.27)$$

en termes de la fonction cumulative des états d'énergie (3.39) ou de la densité moyennée (3.41). Il est important de remarquer qu'en mécanique quantique, il est nécessaire de considérer une couche  $\Delta E$  de largeur plus grande que l'espacement moyen entre les niveaux sinon la couche ne contiendrait que zéro ou un état stationnaire et aucune évolution temporelle n'aurait lieu dans l'ensemble microcanonique, ce qui ne correspondait pas à l'image que l'on se fait d'un état macroscopique d'énergie  $E$  où des fluctuations temporelles se produisent.

Dans l'ensemble microcanonique, la valeur moyenne d'une observable peut être évaluée de la manière suivante:

$$\langle A \rangle_{\text{eq}} = \frac{\text{tr } \hat{A} [\theta(E + \Delta E - \hat{H}) - \theta(E - \hat{H})]}{\text{tr } [\theta(E + \Delta E - \hat{H}) - \theta(E - \hat{H})]} \quad (4.28)$$

$$= \frac{\text{tr } \hat{A} \delta_{\Delta E}(E - \hat{H}) \Delta E}{\text{tr } \delta_{\Delta E}(E - \hat{H}) \Delta E} = \frac{\text{tr } \hat{A} \delta_{\Delta E}(E - \hat{H})}{\text{tr } \delta_{\Delta E}(E - \hat{H})} = \frac{1}{\sigma_{\Delta E}(E)} \text{tr } \hat{A} \delta_{\Delta E}(E - \hat{H}) \quad (4.29)$$

en termes de la fonction delta (3.42) de largeur  $\Delta E$  et de la densité (3.41) des états d'énergie moyennée sur l'intervalle d'énergie  $\Delta E$  correspondant à la couche d'énergie de l'ensemble microcanonique.

Dans la limite classique  $\hbar \rightarrow 0$ , le numérateur est donné par le développement de Wigner

$$\text{tr } \hat{A} \delta_{\Delta E}(E - H) \simeq \int \frac{d^f q d^f p}{(2\pi\hbar)^f} A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \delta[E - H_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})] + \mathcal{O}(\hbar^{-f+1}) \quad (4.30)$$

et le dénominateur par

$$\sigma_{\Delta E}(E) \simeq \int \frac{d^f q d^f p}{(2\pi\hbar)^f} \delta[E - H_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})] + \mathcal{O}(\hbar^{-f+1}) \quad (4.31)$$

de sorte que l'on retrouve l'expression classique (4.1)-(4.3) de la valeur moyenne d'une observable:

$$\langle A \rangle_{\text{eq}} \simeq \frac{\int d^f q d^f p A_W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \delta[E - H_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})]}{\int d^f q d^f p \delta[E - H_W(\mathbf{q}, \mathbf{p})]} + \mathcal{O}(\hbar) \quad (4.32)$$

## 4.4 Echange d'énergie entre deux parties d'un système

Envisageons maintenant une partition fictive de notre système macroscopique isolé en deux parties elles-mêmes macroscopiques qui ne peuvent échanger que de l'énergie (voir fig. 4.1). Les deux parties sont donc des sous-systèmes fermés. On suppose que l'énergie d'interaction à l'interface entre les deux parties est négligeable par rapport à l'énergie du système total et que l'on peut effectuer le comptage des états d'énergie des sous-systèmes. Cette hypothèse est valable dans les grands systèmes si l'énergie d'interaction est de courte ou moyenne portée car l'énergie d'interaction à l'interface augmente alors comme l'aire de l'interface tandis que l'énergie totale augmente comme le volume, de sorte que

$$\frac{E_{\text{interface}}}{E_{\text{totale}}} \sim \frac{V^{2/3}l}{V} \sim \frac{l}{V^{1/3}} \xrightarrow[V \rightarrow \infty]{} 0 \quad (4.33)$$

où  $V = V_1 + V_2$  est le volume du système total et  $l$  est la portée de l'interaction.

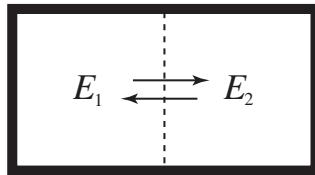


Figure 4.1: Partition d'un système isolé en deux sous-systèmes n'échangeant que de l'énergie. Chaque sous-système est donc fermé.

De manière générale, l'énergie des sous-systèmes peut se définir par les opérateurs

$$\hat{H}_a = \int_{V_a} d\mathbf{r} \hat{h}(\mathbf{r}) \quad (4.34)$$

où  $\hat{h}(\mathbf{r})$  est l'opérateur de densité d'énergie. Nous avons donc que

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (4.35)$$

A cause de l'interaction entre les particules, l'opérateur hamiltonien d'une des parties peut dépendre des degrés de liberté de l'autre partie. Par conséquent, les hamiltoniens des deux parties ne commutent pas en général,  $[\hat{H}_1, \hat{H}_2] \neq 0$ .

Si l'interaction est de courte ou moyenne portée (ce qui exclut l'interaction coulombienne non-écrantée et l'interaction gravitationnelle), on peut négliger la contribution de l'autre sous-partie pour les propriétés de l'une dans la mesure où le volume à l'interface entre les deux parties

## 4.4. ECHANGE D'ÉNERGIE ENTRE DEUX PARTIES D'UN SYSTÈME

87

est négligeable par rapport à ceux des parties selon la condition (4.33). Le système considéré peut être hétérogène, multiphasique, etc..., et les parties quelconques mais macroscopiques. Par conséquent, on peut négliger la dépendance de chaque hamiltonien en les degrés de liberté de l'autre partie, de sorte que ces hamiltoniens commutent approximativement entre eux:

$$[\hat{H}_1, \hat{H}_2] \simeq 0 \quad (4.36)$$

Comme les deux parties échangent de l'énergie, leurs énergies fluctuent au cours du temps. On s'intéresse aux distributions de probabilité de leur énergie définie par les densités de probabilité

$$p_a(E_a) = \langle \delta(E_a - \hat{H}_a) \rangle \quad a = 1 \text{ ou } 2 \quad (4.37)$$

Il s'agit bien de densités de probabilité car elles sont positives et normalisées à l'unité selon

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_a(E_a) dE_a = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta(\hat{E}_a - \hat{H}_a) \rangle dE_a = \langle \hat{I} \rangle = 1 \quad (4.38)$$

La moyenne est évaluée sur l'ensemble microcanonique de la couche d'énergie  $[E, E + \Delta E]$  pour le système total isolé. On peut donc écrire pour la densité d'énergie du sous-système 1

$$p_1(E_1) = \frac{\text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H}) \delta(E_1 - \hat{H}_1)}{\text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H})} \quad (4.39)$$

car  $\theta(E + \Delta E - \hat{H}) - \theta(E - \hat{H}) = \delta_\epsilon(E - \hat{H})\Delta E$  avec  $\epsilon = \Delta E$ .

On peut insérer la relation

$$\int \delta(E'_1 - \hat{H}_1) dE'_1 = \hat{I} \quad (4.40)$$

au dénominateur de l'éq. (4.39) pour obtenir

$$\begin{aligned} p_1(E_1) &= \frac{\text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H}) \delta(E_1 - \hat{H}_1)}{\int dE'_1 \text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H}) \delta(E'_1 - \hat{H}_1)} \\ &= \frac{\text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H}_1 - \hat{H}_2) \delta(E_1 - \hat{H}_1)}{\int dE'_1 \text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H}_1 - \hat{H}_2) \delta(E'_1 - \hat{H}_1)} \\ &= \frac{\text{tr } \delta_\epsilon(E - E_1 - \hat{H}_2) \delta(E_1 - \hat{H}_1)}{\int dE'_1 \text{tr } \delta_\epsilon(E - E'_1 - \hat{H}_2) \delta(E'_1 - \hat{H}_1)} \end{aligned} \quad (4.41)$$

On utilise ici le fait que l'énergie d'interaction entre les sous-systèmes est négligeable et que le comptage des états peut se faire indépendamment sur les deux sous-systèmes. La trace peut alors se factoriser en deux traces partielles et l'on obtient

$$p_1(E_1) \simeq \frac{\text{tr}_2 \delta_\epsilon(E - E_1 - \hat{H}_2) \text{tr}_1 \delta_\epsilon(E_1 - \hat{H}_1)}{\int dE'_1 \text{tr}_2 \delta_\epsilon(E - E'_1 - \hat{H}_2) \text{tr}_1 \delta_\epsilon(E'_1 - \hat{H}_1)} = \frac{\sigma_1(E_1) \sigma_2(E - E_1)}{\int dE'_1 \sigma_1(E'_1) \sigma_2(E - E'_1)} \quad (4.42)$$

si on définit les densités des états d'énergie des deux sous-systèmes par

$$\sigma_a(E_a) = \text{tr}_a \delta_\epsilon(E_a - \hat{H}_a) \quad (4.43)$$

Il s'agit des densités des états d'énergie moyennées sur l'intervalle d'énergie  $\epsilon = \Delta E$  qui est bien plus grand que l'espacement moyen entre les niveaux. Après le changement de variable  $E_2 = E - E'_1$ , l'équation (4.42) pour la densité de probabilité que le sous-système 1 ait l'énergie  $E_1$  devient

$$p_1(E_1) \simeq \frac{\sigma_1(E_1) \sigma_2(E - E_1)}{\int dE'_1 \sigma_1(E'_1) \sigma_2(E - E'_1)}$$

(4.44)

Cette densité est bien normalisée à l'unité selon (4.38). Ce résultat remarquable montre que la densité de probabilité de l'énergie  $E_1$  du sous-système 1 dans l'ensemble microcanonique est donnée uniquement en termes des densités des états d'énergie des sous-systèmes, c'est-à-dire par un simple comptage des états d'énergie des sous-systèmes! L'équation (4.44) est le point de départ de toute la mécanique statistique d'équilibre.

On supposera ici que les densités des états d'énergie croissent avec l'énergie de sorte que la densité de probabilité (4.44) présente un maximum comme représenté sur la fig. 4.2. Il faut noter que la densité des états présente cette propriété de croissance avec l'énergie dans les systèmes de particules mais pas dans les systèmes de spin.

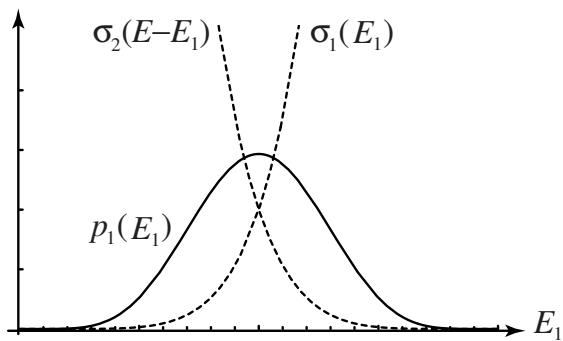


Figure 4.2: Densité de probabilité (4.44) que le sous-système 1 ait l'énergie  $E_1$ .

## 4.5 Introduction de la notion d'entropie

Dans un système macroscopique, la densité des états d'énergie croît exponentiellement avec le nombre de degrés de liberté, c'est-à-dire avec la taille du système, comme nous l'avons vu dans

## 4.5. INTRODUCTION DE LA NOTION D'ENTROPIE

89

le chapitre précédent. Cette propriété concerne aussi bien les systèmes de particules que les systèmes de spins pour autant que les interactions ne soient pas de longue portée. Dans ces systèmes, la densité se comporte typiquement comme

$$\sigma_{\Delta E}(E) \simeq C(V, N, E, \Delta E) e^{VI(\frac{E}{V}, \frac{N}{V})} \quad (4.45)$$

où  $N$  est le nombre de particules ou de spins,  $V$  est le volume,  $I(\frac{E}{V}, \frac{N}{V})$  est une fonction non-négative, et  $C(V, N, E, \Delta E)$  est une fonction à comportement sous-exponentiel en le volume c'est-à-dire telle que

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln C(V, N, E, \Delta E) = 0 \quad (4.46)$$

Sous ses conditions, le maximum de la densité (4.44) coïncide avec la valeur moyenne de l'énergie du sous-système  $E_1$ . En effet, toute valeur moyenne sera donnée par une intégrale qui s'évaluera par la méthode de plus forte pente dans la limite thermodynamique  $N, V \rightarrow \infty$ ,  $\frac{N}{V} = n$  et la valeur la plus probable de l'énergie coïncidera avec la valeur moyenne. La fonction  $VI(\frac{E}{V}, \frac{N}{V})$  joue un rôle essentiel et, comme nous allons le constater ci-après, cette fonction peut s'identifier avec l'entropie du système.

Pour un système isolé dans l'ensemble statistique microcanonique, on définit l'entropie comme

$$S \equiv k_B \ln \Omega \quad (4.47)$$

où  $\Omega(E, \Delta E) = \sigma_{\Delta E}(E)\Delta E$  est le nombre des micro-états du système dont l'énergie totale se trouve dans l'intervalle  $[E, E + \Delta E]$ . Cette définition est due à Boltzmann [1, 2]. Par conséquent, l'entropie est une grandeur qui permet d'évaluer la densité des états d'énergie d'un système isolé selon

$$\sigma_{\Delta E}(E) = \frac{1}{\Delta E} \exp \frac{S}{k_B} \quad (4.48)$$

Si on compare à (4.45), nous avons que

$$I = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S}{k_B V} \quad (4.49)$$

représenterait l'entropie par unité de volume divisée par la constante de Boltzmann. Pour que cette identification soit correcte, il faut vérifier que cette définition satisfait un certain nombre de conditions et, en particulier, que les températures dans les sous-systèmes 1 et 2 sont égales à l'équilibre thermodynamique établi dans l'ensemble microcanonique.

Pour procéder à cette vérification, on exprime l'équation (4.44) en termes des entropies des deux sous-systèmes

$$p_1(E_1) = \frac{\sigma_1(E_1)\Delta E \sigma_2(E - E_1)\Delta E}{\int dE'_1 \sigma_1(E'_1)\Delta E \sigma_2(E - E'_1)\Delta E} = \frac{e^{\frac{1}{k_B}[S_1(E_1) + S_2(E - E_1)]}}{\int dE'_1 e^{\frac{1}{k_B}[S_1(E'_1) + S_2(E - E'_1)]}} \quad (4.50)$$

On développe ensuite l'argument de l'exponentielle autour de la valeur la plus probable de l'énergie  $\bar{E}_1$  qui est en fait la valeur où cet argument atteint son maximum:

$$\begin{aligned} S_1(E_1) + S_2(E - E_1) &= S_1(\bar{E}_1) + S_2(E - \bar{E}_1) + \underbrace{\left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)}_{=0} (\bar{E}_1) (E_1 - \bar{E}_1) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right)_{\bar{E}_1} (E_1 - \bar{E}_1)^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.51)$$

et on trouve la condition

$$\boxed{\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad \text{en} \quad E_1 = \bar{E}_1 \quad \text{et} \quad E_2 = E - \bar{E}_1} \quad (4.52)$$

Cette condition détermine l'énergie la plus probable  $\bar{E}_1$  du sous-système 1, ainsi que celle  $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$  du sous-système 2. Elle peut se comprendre comme la condition d'égalité des températures entre les sous-systèmes 1 et 2 car, si on identifie l'entropie par la relation (4.47), alors les températures des sous-systèmes sont définies selon

$$\boxed{\frac{1}{T_i} \equiv \frac{\partial S_i}{\partial E_i}} \quad (4.53)$$

c'est-à-dire que

$$\frac{1}{k_B T_i} = \frac{1}{\Omega_i(E_i, \Delta E)} \frac{\partial \Omega_i(E_i, \Delta E)}{\partial E_i(E_i)} = \frac{1}{\sigma_i(E_i)} \frac{\partial \sigma_i(E_i)}{\partial E_i} \quad (4.54)$$

en termes des densités des états d'énergie. La relation (4.52) exprime alors l'égalité des températures

$$T_1 = T_2 \equiv T \quad (4.55)$$

comme il se doit à l'équilibre thermodynamique. Ce résultat montre la consistance des hypothèses de connection entre la mécanique statistique dans l'ensemble microcanonique et celles de la thermodynamique. C'est sur cette consistance que repose la connection entre les mondes macroscopique et microscopique.

## 4.6 Changement adiabatique de volume

Pour établir le lien avec la relation de Gibbs de la thermodynamique, il faut savoir comment l'énergie moyenne varie avec le volume  $V$ .

## 4.6. CHANGEMENT ADIABATIQUE DE VOLUME

91

Pour ce faire, on considère un accroissement de volume de  $V$  à  $V + dV$ . Cet accroissement s'effectue par exemple en augmentant la longueur  $L_x$  d'un des côtés du volume supposé parallélépipédique :  $V = L_x L_y L_z \rightarrow V + dV = (L_x + dL_x) L_y L_z$ . Les niveaux quantiques d'énergie se déforment de manière paramétrique comme le montre la fig. 4.3. En général, si le volume augmente, les niveaux descendent.

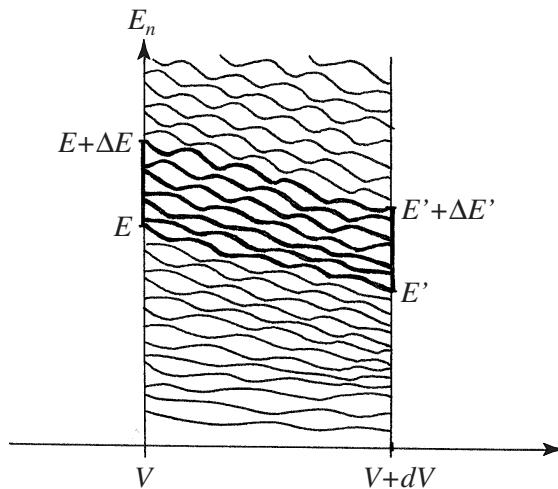


Figure 4.3: Déformation paramétrique des niveaux quantiques du système lorsque le volume change de  $V$  à  $V + dV$ . La couche d'énergie de l'ensemble microcanonique considéré s'étend de l'énergie inférieure  $E$  à l'énergie supérieure  $E + \Delta E$  lorsque le volume est égal à  $V$ .

On fait l'hypothèse que l'état du système est un état microcanonique d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$  lorsque le volume vaut  $V$ .

On suppose que l'on effectue l'augmentation de volume de manière adiabatique, c'est-à-dire suffisamment lentement pour que l'entropie ne varie pas:

$$dS \simeq 0 \quad (4.56)$$

Comme l'entropie est une fonction du nombre des états quantiques d'énergie entre  $E$  et  $E + \Delta E$ , il faut que la masse de probabilité reste localisée sur tous les niveaux associés lors de la déformation de  $V$  en  $V + dV$ . Cette hypothèse est justifiée si la déformation est suffisamment lente comme nous l'avons montré précédemment. Si la déformation s'effectue à la vitesse  $\epsilon = \frac{dL_x}{dt}$ , la masse de probabilité en dehors de l'intervalle d'énergie déterminée par les états de départ augmente seulement comme  $\epsilon^2 t$  ce qui est négligeable si  $\epsilon$  est suffisamment petit.

Comme la masse de probabilité est essentiellement inchangée dans la transformation, l'entropie est également inchangée comme il se doit pour un processus adiabatique et la relation (4.56) est satisfaite.

On suppose que la déformation du niveau parti de l'énergie  $E$  le déplace jusqu'à l'énergie  $E'$ . Comme le nombre des états qui lui sont inférieurs est constant dans la déformation, ces deux énergies sont reliées par

$$\Sigma(E, V) = \Sigma(E', V + dV) \quad (4.57)$$

et, de même, pour un niveau parti de l'énergie  $E + \Delta E$ :

$$\Sigma(E + \Delta E, V) = \Sigma(E' + \Delta E', V + dV) \quad (4.58)$$

Par ailleurs, la pression est toujours définie par la relation mécanique

$$P \equiv -\frac{\partial E}{\partial V} \quad (4.59)$$

Cette relation doit être utilisée en supposant que l'on effectue une moyenne sur les très petites déformations des niveaux d'énergie de sorte à définir une pression moyenne  $P(E)$  pour l'ensemble microcanonique distribué entre  $E$  et  $E + \Delta E$ .

Lors du changement adiabatique, l'énergie  $E$  du niveau inférieur de la couche d'énergie se déplace donc en moyenne selon

$$E' = E - P(E) dV \quad (4.60)$$

De même, le niveau supérieur est déplacé depuis l'énergie  $E + \Delta E$  vers l'énergie

$$E' + \Delta E' = E + \Delta E - P(E + \Delta E) dV \quad (4.61)$$

de sorte que  $\Delta E' \simeq \Delta E$ .

Par conséquent, l'invariance adiabatique du nombre d'états quantiques dans la couche d'énergie permet d'écrire

$$\begin{aligned} \Omega(E, V; \Delta E) &= \Sigma(E + \Delta E, V) - \Sigma(E, V) = \Sigma(E' + \Delta E', V + dV) - \Sigma(E', V + dV) \\ &= \sigma_{\Delta E}(E, V) \Delta E \quad \simeq \quad \sigma_{\Delta E}(E', V + dV) \Delta E \\ &= \sigma_{\Delta E}(E - P dV, V + dV) \Delta E \end{aligned} \quad (4.62)$$

ce qui s'exprime de manière équivalente en termes de l'entropie:

$$\begin{aligned} S(E, V) &\simeq S(E - P dV, V + dV) \\ &\simeq S(E, V) - P \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dV + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \end{aligned} \quad (4.63)$$

## 4.7. CHANGEMENT ADIABATIQUE DU NOMBRE DE PARTICULES

93

d'où l'on déduit que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = P \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{P}{T} \quad (4.64)$$

On a ainsi démontré la relation thermodynamique

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (4.65)$$

qui est équivalente à la relation de Gibbs

$$dE = TdS - PdV \quad (4.66)$$

L'hypothèse de départ est l'identification (4.47) de l'entropie comme proportionnelle au logarithme du nombre des états quantiques dans la couche d'énergie de l'ensemble microcanonique. La température s'introduit d'après sa définition thermodynamique

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \quad (4.67)$$

tandis que la pression est une grandeur mécanique définie d'après (4.59).

On remarquera que l'énergie du système change lors de la transformation adiabatique. Cependant, le système avant et après la transformation est dans un ensemble statistique microcanonique si la transformation est suffisamment lente. L'ensemble microcanonique après la transformation adiabatique est différent de l'ensemble avant la transformation. Au cours de la transformation adiabatique, le système échange de l'énergie avec le monde extérieur par l'effet du changement de volume. Au cours de la transformation, le système ne peut pas être considéré comme isolé mais il le redevient à la fin de la transformation.

## 4.7 Changement adiabatique du nombre de particules

Un raisonnement analogue au précédent peut s'appliquer pour déterminer les variations de l'entropie avec le nombre de particules. On supposera ici que le système se compose d'une seule espèce de particules.

La fonction cumulative des états quantiques, de même que la densité des états et l'entropie sont alors des fonctions du nombre  $N$  de particules

$$S = S(E, V, N) \quad (4.68)$$

On envisage ici aussi un changement adiabatique qui augmente d'une unité le nombre de particules dans le système. Cette opération consiste à amener une particule de l'extérieur, par exemple, le long d'un conduit et de la pousser dans le volume  $V$ .

Cette opération peut s'envisager comme une déformation paramétrique du hamiltonien

$$H(\lambda) = \sum_{i=1}^{N+1} \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u_\lambda^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N+1} u^{(2)}(r_{ij}) \quad (4.69)$$

où le potentiel extérieur  $u_\lambda^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  dépend du paramètre  $\lambda$ . Lorsque  $\lambda = 0$ , ce potentiel présente deux puits séparés par une barrière infranchissable. Un des deux puits est suffisamment grand pour contenir  $N$  particules et son potentiel est donné par  $u^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ , tandis que l'autre puits est petit et ne contient qu'une seule particule. Lorsque  $0 < \lambda < 1$ , la barrière diminue et le petit puits se rétrécit pour finalement fusionner avec le grand. Lorsque  $\lambda = 1$ , le potentiel forme un seul puits qui est identique au grand puits de départ,  $u_1^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) = u^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ , et qui contient donc  $N+1$  particules. La figure 4.4 montre schématiquement la déformation paramétrique des niveaux quantiques d'énergie du hamiltonien dans ce processus.

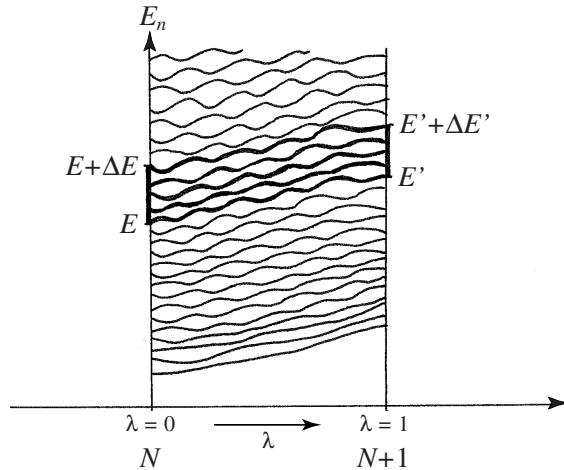


Figure 4.4: Déformation paramétrique des niveaux quantiques du système lorsque le nombre de particules change de  $N$  à  $N+1$  selon le hamiltonien paramétrique (4.69).

On suppose comme précédemment que le changement est adiabatique, c'est-à-dire suffisamment lent, pour que la masse de probabilité entre les niveaux partant de  $E$  et de  $E + \Delta E$  reste presque constante dans le changement adiabatique de sorte que  $dS = 0$ . Dans cette transformation, l'énergie change selon

$$E' = E + \mu dN \quad (4.70)$$

## 4.7. CHANGEMENT ADIABATIQUE DU NOMBRE DE PARTICULES

95

où  $\mu$  est le potentiel chimique et  $dN = 1$ . Dans cette relation, le potentiel chimique  $\mu$  est le résultat d'une moyenne sur tous les états compris entre  $E$  et  $E + \Delta E$ , ce qui permet de négliger les très petites déformations des niveaux individuels. On trouve que

$$\Omega(E, V, N; \Delta E) = \sigma_{\Delta E}(E, V, N) \Delta E \simeq \sigma_{\Delta E}(E + \mu dN, V, N + dN) \Delta E \quad (4.71)$$

ou encore

$$S(E, V, N) \simeq S(E + \mu dN, V, N + dN) \quad (4.72)$$

de sorte que

$$0 = \mu \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (4.73)$$

ou encore que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (4.74)$$

On peut ainsi compléter la relation thermodynamique

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (4.75)$$

et l'on retrouve la relation de Gibbs

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (4.76)$$

On généralise aisément le raisonnement précédent au cas d'un système qui contient plusieurs espèces de particules pour obtenir

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E,V,N_j(\neq i)} = -\frac{\mu_i}{T} \quad (4.77)$$

et la relation de Gibbs

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad (4.78)$$

On remarquera qu'à la fin de la transformation adiabatique, le système se retrouve dans un ensemble statistique microcanonique si la transformation a été suffisamment lente. Ce nouvel ensemble microcanonique est différent de celui de départ car il a changé d'énergie et de nombre de particules. Cependant, avant et après la transformation adiabatique, l'énergie et le nombre de particules sont toujours des variables non-fluctuantes car leur distribution de probabilité est triviale: l'énergie est fixée dans un petit intervalle  $\Delta E$  et le nombre de particules est aussi fixé.

## 4.8 Fluctuations de l'énergie

Nous considérons ici les fluctuations d'énergie dues à l'échange d'énergie seulement entre les deux parties d'un système. Il est important de remarquer que le terme quadratique du développement (4.51) détermine l'amplitude des fluctuations autour des valeurs moyennes. En effet, la dérivée seconde de l'entropie par rapport à l'énergie à volume constant est reliée à la capacité calorifique à volume constant

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (4.79)$$

selon

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} \quad (4.80)$$

Par conséquent, le développement (4.51) s'écrit

$$S_1(E_1) + S_2(E - E_1) = S_1(\bar{E}_1) + S_2(E - \bar{E}_1) - \frac{1}{2T^2} \left( \frac{1}{C_{V1}} + \frac{1}{C_{V2}} \right) (E_1 - \bar{E}_1)^2 + \dots \quad (4.81)$$

avec  $T_1 = T_2 = T$ .

L'intégrale au dénominateur de la densité de probabilité (4.50) que le sous-système 1 ait l'énergie  $E_1$  peut alors être calculée

$$\begin{aligned} \int dE'_1 e^{\frac{1}{k_B} [S_1(E'_1) + S_2(E - E'_1)]} &\simeq e^{\frac{1}{k_B} [S_1(\bar{E}_1) + S_2(E - \bar{E}_1)]} \int dE'_1 e^{-\frac{1}{2k_B T^2} \left( \frac{1}{C_{V1}} + \frac{1}{C_{V2}} \right) (E'_1 - \bar{E}_1)^2} \\ &= e^{\frac{1}{k_B} [S_1(\bar{E}_1) + S_2(E - \bar{E}_1)]} \sqrt{\frac{2\pi k_B T^2}{\frac{1}{C_{V1}} + \frac{1}{C_{V2}}}} \end{aligned} \quad (4.82)$$

de sorte que la densité de probabilité devient

$$p_1(E_1) \simeq \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T^2} \left( \frac{1}{C_{V1}} + \frac{1}{C_{V2}} \right)} e^{-\frac{1}{2k_B T^2} \left( \frac{1}{C_{V1}} + \frac{1}{C_{V2}} \right) (E_1 - \bar{E}_1)^2} \quad (4.83)$$

La condition de stabilité est que  $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V < 0$  et, par conséquent, la capacité calorifique est positive  $C_V > 0$ . Il s'agit d'une distribution gaussienne de moyenne  $\bar{E}_1$ . Ceci confirme que, dans la limite d'un grand système, l'énergie la plus probable est égale à l'énergie moyenne

$$\langle E_1 \rangle = \bar{E}_1 \quad (4.84)$$

L'écart-type de l'énergie  $E_1$  est

$$\Delta E_1 = \sqrt{\langle (E_1 - \bar{E}_1)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T^2}{\frac{1}{C_{V1}} + \frac{1}{C_{V2}}}} \quad (4.85)$$

## 4.9. FLUCTUATIONS DU NOMBRE DE PARTICULES

97

Il faut remarquer ici que la capacité calorifique, de même que l'énergie, sont des grandeurs extensives, de sorte que  $\Delta E_1 \sim \sqrt{V}$  et  $\frac{\Delta E_1}{\bar{E}_1} \sim \frac{1}{\sqrt{V}}$ . Par conséquent, les fluctuations autour de l'énergie moyenne deviennent négligeables dans la limite  $V \rightarrow \infty$ .

## 4.9 Fluctuations du nombre de particules

Si le système se subdivise en deux sous-systèmes qui peuvent échanger non seulement de l'énergie mais aussi des particules d'une seule espèce, on peut introduire les opérateurs de nombre de particules dans chaque sous-système d'après

$$\hat{N}_a = \int_{V_a} d\mathbf{r} \hat{n}(\mathbf{r}) \quad (4.86)$$

où  $\hat{n}(\mathbf{r})$  est la densité des particules. Le nombre total de particules est alors donné par

$$\hat{N}_1 + \hat{N}_2 = \hat{N}_{\text{tot}} \quad (4.87)$$

On peut introduire les probabilités que chaque sous-système contienne un certain nombre de particules et

$$P_a(N_a) = \underbrace{\langle \theta(N_a + \frac{1}{2} - \hat{N}_a) - \theta(\hat{N}_a - N_a + \frac{1}{2}) \rangle}_{\hat{P}(N_a)} \quad (4.88)$$

avec

$$\sum_{N_a=0}^{\infty} P_a(N_a) = 1 \quad (4.89)$$

$\hat{P}(N_a)$  est un projecteur sur les états avec  $N_a$  particules.

Dans la même approximation où l'on néglige l'énergie d'interaction entre les deux sous-systèmes si ceux-ci sont suffisamment grands, on peut définir les hamiltoniens d'après l'équation (4.34) en termes de la densité d'énergie. Les opérateurs hamiltoniens ainsi définis commutent avec les opérateurs de nombre de particules

$$[\hat{N}_a, \hat{H}_b] \simeq 0 \quad \text{pour } a, b = 1 \text{ ou } 2 \quad (4.90)$$

et l'on peut définir les densités de probabilité qu'un sous-système ait une certaine énergie et un certain nombre de particules

$$p_a(E_a, N_a) = \langle \delta(E_a - \hat{H}_a) \hat{P}(N_a) \rangle \quad (4.91)$$

qui sont normalisées selon

$$\sum_{N_a=0}^{\infty} \int dE_a p_a(E_a, N_a) = 1 \quad (4.92)$$

On peut effectuer un raisonnement analogue à celui qui mène à la relation (4.44) en utilisant aussi:

$$\sum_{N_1=0}^{\infty} \hat{P}(N_1) = \hat{I} \quad (4.93)$$

La densité de probabilité que le sous-système 1 ait l'énergie  $E_1$  et  $N_1$  particules est donnée par

$$\begin{aligned} p_1(E_1, N_1) &= \frac{\text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H}) \delta(E_1 - \hat{H}_1) \hat{P}(N_1)}{\text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H})} \\ &= \frac{\text{tr } \delta_\epsilon(E - E_1 - \hat{H}_2) \delta(E_1 - \hat{H}_1) \hat{P}(N_1)}{\sum_{N'_1=0}^{\infty} \int dE'_1 \underbrace{\text{tr } \delta_\epsilon(E - \hat{H})}_{\delta_\epsilon(E - E'_1 - \hat{H}_2)} \delta(E'_1 - \hat{H}_1) \hat{P}(N'_1)} \end{aligned} \quad (4.94)$$

Après l'introduction des densités des états  $\sigma_i(E_i, N_i)$ , on obtient

$$p_1(E_1, N_1) \simeq \boxed{\frac{\sigma_1(E_1, N_1) \sigma_2(E - E_1, N - N_1)}{\sum_{N'_1=0}^{\infty} \int dE'_1 \sigma_1(E'_1, N'_1) \sigma_2(E - E'_1, N - N'_1)}} \quad (4.95)$$

En introduisant l'entropie d'après sa définition (4.47), on trouve que

$$p_1(E_1, N_1) \simeq \frac{e^{\frac{1}{k_B}[S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N - N_1)]}}{\sum_{N'_1=0}^{\infty} \int dE'_1 e^{\frac{1}{k_B}[S_1(E'_1, N'_1) + S_2(E - E'_1, N - N'_1)]}} \quad (4.96)$$

L'entropie peut se développer autour des valeurs les plus probables pour l'énergie  $\bar{E}_1$  et le nombre de particules  $\bar{N}_1$

$$\begin{aligned} S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N - N_1) &= S_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1) + S_2(E - \bar{E}_1, N - \bar{N}_1) \\ &+ \underbrace{\left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)}_{=0} \Big|_{\bar{E}_1, \bar{N}_1} (E_1 - \bar{E}_1) + \underbrace{\left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)}_{=0} \Big|_{\bar{E}_1, \bar{N}_1} (N_1 - \bar{N}_1) \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right) \Big|_{\bar{E}_1, \bar{N}_1} (E_1 - \bar{E}_1)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial N_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial N_2^2} \right) \Big|_{\bar{E}_1, \bar{N}_1} (N_1 - \bar{N}_1)^2 \\ &+ \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial N_1} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2 \partial N_2} \right) \Big|_{\bar{E}_1, \bar{N}_1} (E_1 - \bar{E}_1)(N_1 - \bar{N}_1) + \dots \end{aligned} \quad (4.97)$$

## 4.9. FLUCTUATIONS DU NOMBRE DE PARTICULES

99

La valeur la plus probable pour le nombre de particules dans le sous-système 1 est déterminée par la condition

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \Big|_{\bar{E}_1, \bar{N}_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Big|_{\bar{E}_2, \bar{N}_2} \quad \text{avec } \bar{E}_2 = E - \bar{E}_1 \text{ et } \bar{N}_2 = N - \bar{N}_1 \quad (4.98)$$

qui revient à la condition

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \quad (4.99)$$

Comme les températures sont égales à la valeur la plus probable de l'énergie  $E_1 = \bar{E}_1$ , nous obtenons la condition d'équilibre chimique qui requiert l'égalité des potentiels chimiques entre les deux sous-systèmes qui échangent des particules:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (4.100)$$

L'énergie  $E_1$  et le nombre de particules  $N_1$  ont des fluctuations gaussiennes autour de leur valeur moyenne d'équilibre. Par exemple, les fluctuations du nombre de particules sont déterminées par

$$P_1(N_1) = \int dE_1 p_1(E_1, N_1) \simeq \frac{e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial N_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial N_2^2} \right)_{T, \bar{N}_1} (N_1 - \bar{N}_1)^2}}{\sqrt{\frac{-2\pi k_B T}{\left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial N_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial N_2^2} \right)_{T, \bar{N}_1}}} \quad (4.101)}$$

Après l'intégration sur l'énergie  $E_1$ , les dérivées seconde des entropies  $S_1$  et  $S_2$  doivent être évaluées dans l'éq. (4.101) à température constante et non plus à énergie constante comme dans l'éq. (4.97). En effet, dans la distribution de probabilité jointe (4.96)-(4.97), les fluctuations sur le nombre  $N_1$  de particules et sur l'énergie  $E_1$  sont en général statistiquement corrélées. La distribution de probabilité intégrée (4.101) décrit donc des fluctuations sur le nombre  $N_1$  de particules qui peuvent être corrélées avec des fluctuations d'énergie  $E_1$ . Comme le système est supposé se trouver à l'équilibre thermodynamique, il faut néanmoins que soit satisfaite la condition d'équilibre

$$T_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1) = T_2(E - \bar{E}_1, N - \bar{N}_1) = T \quad (4.102)$$

En utilisant cette condition et l'éq. (4.74), on obtient la distribution sous la forme

$$P_1(N_1) = \frac{e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{T, \bar{N}_1} (N_1 - \bar{N}_1)^2}}{\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{T, \bar{N}_1}}} \quad (4.103)}$$

Ce résultat découle aussi de l'étude de la stabilité de l'équilibre thermodynamique. Comme ni la température ni le volume ne sont des variables fluctuantes dans le problème qui nous occupe ici, on peut supposer  $\delta T = 0$  et  $\delta V = 0$  de sorte que

$$\begin{aligned} \sum_{a=1,2} \delta^2 S_a &= -\frac{1}{2T} \sum_{a=1,2} \delta \mu_a \delta N_a \\ &= -\frac{1}{2T} \sum_{a=1,2} \left( \frac{\partial \mu_a}{\partial N_a} \right)_T \delta N_a^2 \\ &= -\frac{1}{2T} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{T, \bar{N}_1} \delta N_1^2 \end{aligned} \quad (4.104)$$

avec  $\delta N_1 = N_1 - \bar{N}_1 = -\delta N_2$  et l'on retrouve la distribution de probabilité (4.103). Le nombre moyen de particules est donc donné par la valeur la plus probable  $\bar{N}_1$  tandis que l'écart-type est

$$\Delta N_1 = \sqrt{\langle (\hat{N}_1 - \langle \hat{N}_1 \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} + \frac{\partial \mu_2}{\partial N_2} \right)_{T, \bar{N}_1}}} \quad (4.105)$$

## 4.10 Fluctuations du volume

On peut supposer que les deux parties du système isolé sont séparées par un piston mobile qui empêche l'échange des particules entre les deux parties (voir fig. 4.5). On suppose par ailleurs que l'énergie peut être échangée à travers le piston. Dans un tel système, l'énergie et le volume de chaque partie fluctuent, mais leur nombre de particules  $N_1$  ou  $N_2$  reste constant. La densité de probabilité que le système 1 ait l'énergie  $E_1$  et le volume  $V_1$  est donnée par

$$p_1(E_1, V_1) = \frac{\sigma_1(E_1, V_1) \sigma_2(E - E_1, V - V_1)}{\int dE'_1 dV'_1 \sigma_1(E'_1, V'_1) \sigma_2(E - E'_1, V - V'_1)} \quad (4.106)$$

où  $\sigma_i(E_i, V_i)$  est la densité des états de la partie No. *i*. La dépendance en le nombre de particules peut être ignorée car ce nombre de fluctue pas.

En introduisant l'entropie d'après sa définition (4.47), on trouve que

$$p_1(E_1, V_1) = \frac{e^{\frac{1}{k_B} [S_1(E_1, V_1) + S_2(E - E_1, V - V_1)]}}{\int dE'_1 dV'_1 e^{\frac{1}{k_B} [S_1(E'_1, V'_1) + S_2(E - E'_1, V - V'_1)]}} \quad (4.107)$$

## 4.10. FLUCTUATIONS DU VOLUME

101

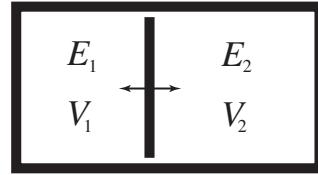


Figure 4.5: Système isolé divisé en deux parties séparées par un piston mobile mais impénétrable aux particules.

On développe l'entropie autour des valeurs les plus probables  $\bar{E}_1$  et  $\bar{V}_1$ :

$$\begin{aligned}
 S_1(E_1, V_1) + S_2(E - E_1, V - V_1) &= S_1(\bar{E}_1, \bar{V}_1) + S_2(E - \bar{E}_1, V - \bar{V}_1) \\
 &+ \underbrace{\left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\bar{E}_1, \bar{V}_1}}_{=0} (E_1 - \bar{E}_1) + \underbrace{\left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{\bar{E}_1, \bar{V}_1}}_{=0} (V_1 - \bar{V}_1) \\
 &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right)_{\bar{E}_1, \bar{V}_1} (E_1 - \bar{E}_1)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} \right)_{\bar{E}_1, \bar{V}_1} (V_1 - \bar{V}_1)^2 \\
 &+ \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1 \partial V_1} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2 \partial V_2} \right)_{\bar{E}_1, \bar{V}_1} (E - \bar{E}_1)(V_1 - \bar{V}_1) + \dots
 \end{aligned} \tag{4.108}$$

Comme  $\bar{E}_1$  et  $\bar{V}_1$  sont les valeurs les plus probables du maximum de la densité de probabilité, on en déduit que

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(\bar{E}_1, \bar{V}_1) = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E - \bar{E}_1, V - \bar{V}_1) \tag{4.109}$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1}(\bar{E}_1, \bar{V}_1) = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}(E - \bar{E}_1, V - \bar{V}_1) \tag{4.110}$$

La première relation exprime l'équilibre thermique par l'égalité des températures, tandis que la deuxième exprime l'équilibre par l'égalité des pressions:

$$T_1 = T_2 \quad (\text{équilibre thermique}) \tag{4.111}$$

$$P_1 = P_2 \quad (\text{équilibre mécanique}) \tag{4.112}$$

Au-delà, les termes quadratiques décrivent les fluctuations. En particulier, les fluctuations de volume sont données par

$$p_1(V_1) = \int dE_1 p_1(E_1, V_1) \simeq \frac{e^{\frac{1}{2k_B} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} \right)_{T, \bar{V}_1} (V_1 - \bar{V}_1)^2}}{\sqrt{\frac{-2\pi k_B}{\left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} \right)_{T, \bar{V}_1}}} \tag{4.113}$$

qui est obtenue comme pour les fluctuations du nombre de particules sous la condition d'équilibre thermique

$$T_1(\bar{E}_1, \bar{V}_1) = T_1(E - \bar{E}_1, V - \bar{V}_1) = T \quad (4.114)$$

Or nous savons que

$$\frac{P_i}{T_i} = \left( \frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{E_i, N_i} \quad (4.115)$$

et que la compressibilité isotherme est définie par

$$\kappa_{T_i} = -\frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial V_i}{\partial P_i} \right)_{T, N_i} = -\frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial P_i}{\partial V_i} \right)_{T, N_i} \quad (4.116)$$

de sorte que

$$\left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial V_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial V_2^2} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial P_1}{\partial V_1} \right)_{T, N_1} + \left( \frac{\partial P_2}{\partial V_2} \right)_{T, N_2} \right] = -\frac{1}{T} \left( \frac{1}{\bar{V}_1 \kappa_{T_1}} + \frac{1}{\bar{V}_2 \kappa_{T_2}} \right) \quad (4.117)$$

Les fluctuations de volume obéissent donc à la distribution gaussienne

$$p_1(V_1) \simeq \frac{e^{-\frac{1}{2k_B T} \left( \frac{1}{\bar{V}_1 \kappa_{T_1}} + \frac{1}{\bar{V}_2 \kappa_{T_2}} \right) (V_1 - \bar{V}_1)^2}}{\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\frac{1}{\bar{V}_1 \kappa_{T_1}} + \frac{1}{\bar{V}_2 \kappa_{T_2}}}}} \quad (4.118)$$

Ce résultat s'obtient également à partir de la relation thermodynamique

$$\sum_{a=1,2} \delta^2 S_a = -\frac{1}{2T} \sum_{a=1,2} \delta P_a \delta V_a = -\frac{1}{2T} \left( \frac{1}{\bar{V}_1 \kappa_{T_1}} + \frac{1}{\bar{V}_2 \kappa_{T_2}} \right) \delta V_1^2 \quad (4.119)$$

où  $\delta V_1 = V_1 - \bar{V}_1 = -\delta V_2$ , en accord avec la distribution de probabilité (4.118). L'écart-type des fluctuations de volume est donc donné en termes des compressibilités isothermes d'après

$$\Delta V_1 = \sqrt{\langle (V_1 - \bar{V}_1)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{\frac{1}{\bar{V}_1 \kappa_{T_1}} + \frac{1}{\bar{V}_2 \kappa_{T_2}}}} \quad (4.120)$$

## 4.11 Distribution en énergie de Boltzmann

On considère le cas d'un sous-système 1 de taille moyenne en contact avec un très grand sous-système 2 avec lequel il échange de l'énergie. Le sous-système 2 joue le rôle de réservoir thermique ou thermostat pour le sous-système 1. Sous cette condition, nous avons que

$$V \simeq V_2 \gg V_1 \quad \text{et} \quad E \simeq \bar{E}_2 \gg \bar{E}_1 \quad (4.121)$$

## 4.11. DISTRIBUTION EN ÉNERGIE DE BOLTZMANN

103

Cependant, on suppose toujours le sous-système 1 suffisamment grand pour négliger l'énergie d'interaction à la surface de contact entre les sous-systèmes 1 et 2 par rapport à l'énergie à l'intérieur du sous-système 1.

Sous ces conditions, la relation fondamentale (4.44) s'applique toujours et on exprimera ici seulement la densité des états d'énergie du réservoir 2 en termes de son entropie pour obtenir

$$p_1(E_1) \simeq \frac{\sigma_1(E_1) \sigma_2(E - E_1) \Delta E}{\int dE'_1 \sigma_1(E'_1) \sigma_2(E - E_1) \Delta E} \simeq \frac{\sigma_1(E_1) e^{\frac{1}{k_B} S_2(E - E_1)}}{\int dE'_1 \sigma_1(E'_1) e^{\frac{1}{k_B} S_2(E - E'_1)}} \quad (4.122)$$

On développe l'entropie en série de Taylor de l'énergie  $E_1$  qui est petite par rapport à l'énergie totale  $E$ :

$$\begin{aligned} S_2(E - E_1) &= S_2(E) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E) E_1 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}(E) E_1^2 + \dots \\ &= S_2(E) - \frac{1}{T} E_1 - \frac{1}{2T^2 C_{V2}} E_1^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.123)$$

où  $T = T_1 = T_2$  est la température commune aux sous-systèmes 1 et 2 qui sont en équilibre. De plus, la capacité calorifique du réservoir est proportionnelle à sa taille de sorte que

$$C_{V2} \propto V_2 \quad (4.124)$$

En introduisant dans la densité d'énergie, on obtient

$$p_1(E_1) = \frac{\sigma_1(E_1) e^{\frac{1}{k_B} S_2(E)} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} e^{-\frac{E_1^2}{2k_B T^2 C_{V2}} + \dots}}{\int dE'_1 \sigma_1(E'_1) e^{\frac{1}{k_B} S_2(E)} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} e^{-\frac{E_1^2}{2k_B T^2 C_{V2}} + \dots}} \quad (4.125)$$

On suppose ici que le réservoir 2 est arbitrairement grand ce qui revient à prendre la limite où  $V_2 \rightarrow \infty$ . Dans ce cas, le dernier facteur à caractère gaussien disparaît au numérateur et au dénominateur de l'équation (4.125) car  $C_{V2} \rightarrow \infty$ . De plus, les facteurs  $e^{S_2/k_B}$  se simplifient et nous obtenons la **distribution de Boltzmann**

$$p_1(E_1) = \frac{\sigma_1(E_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{\int dE'_1 \sigma_1(E'_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}}} \quad (4.126)$$

Cette distribution donne un poids de probabilité proportionnel à  $e^{-\frac{E_1}{k_B T}}$  à chaque niveau d'énergie du sous-système 1. En effet, si on suppose que le sous-système est décrit par le hamiltonien  $\hat{H}_1$  dont les valeurs propres et vecteurs propres sont

$$\hat{H}_1 |E_1, j\rangle = E_1 |E_1, j\rangle \quad (4.127)$$

la valeur moyenne d'une observable qui est une fonction de  $\hat{H}_1$  est donnée par

$$\begin{aligned} \langle A(\hat{H}_1) \rangle &= \frac{\sum_{|E_1\rangle} A(E_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{\sum_{|E_1\rangle} e^{-\frac{E_1}{k_B T}}} \\ &\simeq \frac{\int dE_1 A(E_1) \sigma(E_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{\int dE_1 \sigma(E_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}}} \\ &= \int dE_1 A(E_1) p_1(E_1) \end{aligned} \quad (4.128)$$

et l'on retrouve la distribution (4.126) en utilisant la définition (3.40) de la densité des états d'énergie. En résumé, la distribution de Boltzmann attribue un poids de probabilité proportionnel à  $e^{-\frac{E}{k_B T}}$  à chaque niveau d'énergie  $E$  d'un sous-système en contact avec un réservoir thermique (ou thermostat) à la température  $T$ .

L'énergie moyenne  $E_1$  est donnée par la condition

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(\bar{E}_1) = \frac{k_B}{\sigma_1(\bar{E}_1)} \frac{\partial \sigma_1}{\partial E_1}(\bar{E}_1) = \frac{1}{T} \quad (4.129)$$

et l'écart-type de l'énergie du sous-système par l'équation (4.85) qui devient ici

$$\Delta E_1 = \sqrt{\langle (E_1 - \bar{E}_1)^2 \rangle} = \sqrt{k_B T^2 C_{V1}} \quad (4.130)$$

avec la capacité calorifique du sous-système 1

$$C_{V1} = \left( \frac{\partial E_1}{\partial T} \right)_{V1} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right)_{V1} = \frac{k_B}{1 - \frac{k_B^2 T^2}{\sigma_1} \left( \frac{\partial^2 \sigma_1}{\partial E_1^2} \right)_{V1}} \quad (4.131)$$

## 4.12 Distribution en énergie et en nombre de particules

Considérons maintenant le cas où le sous-système échange non seulement de l'énergie mais aussi des particules (d'une même espèce) avec un très grand sous-système 2 qui joue le double rôle de thermostat et de chémostat:

$$V \simeq V_2 \gg V_1, \quad E \simeq \bar{E}_2 \gg \bar{E}_1, \quad \text{et} \quad N \simeq \bar{N}_2 \gg \bar{N}_1 \quad (4.132)$$

La densité de probabilité que le sous-système ait l'énergie  $E_1$  et contienne  $N_1$  particules est ici

$$p_1(E_1, N_1) = \frac{\sigma_1(E_1, N_1) e^{\frac{1}{k_B} S_2(E - E_1, N - N_1)}}{\sum_{N'_1=0}^{\infty} \int dE'_1 \sigma_1(E'_1, N'_1) e^{\frac{1}{k_B} S_2(E - E'_1, N - N'_1)}} \quad (4.133)$$

## 4.12. DISTRIBUTION EN ÉNERGIE ET EN NOMBRE DE PARTICULES

105

On développe l'entropie en puissances de  $E_1$  et de  $N_1$  qui sont petits par rapport à  $E$  et  $N$ . Comme ci-dessus, on considère la limite où  $V_2$  et  $N_2$  tendent vers l'infini ce qui permet de négliger les termes quadratiques et de degré supérieur

$$\begin{aligned} S_2(E - E_1, N - N_1) &= S_2(E, N) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E, N) E_1 - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}(E, N) N_1 + \dots \\ &= S_2(E, N) - \frac{1}{T} E_1 + \frac{\mu}{T} N_1 + \dots \end{aligned} \quad (4.134)$$

où  $T = T_1 = T_2$  est la température commune au sous-système et au réservoir et  $\mu = \mu_1 = \mu_2$  est le potentiel chimique commun car le sous-système 1 est en équilibre avec le réservoir. On obtient ainsi la densité que le sous-système ait l'énergie  $E_1$  et contienne  $N_1$  particules

$$p_1(E_1, N_1) = \frac{\sigma_1(E_1, N_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}} e^{\frac{\mu N_1}{k_B T}}}{\sum_{N'_1=0}^{\infty} \int dE'_1 \sigma_1(E'_1, N'_1) e^{-\frac{E'_1}{k_B T}} e^{\frac{\mu N'_1}{k_B T}}} \quad (4.135)$$

Cette distribution donne un poids de probabilité exponentiel en l'énergie et en le nombre de particules à chaque niveau quantique d'énergie de chaque sous-système à nombre fixé de particules.

Si on intègre sur l'énergie, on trouve la probabilité que le sous-système 1 contienne  $N_1$  particules:

$$P_1(N_1) = \frac{Z_1(T, N_1) e^{\frac{\mu N_1}{k_B T}}}{\sum_{N'_1=0}^{\infty} Z_1(T, N'_1) e^{\frac{\mu N'_1}{k_B T}}} \quad (4.136)$$

avec

$$Z_1(T, N_1) \equiv \int dE_1 \sigma_1(E_1, N_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (4.137)$$

La valeur moyenne du nombre  $N_1$  de particules du sous-système 1 est déterminée par la condition

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{\bar{E}_1, \bar{N}_1} = -\frac{\mu}{T} \quad (4.138)$$

et l'écart-type du nombre de particules par l'équation (4.105) qui devient ici pour un réservoir arbitrairement grand ( $N_2 \rightarrow \infty$ ):

$$\Delta N_1 = \sqrt{\langle (N_1 - \bar{N}_1)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T, \bar{N}_1}}} \quad (4.139)$$

où

$$\mu_1 = -\frac{k_B T}{\sigma_1} \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} \right)_{E_1, V_1} \quad (4.140)$$

est le potentiel chimique du sous-système 1 à la température  $T$  fixée par la condition

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \frac{k_B}{\sigma_1} \left( \frac{\partial \sigma_1}{\partial E_1} \right)_{V_1, N_1} = \frac{1}{T} \quad (4.141)$$

ce qui détermine l'énergie en fonction de la température

$$E_1 = E_1(T, V_1, N_1) \quad (4.142)$$

La stabilité de l'état d'équilibre exige que

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T, N_1} > 0 \quad (4.143)$$

A partir de la moyenne temporelle qui définit l'ensemble microcanonique d'équilibre, nous avons ainsi obtenu les distributions de probabilité en énergie et en nombre de particules d'un sous-système fermé ou ouvert intérieur à un grand système total qui est isolé dans lequel l'énergie et le nombre de particules sont conservés. Ces distributions sont à la base des ensembles canonique et grand-canonical décrits dans les chapitres suivants.

## 4.13 Distribution en énergie et en volume

Considérons le cas où un piston sépare un sous-système No. 1 d'un autre qui est arbitrairement grand:

$$V \simeq \bar{V}_2 \gg \bar{V}_1 \quad \text{et} \quad E \simeq \bar{E}_2 \gg \bar{E}_1 \quad (4.144)$$

Dans ce cas, l'énergie  $E_1$  et le volume  $V_1$  de la partie No. 1 fluctuent et leur densité de probabilité prend la forme:

$$p_1(E_1, V_1) = \frac{\sigma_1(E_1, V_1) e^{\frac{1}{k_B} S_2(E - E_1, V - V_1)}}{\int dE'_1 dV'_1 \sigma_1(E'_1, V'_1) e^{\frac{1}{k_B} S_2(E - E'_1, V - V'_1)}} \quad (4.145)$$

On peut développer l'entropie de la partie No. 2 en puissances de  $E_1$  et  $V_1$  pour obtenir

$$\begin{aligned} S_2(E - E_1, V - V_1) &= S_2(E, V) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E, V) E_1 - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}(E, V) V_1 + \dots \\ &= S_2(E, V) - \frac{1}{T} E_1 - \frac{P}{T} V_1 + \dots \end{aligned} \quad (4.146)$$

Les termes de degré supérieur à un sont négligeables dans la limite où la partie No. 2 est arbitrairement grande.

## 4.13. DISTRIBUTION EN ÉNERGIE ET EN VOLUME

107

La partie No. 2 joue ici le double rôle de thermostat qui fixe la température  $T$  et de mécanostat qui fixe la pression  $P$ . La densité de probabilité est alors:

$$p_1(E_1, V_1) = \frac{\sigma_1(E_1, V_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}} e^{-\frac{PV_1}{k_B T}}}{\int dE'_1 dV'_1 \sigma_1(E'_1, V'_1) e^{-\frac{E'_1}{k_B T}} e^{-\frac{PV'_1}{k_B T}}} \quad (4.147)$$

Si on intègre sur l'énergie, on trouve la densité de probabilité des fluctuations de volume

$$p_1(V_1) = \int p_1(E_1, V_1) dE_1 = \frac{Z_1(T, V_1) e^{-\frac{PV_1}{k_B T}}}{\int dV'_1 Z_1(T, V'_1) e^{-\frac{PV'_1}{k_B T}}} \quad (4.148)$$

avec

$$Z_1(V_1) = \int dE_1 \sigma_1(E_1, V_1) e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (4.149)$$

Si la partie No. 1 est suffisamment grande, les fluctuations de volume sont gaussiennes et leur écart-type est donné en termes de la compressibilité isotherme par

$$\Delta V_1 = \sqrt{\langle (V_1 - \bar{V}_1)^2 \rangle} = \sqrt{k_B T \kappa_T \bar{V}_1} \quad (4.150)$$

L'ensemble microcanonique d'équilibre permet donc d'obtenir aussi la distribution de probabilité en énergie et en volume d'un sous-système échangeant de l'énergie et du volume avec son environnement. Cette distribution est à la base de l'ensemble isobare-isotherme décrit dans un des chapitres suivants.



## Références

- [1] Ludwig Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz* (Editions Jacques Gabay, Sceaux, 1987), traduction des éditions originales de 1895 et 1898.
- [2] Max Planck, *The Theory of Heat Radiation* (Dover, New York, 1959), traduction de l'édition originale de 1912.



## Chapitre 5

# L'ENSEMBLE CANONIQUE

## 5.1 Distribution canonique

L'ensemble canonique est l'ensemble statistique d'équilibre pour un système fermé qui est en contact avec un thermostat à une température  $T$  fixée et avec lequel il échange de l'énergie mais pas de matière. Le thermostat peut être conçu comme un très grand réservoir d'énergie en contact thermique avec le système fermé en question. Le système fermé et le thermostat forment un système isolé arbitrairement grand (voir fig. 5.1). Comme la température et le volume du système fermé sont fixés, l'ensemble canonique est un ensemble isochore-isotherme.

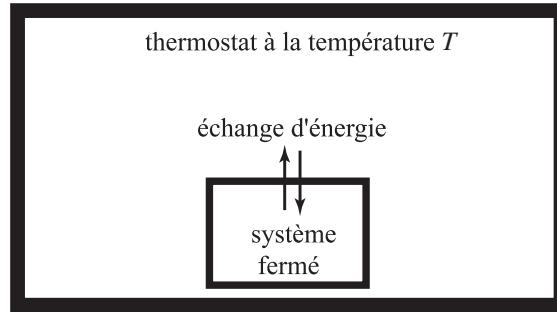


Figure 5.1: Schéma d'un système fermé échangeant de l'énergie avec un thermostat qui constitue l'environnement thermique du système fixant sa température d'équilibre.

Au chapitre précédent, nous avons montré que, sous ces conditions, la probabilité que le système fermé se trouve dans un de ses états propres  $|n, j\rangle$  d'énergie  $E_n$  est donnée par la probabilité de Boltzmann

$$P_{nj} = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{Z} \quad (5.1)$$

où la fonction de partition

$$Z = \sum_{n,j} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \quad (5.2)$$

assure la normalisation de la probabilité

$$\sum_{n,j} P_{nj} = 1 \quad (5.3)$$

On suppose ici que le système fermé est suffisamment grand pour que l'énergie d'interaction avec le thermostat soit négligeable de sorte que l'on puisse assimiler l'énergie du système fermé avec l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  du système s'il était isolé.

Le système fermé est de volume fini  $V$ . L'hamiltonien du système isolé correspondant obtenu en négligeant l'interaction avec le thermostat est indépendant du temps et possède un spectre discret d'énergie:

$$\hat{H}|n, j\rangle = E_n |n, j\rangle, \quad j = 1, 2, \dots, g_n \quad (5.4)$$

Les valeurs propres d'énergie  $E_n$  dépendent du volume  $V$  et du nombre  $N$  de particules ou de spin si le système contient une seule espèce de particules ou de spins. Si le système contient plusieurs espèces de particules, les valeurs propres dépendent des nombres  $(N_1, N_2, \dots, N_c)$  des particules de chaque espèce  $k = 1, 2, \dots, c$ . Par conséquent, les probabilités (5.1) et la fonction de partition (5.2) dépendent aussi de ces grandeurs.

## 5.2 Lien avec la thermodynamique

Dans l'ensemble canonique, le système est donc dans un état thermodynamique d'équilibre pour lequel sont fixés la température  $T$ , le volume  $V$  et les nombres de particules  $(N_1, N_2, \dots, N_c)$ . Le potentiel thermodynamique approprié pour un système dans de telles conditions est l'énergie libre de Helmholtz

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_c) \equiv E - TS \quad (5.5)$$

dont la relation de Gibbs est

$$dF = -S dT - P dV + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i \quad (5.6)$$

## 5.2. LIEN AVEC LA THERMODYNAMIQUE

113

de sorte que

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} \quad (5.7)$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_c} \quad (5.8)$$

$$\mu_i = + \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_c} \quad (5.9)$$

L'énergie du système est alors donnée par

$$E = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} \quad (5.10)$$

qui peut se réécrire sous la forme

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} \quad (5.11)$$

Par ailleurs, l'énergie du système s'exprime comme l'énergie moyenne calculée sur l'ensemble statistique selon

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{n,j} E_n P_{nj} = \frac{\sum_{n,j} E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_{n,j} e^{-\beta E_n}} \quad (5.12)$$

où l'on a introduit la température inverse

$$\boxed{\beta \equiv \frac{1}{k_B T}} \quad (5.13)$$

L'énergie moyenne peut s'écrire en termes de la fonction de partition (5.2) sous la forme:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \quad (5.14)$$

ou encore

$$E = \langle \hat{H} \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(T) \quad (5.15)$$

En comparant avec l'éq. (5.11), on trouve que l'énergie libre de Helmholtz est donnée par  $F = -k_B T \ln Z + CT$  où  $C$  est une grandeur constante vis-à-vis de la température. D'après l'éq. (5.7), cette constante contribue à l'entropie. Comme l'entropie doit s'annuler avec la température pour satisfaire la 3e loi de la thermodynamique, cette constante doit être prise égale à zéro:  $C = 0$ . Par conséquent, l'énergie libre de Helmholtz s'exprime en termes de la fonction de partition selon

$$\boxed{F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_c) \equiv -k_B T \ln Z(T, V, N_1, N_2, \dots, N_c)} \quad (5.16)$$

qui est la relation de base pour la thermodynamique de l'ensemble canonique.

Réiproquement, la fonction de partition (5.2) est donc reliée à l'énergie libre d'après

$$Z = e^{-\frac{F}{k_B T}} \quad (5.17)$$

de sorte que la probabilité (5.1) de trouver le système dans un état propre d'énergie  $E_n$  devient

$$P_{nj} = e^{\frac{F-E_n}{k_B T}} \quad (5.18)$$

On peut vérifier que l'expression de la pression dans l'ensemble canonique correspond à la moyenne statistique de la grandeur mécanique équivalente. En effet, la pression s'exprime comme

$$P = \frac{k_B T}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_c} = - \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} \right\rangle \quad (5.19)$$

Si le système est contenu dans un piston de longueur  $L$  et d'aire  $A$ , son volume varie avec la longueur selon  $dV = A dL$ . Les valeurs propres d'énergie varient elles aussi lorsque le piston est déplacé,  $E_n(L)$ . La dérivée de chaque énergie propre vis-à-vis du déplacement du piston détermine la force qui s'exerce sur le piston pour le maintenir fixe:

$$F_n = - \frac{\partial E_n}{\partial L} \quad (5.20)$$

Dans l'ensemble canonique, ces forces associées à chacun des états propres sont prises en moyenne statistique et l'on retrouve bien l'expression mécanique de la pression

$$P = \frac{\langle F_n \rangle}{A} \quad (5.21)$$

Par ailleurs, les potentiels chimiques peuvent s'écrire selon

$$\mu_i = - \frac{k_B T}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_c} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial N_i} \right\rangle \quad (5.22)$$

avec une déformation paramétrique du hamiltonien comme décrit dans le chapitre précédent.

Enfin, l'entropie se calcule dans l'ensemble canonique d'après

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln Z + \frac{k_B T}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} \\ &= k_B \ln Z + \frac{k_B T}{Z} \sum_{n,j} \frac{E_n}{k_B T^2} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \\ &= k_B \ln Z - k_B \sum_{n,j} P_{nj} \ln(P_{nj} Z) \end{aligned} \quad (5.23)$$

## 5.3. OPÉRATEUR-DENSITÉ DE L'ENSEMBLE CANONIQUE

115

de sorte que l'on trouve la relation

$$\boxed{S = -k_B \sum_{n,j} P_{nj} \ln P_{nj}} \quad (5.24)$$

qui montre que l'entropie est une grandeur d'origine statistique et non pas mécanique contrairement aux précédentes.

### 5.3 Opérateur-densité de l'ensemble canonique

Si on est intéressé par d'autres observables que celles de la thermodynamique, on peut en calculer les valeurs moyennes grâce à l'opérateur-densité de l'ensemble canonique qui est donné par

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \quad (5.25)$$

avec la fonction de partition

$$Z = \text{tr } e^{-\beta \hat{H}} \quad (5.26)$$

qui assure la normalisation  $\text{tr } \hat{\rho} = 1$ . En effet, si on insère une relation de fermeture

$$\hat{I} = \sum_{n,j} |n, j\rangle \langle n, j| \quad (5.27)$$

on obtient une matrice-densité qui est diagonale dans la base des états propres du hamiltonien

$$\hat{\rho} = \sum_{n,j} |n, j\rangle P_{nj} \langle n, j| \quad (5.28)$$

les éléments diagonaux étant égaux aux probabilités de Boltzmann (5.1). Dans l'ensemble canonique, la valeur moyenne d'une observable représentée par l'opérateur  $\hat{A}$  est donc donnée par

$$\langle A \rangle = \text{tr } \hat{\rho} \hat{A} = \frac{\text{tr } e^{-\beta \hat{H}} \hat{A}}{\text{tr } e^{-\beta \hat{H}}} \quad (5.29)$$

En particulier, l'entropie s'exprime en termes de l'opérateur-densité par

$$S = -k_B \text{tr } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \quad (5.30)$$

## 5.4 Capacité calorifique et fluctuations d'énergie

La capacité calorifique à volume constant qui est définie par

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_c} \quad (5.31)$$

peut se calculer dans l'ensemble canonique. D'après l'équation (5.14), l'énergie est donnée par

$$E = - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)_{V, N_1, \dots, N_c} \quad (5.32)$$

Comme  $dT = -d\beta/(k_B \beta^2)$ , la capacité calorifique (5.31) s'exprime en termes de la fonction de partition selon

$$C_V = k_B \beta^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \right)_{V, N_1, \dots, N_c}. \quad (5.33)$$

La capacité calorifique détermine les fluctuations en énergie du système car la variance des fluctuations d'énergie est donnée par

$$\begin{aligned} \Delta E^2 &= \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 \\ &= \sum_{n,j} \frac{E_n^2 e^{-\beta E_n}}{Z} - \left( \frac{\sum_{n,j} E_n e^{-\beta E_n}}{Z} \right)^2 \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left( -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = k_B T^2 C_V \end{aligned} \quad (5.34)$$

et l'écart-type des fluctuations en énergie par

$$\Delta E = \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2} = \sqrt{k_B T^2 C_V} \quad (5.35)$$

comme obtenu dans le chapitre précédent. Si le système est suffisamment grand, les fluctuations d'énergie ont un caractère gaussien

$$p_{\text{can}}(E) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}} e^{-\frac{(E-\langle \hat{H} \rangle)^2}{2k_B T^2 C_V}} \quad (V \rightarrow \infty) \quad (5.36)$$

## 5.5 Limite classique

Dans la limite classique, la distribution canonique d'un système de particules sans spin est donnée par la densité de probabilité

$$p(\Gamma) = \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{h^{3N} Z_{\text{cl}}} \quad \Gamma \in \mathcal{M} \quad (5.37)$$

## 5.5. LIMITE CLASSIQUE

117

avec  $h = 2\pi\hbar$  et la fonction de partition

$$Z_{\text{cl}} = \int_{\mathcal{M}} \frac{d\Gamma}{h^{3N}} e^{-\beta H(\Gamma)} \quad (5.38)$$

où l'hamiltonien est défini par

$$H(\Gamma) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq N} u^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (5.39)$$

Cet hamiltonien est invariant sous les  $N!$  permutations des indices car les particules sont identiques et indiscernables. L'hypothèse d'indiscernabilité se conçoit en mécanique classique aussi bien qu'en mécanique quantique: Les  $N$  particules sont indiscernables si les configurations  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  et  $(\mathbf{r}_{P(1)}, \mathbf{r}_{P(2)}, \dots, \mathbf{r}_{P(N)})$  ont les mêmes conséquences physiques pour toutes les permutations  $P \in \text{Sym } N$ . Ainsi, les points  $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$  et  $\Gamma_P = (\mathbf{r}_{P(1)}, \mathbf{p}_{P(1)}, \mathbf{r}_{P(2)}, \mathbf{p}_{P(2)}, \dots, \mathbf{r}_{P(N)}, \mathbf{p}_{P(N)})$  de l'espace des phases correspondent au même état de mouvement des particules et ils ne se distinguent par aucune propriété physique. Les points  $\Gamma$  et  $\Gamma_P$  sont donc physiquement équivalents, ce qui revient à dire que l'attribution d'un indice  $i$  aux particules est le fait de l'observateur extérieur et non du système. Il faut donc adopter une convention pour attribuer les indices  $i$ . On peut choisir de les attribuer en donnant le No. 1 à la première particule qui se présente le long de l'axe  $x$ , le No. 2 à la suivante et ainsi de suite. Par conséquent, l'espace des phases physiquement différentes n'est pas  $\mathbb{R}^{6N}$  mais la partie  $\mathcal{M} \subset \mathbb{R}^{6N}$  pour laquelle  $x_1 < x_2 < \dots < x_N$ . L'espace des états physiquement différents est donc défini par

$$\mathcal{M} = \{ \Gamma = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) | \mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3, \mathbf{p}_i \in \mathbb{R}^3, x_1 < x_2 < \dots < x_N \} \quad (5.40)$$

où  $x_1 < x_2 < \dots < x_N$  signifie que les indices  $i$  sont attribués aux particules selon les valeurs croissantes que leur coordonnée  $x_i$  de position. L'espace  $\mathbb{R}^{6N}$  est ainsi subdivisé en  $N!$  secteurs qui sont physiquement équivalents. Par conséquent, il suffit d'un de ces secteurs pour décrire les différents états du système. On aura donc que

$$Z_{\text{cl}} = \int_{\mathcal{M}} \frac{d\Gamma}{h^{3N}} e^{-\beta H(\Gamma)} = \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{6N}} \frac{d\Gamma}{h^{3N}} e^{-\beta H(\Gamma)}$$

(5.41)

La valeur moyenne d'une observable est alors donnée par

$$\langle A \rangle_{\text{cl}} = \frac{\int_{\mathcal{M}} d\Gamma A(\Gamma) e^{-\beta H(\Gamma)}}{\int_{\mathcal{M}} d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}} = \frac{\int_{\mathbb{R}^{6N}} d\Gamma A(\Gamma) e^{-\beta H(\Gamma)}}{\int_{\mathbb{R}^{6N}} d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)}} \quad (5.42)$$

avec

$$d\Gamma = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N \quad (5.43)$$

On remarque que la fonction de partition classique se factorise en général en une partie cinétique et une autre associée à l'énergie potentielle:

$$\begin{aligned} Z_{\text{cl}} &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left( \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \right)^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^{3N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \end{aligned} \quad (5.44)$$

On définit la longueur d'onde de de Broglie thermique comme

$$\boxed{\Lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}} \quad (5.45)$$

En effet,  $\sqrt{2\pi m k_B T}$  est de l'ordre de l'impulsion moyenne des particules à la température  $T$ . Nous pouvons écrire la fonction de partition comme

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (5.46)$$

La longueur d'onde quantique de de Broglie apparaît ici car la fonction de partition de l'ensemble canonique compte le nombre d'états quantiques comme c'est le cas pour la fonction  $\Omega$  de l'ensemble microcanonique. Chaque élément de volume de l'espace des configurations  $\{(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) | \mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3, x_1 < x_2 < \dots < x_N\}$  contient un nombre d'états quantiques égal à

$$\frac{d\mathbf{r}_1}{\Lambda^3} \dots \frac{d\mathbf{r}_N}{\Lambda^3} \quad (5.47)$$

pour autant que  $dx_i > \Lambda$ ,  $dy_i > \Lambda$ , et  $dz_i > \Lambda$ .

## 5.6 Gaz idéal monoatomique dans la limite classique

Pour un gaz idéal de particules sans spin et sans interaction mutuelle,  $u^{(2)} = 0$ , on suppose toujours que le potentiel extérieur  $u^{(\text{ext})}$  confine les particules dans un volume  $V$  de sorte que

$$Z_{\text{cl}} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \simeq \left( \frac{eV}{\Lambda^3 N} \right)^N \simeq \left( \frac{e}{\Lambda^3 n} \right)^N \quad (5.48)$$

où l'on a introduit la densité de particules  $n = N/V$  et utilisé la formule de Stirling

$$N! \simeq_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{N}{e} \right)^N \quad (5.49)$$

## 5.6. GAZ IDÉAL MONOATOMIQUE DANS LA LIMITÉ CLASSIQUE

119

L'énergie libre classique de Helmholtz est donc donnée par

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -k_B T \ln Z_{\text{cl}} = -k_B T N \ln \frac{e}{\Lambda^3 n} \\ &= -N k_B T \ln \frac{V e (2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3} \end{aligned} \quad (5.50)$$

D'après

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (5.51)$$

on en déduit la formule de Sackur-Tetrode pour l'entropie d'un gaz idéal [1, 2]

$$\boxed{S = N k_B \ln \frac{V e^{5/2} (2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3}} \quad (5.52)$$

La pression est obtenue par

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V} \quad (5.53)$$

et l'on retrouve la loi des gaz parfaits. Le potentiel chimique est

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \ln \frac{N h^3}{V (2\pi m k_B T)^{3/2}} \quad (5.54)$$

L'énergie moyenne du gaz idéal est alors

$$E = F + TS = N k_B T \ln \frac{N h^3}{V e (2\pi m k_B T)^{3/2}} + N k_B T \ln \frac{V e^{5/2} (2\pi m k_B T)^{3/2}}{N h^3} \quad (5.55)$$

c'est-à-dire

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (5.56)$$

Il s'agit d'un gaz polytrope dont les capacités spécifiques sont

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (5.57)$$

$$C_P = \frac{5}{2} N k_B \quad (5.58)$$

et

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \quad (5.59)$$

On remarquera que le comptage des états quantiques est effectué systématiquement de sorte que la constante de l'entropie est fixée. Cependant, les expressions ci-dessus ne sont valables qu'à température suffisamment haute pour justifier l'approximation classique. Ceci demande

que la longueur d'onde de de Broglie soit plus petite que la distance entre les particules, c'est-à-dire que

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \Lambda \quad \text{ou} \quad \frac{V}{N} \gg \Lambda^3 \quad (5.60)$$

On remarquera de plus que l'entropie donnée par la formule de Sackur-Tetrode (5.52) est extensive comme il se doit. Cette propriété résulte du facteur  $\frac{1}{N!}$  qui tient compte de l'indiscernabilité des particules. Si nous n'avions pas fait l'hypothèse d'indiscernabilité, ce facteur serait absent et l'expression pour l'entropie serait erronée car non extensive. Nous aurions alors le paradoxe de Gibbs selon lequel l'entropie d'un système de particules dans deux récipients de volumes  $V_1$  et  $V_2$  aux mêmes températures et pressions ne serait pas égale à l'entropie du même système dans un récipient de volume  $V = V_1 + V_2$ . Sans l'hypothèse d'indiscernabilité, une différence d'entropies apparaîtrait comme si un mélange devait s'effectuer pour passer d'une situation à l'autre, alors qu'il n'en est rien puisque les particules sont indiscernables et qu'il n'y a donc pas de différence dans les conditions thermodynamiques.

Les résultats précédents permettent d'obtenir la vitesse du son dans ce gaz en utilisant la relation

$$v_l = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} \quad (5.61)$$

où  $\rho = mn$  dénote la densité de masse et où la dérivée est effectuée à entropie spécifique  $s = s_V/\rho$  constante. D'après la formule de Sackur-Tetrode (5.52), la pression (5.53) s'exprime selon

$$P = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{n}{e}\right)^{5/3} \exp\left(\frac{2ms}{3k_B}\right) \quad (5.62)$$

de sorte que la vitesse du son dans le gaz est donnée par

$$v_l = \sqrt{\frac{5k_B T}{3m}} \quad (5.63)$$

comme on s'y attend pour un gaz parfait polytrope de coefficient  $\gamma = 5/3$ .

## 5.7 Mélange de plusieurs gaz idéaux monoatomiques

Dans un mélange de plusieurs espèces de particules sans spin, l'hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_{k=1}^c \sum_{i=1}^{N_k} \left[ \frac{\mathbf{p}_{ik}^2}{2m_k} + u_k^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_{ik}) \right] + \sum_{klj} u_{kl}^{(2)}(\mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jl}) \quad (5.64)$$

## 5.7. MÉLANGE DE PLUSIEURS GAZ IDÉAUX MONOATOMIQUES

121

Cet hamiltonien est symétrique sous permutation des indices parmi chaque espèce, de sorte que l'espace des phases est

$$\begin{aligned} \mathcal{M} = & \{(\mathbf{r}_{11}, \mathbf{p}_{11}, \dots, \mathbf{r}_{N_11}, \mathbf{p}_{N_11}, \dots, \mathbf{r}_{1c}, \mathbf{p}_{1c}, \dots, \mathbf{r}_{N_{cc}}, \mathbf{p}_{N_{cc}}) | \mathbf{r}_{ik} \in \mathbb{R}^3, \mathbf{p}_{ik} \in \mathbb{R}^3, \\ & x_{11} < \dots < x_{N_11}, \dots, x_{1c} < \dots < x_{N_{cc}}\} \end{aligned} \quad (5.65)$$

La fonction de partition est donc

$$Z_{\text{cl}} = \int_{\mathcal{M}} \frac{d\Gamma}{h^{3N}} e^{-\beta H(\Gamma)} = \frac{1}{N_1! \dots N_c! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \quad (5.66)$$

avec  $N = N_1 + N_2 + \dots + N_c$  ou encore

$$Z_{\text{cl}} = \prod_{k=1}^c \frac{1}{N_k! \Lambda_k^{3N_k}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (5.67)$$

où  $U$  est l'énergie potentielle totale et

$$\Lambda_k \equiv \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m_k k_B T}} \quad (5.68)$$

est la longueur d'onde de de Broglie thermique de l'espèce  $k$ . Si l'interaction mutuelle entre les particules est négligeable et si elles sont confinées dans une boîte de volume  $V$ , la fonction de partition devient

$$Z_{\text{cl}} = \prod_{k=1}^c \frac{1}{N_k!} \left( \frac{V}{\Lambda_k^3} \right)^{N_k} \simeq_{N \rightarrow \infty} \prod_{k=1}^c \left( \frac{eV}{\Lambda_k^3 N_k} \right)^{N_k} \quad (5.69)$$

L'énergie libre de Helmholtz est alors

$$F(T, V, N_1, \dots, N_c) = -k_B T \ln Z_{\text{cl}} = -k_B T \sum_{k=1}^c N_k \ln \frac{Ve(2\pi m_k k_B T)^{3/2}}{N_k h^3} \quad (5.70)$$

et l'entropie est égale à la somme des entropies de chaque espèce de particules

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_1, \dots, N_c} = \sum_{k=1}^c N_k k_B \ln \frac{Ve^{5/2}(2\pi m_k k_B T)^{3/2}}{N_k h^3} \quad (5.71)$$

La pression est bien égale à la somme des pressions partielles  $P_k = \frac{N_k k_B T}{V}$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_1, \dots, N_c} = \sum_{k=1}^c \frac{N_k k_B T}{V} \quad (5.72)$$

Par conséquent, la vitesse du son est donnée par

$$v_l = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{\frac{5k_B T}{3 \sum_{k=1}^c x_k m_k}} \quad (5.73)$$

en termes des fractions molaires  $x_k = N_k/N$ .

Table 7.1. Vitesse du son dans l'argon en phase gazeuse dans la limite de pression nulle. Les données expérimentales  $v_{l,\text{exp}}$  sont tirées de la référence [3] par extrapolation des mesures aux deux plus basses valeurs de la pression. Les valeurs théoriques  $v_{l,\text{th}}$  sont celles obtenues de l'éq. (5.73) avec  $m_u = 1,6605402 \times 10^{-27}$  kg et  $k_B = 1,380649 \times 10^{-23}$  J/K. La masse moyenne du mélange isotopique est égale à  $\sum_{k=1}^3 x_k m_k = 39,948 \times m_u$ .

$T$ (K)	$v_{l,\text{exp}}$ (m/s)	$v_{l,\text{th}}$ (m/s)
110,00	195,341	195,340
120,00	204,028	204,025
130,00	212,361	212,356
135,00	216,411	216,402
140,00	220,379	220,373
143,00	222,735	222,721
146,00	225,062	225,045
148,00	226,601	226,582
150,00	228,126	228,107
156,08	232,700	232,684
163,15	237,905	237,896
170,00	242,842	242,839
180,00	249,878	249,879
190,00	256,721	256,726
205,00	266,658	266,668
220,00	276,239	276,252
250,00	294,468	294,485
300,00	322,574	322,593
350,00	348,423	348,440
400,00	372,493	372,498
450,00	395,091	395,094

La validité expérimentale de ce résultat théorique est vérifiée à la table 7.1 et la fig. 5.2 dans le cas de l'argon en phase gazeuse. Sur Terre, l'argon est un mélange de trois isotopes:  $^{40}\text{Ar}$  (39,9624 u.m.a.; 99,600 %),  $^{38}\text{Ar}$  (37,9627 u.m.a.; 0,063 %) et  $^{36}\text{Ar}$  (35,9675 u.m.a.;

## 5.8. FORCES EFFECTIVES À TEMPÉRATURE FIXÉE

123

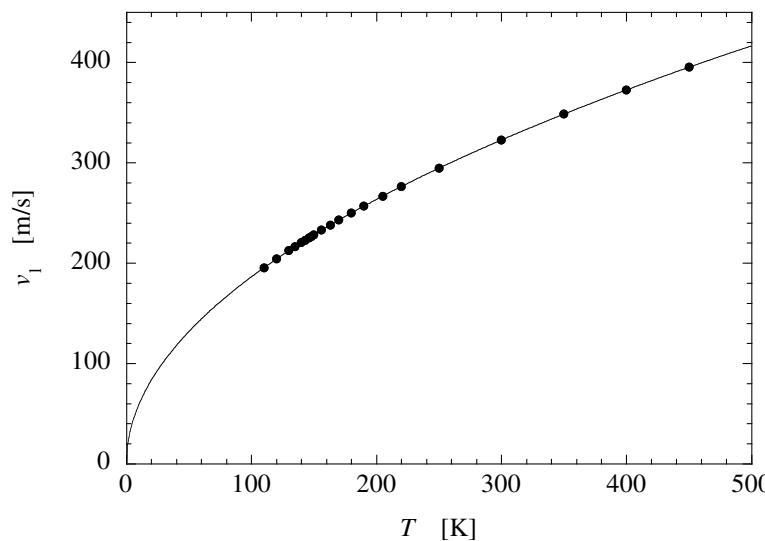


Figure 5.2: Vitesse du son dans l'argon en phase gazeuse dans la limite de pression nulle. Comparaison entre les données expérimentales de la table 7.1 (points) et le résultat théorique (5.73).

0,337 %). L'accord entre les mesures expérimentales et les valeurs théoriques est observé à moins d'un dix millième près. Les mesures expérimentales donnent un coefficient  $\gamma = 1,66670 \pm 0,00016$  en excellent accord avec la valeur théorique  $\gamma = 5/3$  pour un gaz polytrope monoatomique.

## 5.8 Forces effectives à température fixée

Grâce à l'ensemble canonique, on peut définir dans certaines circonstances un potentiel effectif d'interaction entre deux molécules ou objets nanométriques orientables séparés par une distance  $r$ . Ce potentiel effectif a un sens si la distance  $r$  varie lentement alors que l'orientation de la molécule ou de l'objet nanométrique varie plus rapidement. On peut ainsi évaluer les forces entre ions et dipôles électriques dans un liquide à l'équilibre à une température fixée.

### 5.8.1 Force entre ion et dipôle permanent fluctuant

Le potentiel d'interaction dépend de l'orientation du dipôle par rapport à la droite le joignant à l'ion selon

$$u(r, \theta) = -\frac{Zed \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (5.74)$$

Le dipôle subit l'effet de l'agitation thermique et son orientation fluctue de manière incessante. On peut définir un potentiel effectif résultant de la moyenne sur les orientations du dipôle d'après

$$e^{-\frac{u_{\text{eff}}(r)}{k_B T}} = \frac{\int e^{-\frac{u(r, \theta)}{k_B T}} d^2\Omega}{\int d^2\Omega} \quad (5.75)$$

où  $d^2\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ . A haute température, on trouve

$$1 - \frac{u_{\text{eff}}(r)}{k_B T} + \dots = \frac{1}{4\pi} \int \left\{ 1 - \frac{u(r, \theta)}{k_B T} + \frac{1}{2} \left[ \frac{u(r, \theta)}{k_B T} \right]^2 + \dots \right\} d^2\Omega \quad (5.76)$$

de sorte que

$$u_{\text{eff}}(r) = \frac{1}{4\pi} \int \left[ u(r, \theta) - \frac{u(r, \theta)^2}{2k_B T} + \dots \right] d^2\Omega \quad (5.77)$$

Le premier terme s'annule et le deuxième terme se calcule d'après

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} \quad (5.78)$$

et on obtient

$$u_{\text{eff}}(r) = -\frac{Z^2 e^2 d^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^4} \quad (5.79)$$

Le potentiel effectif entre un ion et un dipôle permanent fluctuant décroît donc en  $\frac{1}{r^4}$  comme le potentiel entre un ion et un dipôle induit. Cependant, dans le cas du dipôle permanent, le potentiel effectif est inversément proportionnel à la température.

### 5.8.2 Force entre des dipôles permanents fluctuants

Un raisonnement analogue s'applique ici aussi au potentiel d'interaction en  $\frac{1}{r^3}$  entre deux dipôles permanents  $\mathbf{d}_1$  et  $\mathbf{d}_2$  d'orientations fixées

$$\hat{V} = \frac{\hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \hat{\mathbf{d}}_2 - 3(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{d}}_1)(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{d}}_2)}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (5.80)$$

où  $\boldsymbol{\epsilon}$  est le vecteur unitaire d'un dipôle à l'autre. Par le raisonnement précédent, on trouve le potentiel dit de Keesom qui est en  $\frac{1}{r^6}$

$$u_{\text{eff}}(r) = -\frac{d_1^2 d_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6} \quad (5.81)$$

## 5.8. FORCES EFFECTIVES À TEMPÉRATURE FIXÉE

125

**5.8.3 Force entre un dipôle induit et un dipôle permanent fluctuant**

Si un système possède un dipôle permanent  $\mathbf{d}$ , il engendre le champ électrique

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \frac{3(\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{d})\boldsymbol{\epsilon} - \mathbf{d}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (5.82)$$

où  $\boldsymbol{\epsilon}$  est le vecteur unitaire sur la ligne joignant un dipôle à l'autre. Ce champ électrique peut polariser le nuage de charges d'un autre système et y induire un dipôle. L'énergie d'interaction entre le dipôle permanent et le dipôle induit est alors donnée par

$$u(r, \theta) = -\frac{1}{2} \alpha \boldsymbol{\mathcal{E}}^2 = -\frac{\alpha d^2(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (5.83)$$

où  $\theta$  est l'angle entre le dipôle permanent et le vecteur unitaire  $\boldsymbol{\epsilon}$ :  $\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\epsilon} = d \cos \theta$ .

L'agitation thermique effectue une moyenne statistique sur la dépendance angulaire et on trouve le potentiel effectif dit de Debye

$$u_{\text{eff}}(r) = -\frac{\alpha d^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (5.84)$$

qui est indépendant de la température.

**5.8.4 Forces entre dipôles induits**

Même si aucun des deux systèmes ne possède un dipôle permanent, il existe une interaction d'origine quantique entre les deux systèmes à cause des éléments non-diagonaux du moment dipolaire électrique. Ces interactions sont appelées les *forces de dispersion* et ont été découvertes par F. London en 1928.

Pour comprendre l'origine de cette interaction, on utilise la théorie de perturbation pour le potentiel d'interaction (5.80) entre les deux dipôles. Comme on suppose l'absence de dipôles permanents dans les systèmes isolés, le terme de perturbation du 1er ordre s'annule et il reste le terme du 2e ordre en  $\frac{1}{r^6}$ . Cette interaction s'exprime selon

$$u \simeq -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 \Delta\epsilon}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (5.85)$$

en termes du coefficient de polarisabilité  $\alpha$  de l'atome ou de la molécule et de l'énergie d'excitation électronique qui est de l'ordre de  $\Delta\epsilon \sim 1\text{-}10$  eV. L'interaction de London est indépendante de la température.

Table 7.2. Comparaison entre les trois contributions à l'interaction attractive de van der Waals  $u_{\text{vdW}}$  à la température de 298 K.  $\alpha$  est la polarisabilité.  $d$  est le moment dipolaire électrique permanent en Debye (1 D =  $3,33564 \times 10^{-30}$  C m).  $d_{\text{vdW}}$  est le diamètre de van der Waals.  $1 k_B T = 2,478 \text{ kJ/mole} = 0,02568 \text{ eV/molécule}$ . Adapté de la référence [4].

Molécule	$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ ( $\text{\AA}^3$ )	$d$ (D)	$d_{\text{vdW}}$ ( $\text{\AA}$ )	% Keesom	% Debye	% London	$u_{\text{vdW}}$ ( $k_B T$ )
Ne	0,39	0	3,1	0	0	100	0,11
Ar	1,66	0	3,7	0	0	100	0,22
Xe	4,11	0	4,3	0	0	100	0,38
CO	1,98	0,11	4,0	0,006	0,0003	99,99	0,26
CH <sub>4</sub>	2,60	0	4,0	0	0	100	0,60
HCl	2,63	1,08	3,6	9	5	86	1,38
HBr	3,61	0,78	3,8	2	2	96	1,53
HI	5,44	0,38	4,2	0,1	0,5	99,4	1,64
CH <sub>3</sub> Cl	4,56	1,87	4,3	24	8	68	1,60
NH <sub>3</sub>	2,26	1,47	3,2	34	9	57	2,51
H <sub>2</sub> O	1,48	1,85	2,8	69	7	24	7,0

Dans un liquide où les molécules sont neutres et soumises à des interactions de van der Waals, les forces entre dipôles induits (forces de London), entre dipôles permanents (forces de Keesom) et entre dipôles induits et permanents (forces de Debye) coexistent dans des proportions qui dépendent de la température et de la nature du liquide. Ces trois forces sont attractives en  $\frac{1}{r^6}$  et sont donc comparables. La table 7.2 donne la proportion dans laquelle chacune des trois forces en  $\frac{1}{r^6}$  intervient dans différents liquides. L'interaction de Keesom se manifeste dans les liquides polaires et devient dominante dans l'eau qui est connue pour être un liquide fortement polaire. Sinon, c'est l'interaction de London qui est très souvent dominante.

## Références

- [1] O. Sackur, *Ann. Phys.* **36** (1911) 958, *Ann. Phys.* **40** (1912) 67.
- [2] H. Tetrode, *Ann. Phys.* **38** (1912) 434, *Ann. Phys.* **39** (1912) 255, *Proc. Kon. Ned. Akad. Amsterdam* **17** (1915) 1167.
- [3] A. F. Estrada-Alexanders & J. P. M. Trusler, *The speed of sound in gaseous argon at temperatures between 110 K and 450 K and at pressures up to 19 MPa*, J. Chem. Thermodynamics **27** (1995) 1075.
- [4] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires* (InterÉditions /CNRS Éditions, Paris, 1995).



## Chapitre 6

# L'ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE

### 6.1 Distribution grand-canonical

L'ensemble grand-canonical est l'ensemble statistique d'équilibre d'un système ouvert de volume  $V$  qui échange de l'énergie et de la matière avec son environnement. Celui-ci joue donc le double rôle de thermostat (réservoir de chaleur) à une température  $T$  fixée et de chémostat (réservoir de particules) à un potentiel chimique  $\mu$  fixé (dans le cas où le système se compose d'une seule espèce de particules) (voir fig. 6.1). Si plusieurs espèces de particules sont échangées entre le système et son environnement, celui-ci se caractérise par autant de potentiels chimiques  $\mu_1, \dots, \mu_c$  que d'espèces.

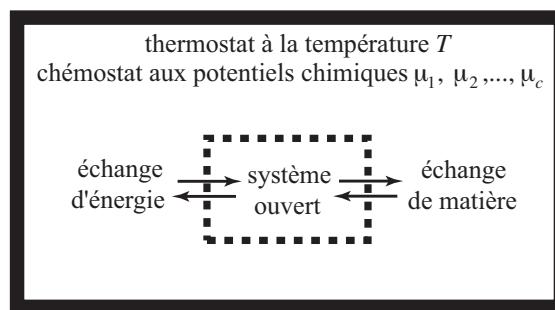


Figure 6.1: Schéma d'un système ouvert à l'équilibre échangeant énergie et matière avec son environnement.

A cause de l'agitation permanente des molécules, les échanges d'énergie et de matière impliquent que le nombre de molécules ainsi que l'énergie du système ouvert sont des grandeurs fluctuantes distribuées selon une densité de probabilité, alors que ces grandeurs ne fluctuent pas dans un système isolé. Ces fluctuations d'énergie et de nombre de particules se produisent même à l'équilibre thermodynamique sans que le système ne subisse de transformation, fût-elle adiabatique.

Au chapitre consacré à l'ensemble microcanonique, nous avons montré que la densité de probabilité que le système ouvert ait l'énergie  $E$  et contienne  $N$  particules est donnée par

$$p_{\text{grand-can}}(E, N) = \frac{\sigma(E, V, N) e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}}}{\sum_{N=0}^{\infty} \int dE' \sigma(E', V, N') e^{-\frac{E'}{k_B T}} e^{\frac{\mu N'}{k_B T}}} \quad (6.1)$$

où  $\sigma(E, V, N)$  est la densité des états d'énergie du système ouvert de volume  $V$  à l'énergie  $E$  et contenant  $N$  particules. On suppose ici que cette densité des états est calculée en isolant le système ouvert pour que le spectre d'énergie soit discret et que la densité des états soit finie.

Le système ouvert est donc décrit par une suite de hamiltoniens correspondant au remplissage du système par un nombre  $N$  croissant de particules. Chacun de ces hamiltoniens possède des valeurs propres et vecteurs propres notés comme suit

$$\hat{H}^{(N)}|n, j, N\rangle = E_n^{(N)}|n, j, N\rangle, \quad j = 1, 2, \dots, g_n^{(N)} \quad (6.2)$$

Alors la densité (6.1) résulte de l'hypothèse que chaque niveau possible pour le système a une probabilité égale à

$$P_{nj}^{(N)} = \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{E_n^{(N)}}{k_B T}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \quad (6.3)$$

avec le facteur de normalisation donné par la fonction de partition de l'ensemble grand-canonical

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} e^{-\frac{E_n^{(N)}}{k_B T}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \quad (6.4)$$

Celle-ci est reliée aux fonctions de partition de l'ensemble canonique à  $N$  particules

$$Z(T, V, N) = \sum_{n,j} e^{-\frac{E_n^{(N)}}{k_B T}} = \int \sigma(E, V, N) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (6.5)$$

d'après

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Z(T, V, N) \quad (6.6)$$

ou encore

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int dE \sigma(E, V, N) e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \quad (6.7)$$

La densité (6.1) résulte de la probabilité (6.3) car

$$p_{\text{grand-can}}(E, N) = \langle \delta(\hat{H} - E) \hat{P}_N \rangle_{\text{grand-can}} \quad (6.8)$$

## 6.2. LIEN AVEC LA THERMODYNAMIQUE

131

où  $\hat{P}_N$  est le projecteur sur le sous-espace de l'espace des états quantiques à  $N$  particules. Comme on néglige ici aussi l'interaction du système ouvert avec son environnement c'est-à-dire que l'on isole le système ouvert pour les besoins d'un comptage des états d'énergie, on a la propriété que

$$[\hat{H}, \hat{P}_N] = 0 \quad (6.9)$$

Par conséquent,

$$\begin{aligned} p_{\text{grand-can}}(E, N) &= \langle \delta(\hat{H} - E) \hat{P}_N \rangle_{\text{grand-can}} \\ &= \sum_{N'=0}^{\infty} \sum_{n,j} P_{nj}^{(N')} \langle n, j, N' | \underbrace{\delta(\hat{H} - E) \hat{P}_N}_{\delta(\hat{H}^{(N)} - E) \hat{P}_N} | n, j, N' \rangle \\ &= \sum_{N'=0}^{\infty} \sum_{n,j} P_{nj}^{(N')} \underbrace{\langle n, j, N' | \delta(E_n^{(N)} - E) \delta_{NN'} | n, j, N' \rangle}_{\delta(E_n^{(N)} - E) \delta_{NN'}} \\ &= \sum_{n,j} P_{nj}^{(N)} \delta(E_n^{(N)} - E) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{n,j} e^{-\frac{E_n^{(N)}}{k_B T}} e^{\frac{\mu_N}{k_B T}} \delta(E_n^{(N)} - E) \\ &= \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{\frac{\mu_N}{k_B T}} \underbrace{\sum_{n,j} \delta(E_n^{(N)} - E)}_{\sigma(E, V, N)} \\ &= \frac{\sigma(E, V, N) e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{\frac{\mu_N}{k_B T}}}{\sum_{N'=0}^{\infty} \int dE' \sigma(E', V, N') e^{-\frac{E'}{k_B T}} e^{\frac{\mu_{N'}}{k_B T}}} \end{aligned} \quad (6.10)$$

qui est bien la densité de probabilité (6.1).

## 6.2 Lien avec la thermodynamique

Dans l'ensemble grand-canonical, le système se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique où sont fixés le volume  $V$ , la température  $T$  et les potentiels chimiques  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c$ . Le potentiel thermodynamique approprié pour un tel état est le **grand potentiel thermodynamique**

$$J(T, V, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_c) \equiv F - N_1\mu_1 - N_2\mu_2 - \dots - N_c\mu_c \quad (6.11)$$

dont la relation de Gibbs est

$$dJ = -SdT - PdV - \sum_{i=1}^c N_i d\mu_i. \quad (6.12)$$

L'entropie et les nombres de particules se déduisent du grand potentiel d'après

$$S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu_1, \dots, \mu_c} \quad (6.13)$$

$$N_i = - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_1, \dots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \dots, \mu_c} \quad (6.14)$$

Par ailleurs, la relation d'Euler permet d'affirmer que

$$J = -PV \quad (6.15)$$

de sorte que la pression est donnée par

$$P = -\frac{J}{V} = - \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu_1, \dots, \mu_c}. \quad (6.16)$$

Le lien entre l'ensemble grand-canonical et la thermodynamique s'établit en identifiant le grand potentiel thermodynamique avec le logarithme de la fonction de partition grand-canonical selon:

$$\boxed{J(T, V, \mu_1, \dots, \mu_c) \equiv -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu_1, \dots, \mu_c)} \quad (6.17)$$

Comme il se doit, le nombre moyen  $\langle \hat{N} \rangle$  de particules s'obtient par

$$\begin{aligned} - \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} &= \frac{k_B T}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} e^{-\frac{E_n^{(N)}}{k_B T}} \frac{N}{k_B T} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} N P_{nj}^{(N)} = \langle \hat{N} \rangle_{\text{grand-can}} \end{aligned} \quad (6.18)$$

et l'énergie moyenne par

$$\begin{aligned} E &= J + TS + N\mu \\ &= J - T \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} - \mu \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{V, V} \\ &= -k_B T \ln \Xi + T \left( k_B \ln \Xi + \frac{k_B T}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} \frac{E_n^{(N)} - \mu N}{k_B T^2} e^{-\frac{E_n^{(N)}}{k_B T}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \right) + \mu \langle \hat{N} \rangle \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} E_n^{(N)} e^{-\frac{E_n^{(N)}}{k_B T}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} E_n^{(N)} P_{nj}^{(N)} = \langle \hat{H} \rangle_{\text{grand-can}} \end{aligned} \quad (6.19)$$

## 6.3. OPÉRATEUR-DENSITÉ DE L'ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE

133

De même, l'entropie se calcule d'après

$$S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu} = k_B \ln \Xi + \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} \underbrace{\frac{E_n^{(N)} - \mu N}{T}}_{-k_B \ln P_{nj}^{(N)} - k_B \ln \Xi} e^{-\frac{E_n^{(N)}}{k_B T}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \quad (6.20)$$

de sorte que

$$S = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} P_{nj}^{(N)} \ln P_{nj}^{(N)} \quad (6.21)$$

de manière analogue à l'entropie dans l'ensemble canonique.

### 6.3 Opérateur-densité de l'ensemble grand-canonical

Dans l'ensemble grand-canonical, un système quantique est décrit par l'opérateur-densité:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} = e^{\beta(J-\hat{H}+\mu\hat{N})} \quad (6.22)$$

et la fonction de partition grand-canonical est donnée par

$$\Xi = \text{tr } e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \quad (6.23)$$

où  $\hat{H}$  et  $\hat{N}$  sont les opérateurs d'énergie et de nombre de particules. La trace est effectuée sur tous les états de l'espace sous-tendu par une base discrète d'états propres communs à  $\hat{H}$  et à  $\hat{N}$  car  $[\hat{H}, \hat{N}] = 0$ . L'opérateur-densité s'écrit sur une telle base sous la forme

$$\hat{\rho} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n,j} |n, j, N\rangle P_{nj}^{(N)} \langle n, j, N| \quad (6.24)$$

L'opérateur-densité est donc diagonal dans cette base, comme il se doit pour un mélange statistique d'équilibre qui est invariant sous l'évolution temporelle. La valeur moyenne d'une observable représentée par un opérateur  $\hat{A}$  agissant sur l'espace des états s'exprime selon

$$\langle A \rangle = \text{tr } \hat{\rho} \hat{A} = \frac{\text{tr } e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \hat{A}}{\text{tr } e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}} \quad (6.25)$$

L'entropie est alors donnée par la même formule que dans l'ensemble canonique

$$S = -k_B \text{tr } \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \quad (6.26)$$

## 6.4 Fluctuations du nombre de particules

Dans l'ensemble grand-canonical, le système à l'équilibre thermodynamique est ouvert et échange de manière continue de l'énergie et des particules avec son environnement. La frontière qui le sépare de l'extérieur peut être considérée comme une barrière fictive: il suffit de considérer que notre système soit une partie de volume  $V$  d'un gaz ou d'un liquide s'étendant indéfiniment dans l'espace. Par conséquent, l'énergie et le nombre de particules fluctuent comme nous l'avons montré au chapitre consacré à l'ensemble microcanonique. Les fluctuations du nombre de particules sont déterminées par la compressibilité isotherme

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (6.27)$$

du système. L'écart-type du nombre de particules est en effet donné par [1]

$$\Delta N = \sqrt{\langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2} = \sqrt{k_B T n \kappa_T \langle \hat{N} \rangle} \quad (6.28)$$

où  $n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V}$  est la densité de particules.

Ce résultat se démontre comme suit. Tout d'abord, la probabilité que le système contienne  $N$  particules est donnée par

$$P(N) = \frac{1}{\Xi} Z(T, V, N) e^{\beta \mu N} \quad (6.29)$$

On introduit la fugacité

$$z \equiv e^{\beta \mu} \quad (6.30)$$

en termes de laquelle

$$P(N) = \frac{1}{\Xi} z^N Z(T, V, N) \quad \text{avec} \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) \quad (6.31)$$

Le nombre moyen de particules est alors

$$\langle \hat{N} \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N P(N) = k_B T \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{T,V} \quad (6.32)$$

Si on dérive ce nombre moyen par rapport au potentiel chimique on trouve

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \sum_{N=1}^{\infty} N \left( \beta N P(N) - \frac{1}{\Xi} P(N) \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right) \\ &= \beta \langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle \underbrace{\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi}_{\beta \langle N \rangle} \\ &= \beta (\langle \hat{N}^2 \rangle - \langle \hat{N} \rangle^2) \\ &= \beta \Delta N^2 \end{aligned} \quad (6.33)$$

## 6.4. FLUCTUATIONS DU NOMBRE DE PARTICULES

135

De plus, la dérivée du nombre de particules par rapport au potentiel chimique peut s'exprimer en termes de la compressibilité isotherme. En effet, la règle du produit triple de la thermodynamique s'applique ici pour donner

$$\left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,\langle \hat{N} \rangle} \left( \frac{\partial V}{\partial \langle \hat{N} \rangle} \right)_{T,\mu} = -1 \quad (6.34)$$

On a aussi la relation de Maxwell suivante

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,\langle \hat{N} \rangle} = - \left( \frac{\partial P}{\partial \langle \hat{N} \rangle} \right)_{T,V} \quad (6.35)$$

De plus, la densité s'exprime de manières équivalentes selon

$$n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} = \left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial V} \right)_{T,P} \quad (6.36)$$

de sorte que

$$\left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = n \left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial P} \right)_{T,V}. \quad (6.37)$$

Par ailleurs, la règle du produit triple fournit aussi la relation suivante:

$$\left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial P} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,\langle \hat{N} \rangle} \left( \frac{\partial V}{\partial \langle \hat{N} \rangle} \right)_{T,P} = -1 \quad (6.38)$$

d'où on tire que

$$\left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial P} \right)_{T,V} = -n \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\langle \hat{N} \rangle} = -\frac{\langle \hat{N} \rangle}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\langle \hat{N} \rangle} = \langle \hat{N} \rangle \kappa_T \quad (6.39)$$

Enfin, nous trouvons que

$$\left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = n \langle \hat{N} \rangle \kappa_T \quad (6.40)$$

Par conséquent, l'écart-type sur le nombre de particules est bien donné par (6.28):

$$\Delta N = \sqrt{k_B T \left( \frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}} = \sqrt{k_B T n \kappa_T \langle \hat{N} \rangle} = \langle \hat{N} \rangle \sqrt{\frac{k_B T \kappa_T}{V}} \quad (6.41)$$

Les fluctuations relatives du nombre de particules décroissent donc avec la taille du système comme  $\langle \hat{N} \rangle^{-1/2}$  car

$$\frac{\Delta N}{\langle \hat{N} \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T n \kappa_T}}{\sqrt{\langle \hat{N} \rangle}} = \sqrt{\frac{k_B T \kappa_T}{V}} \quad (6.42)$$

Dans un grand système, la distribution de probabilité que le système contienne  $N$  particules est donc la gaussienne

$$P(N) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta N^2}} e^{-\frac{(N-\langle \hat{N} \rangle)^2}{2\Delta N^2}} \quad (6.43)$$

ou encore

$$P(N) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T n \langle \hat{N} \rangle \kappa_T}} e^{-\frac{(N-\langle \hat{N} \rangle)^2}{2k_B T n \langle \hat{N} \rangle \kappa_T}} \quad (6.44)$$

Ce résultat montre notamment que les fluctuations de la densité de particules deviennent macroscopiques dans un fluide au point critique où la compressibilité isotherme diverge  $\kappa_T = \infty$ . Par conséquent, il en est de même pour la variance des fluctuations de densité, ce qui explique le phénomène d'opalescence critique [2].

Si le système contient plusieurs espèces de particules, les corrélations entre les fluctuations des nombres de ces particules sont données par

$$\langle \hat{N}_i \hat{N}_j \rangle - \langle \hat{N}_i \rangle \langle \hat{N}_j \rangle = k_B T \left( \frac{\partial \langle \hat{N}_i \rangle}{\partial \mu_j} \right)_{T,V,\mu_i} = k_B T \left( \frac{\partial \langle \hat{N}_j \rangle}{\partial \mu_i} \right)_{T,V,\mu_j} \quad (6.45)$$

## 6.5 Fluctuations d'énergie

Dans l'ensemble grand-canonical, la variance des fluctuations en énergie est donnée par [1]

$$\Delta E^2 = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = k_B T^2 C_V + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \Delta N^2 \quad (6.46)$$

en termes de la capacité calorifique à volume constant

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (6.47)$$

On obtient ce résultat en fixant la fugacité  $z = \exp(\beta\mu)$ . Ainsi, on trouve les relations:

$$\langle \hat{H} \rangle = -\frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V} = -\left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V} \quad (6.48)$$

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \frac{1}{\Xi} \left( \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2} \right)_{z,V} \quad (6.49)$$

de sorte que

$$\Delta E^2 = \langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Xi \right)_{z,V} = -\left( \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \beta} \right)_{z,V} \quad (6.50)$$

## 6.5. FLUCTUATIONS D'ÉNERGIE

137

ou encore

$$\Delta E^2 = k_B T^2 \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{z,V} \quad (6.51)$$

Nous poursuivons en montrant que

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{z,V} = \frac{\partial(E,z)}{\partial(T,z)} = \frac{\frac{\partial(E,z)}{\partial(T,N)}}{\frac{\partial(T,z)}{\partial(T,N)}} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_N - \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_T \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_N}{\left( \frac{\partial z}{\partial N} \right)_T} \quad (6.52)$$

D'après la règle du produit triple

$$\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_N \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_z \left( \frac{\partial N}{\partial z} \right)_T = -1 \quad (6.53)$$

on obtient

$$\frac{\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_N}{\left( \frac{\partial z}{\partial N} \right)_T} = - \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_z \quad (6.54)$$

de sorte que l'éq. (6.52) devient

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{z,V} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{z,V} \quad (6.55)$$

où le premier terme est la capacité calorifique définie par l'éq. (6.47).

Nous trouvons de même que

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{z,V} &= \frac{\partial(N,z)}{\partial(T,z)} = \frac{\frac{\partial(N,z)}{\partial(T,\mu)}}{\frac{\partial(T,z)}{\partial(T,\mu)}} \\ &= \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu - \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_\mu}{\left( \frac{\partial z}{\partial \mu} \right)_T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T \\ &= \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu + \frac{\mu}{T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T \end{aligned} \quad (6.56)$$

où l'on a utilisé la définition de la fugacité  $z = \exp(\beta\mu)$ . La règle du produit triple donne aussi la relation suivante

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_\mu \left( \frac{\partial T}{\partial \mu} \right)_N \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T = -1 \quad (6.57)$$

de sorte que l'éq. (6.56) devient

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{z,V} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left[ -T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} + \mu \right] \quad (6.58)$$

Par ailleurs, la relation de Gibbs  $dE = TdS - PdV + \mu dN$  avec  $dV = 0$  et la relation de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (6.59)$$

montrent que

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} + \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} + \mu. \quad (6.60)$$

En substituant ce résultat dans l'éq. (6.58), on obtient la relation

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (6.61)$$

qui permet d'écrire l'éq. (6.55) sous la forme

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{z,V} = C_V + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \quad (6.62)$$

Par conséquent, la variance des fluctuations d'énergie dans l'ensemble grand-canonical est donnée par

$$\Delta E_{\text{grand-can}}^2 = k_B T^2 C_V + k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \quad (6.63)$$

D'après (6.41), on trouve enfin que

$$\Delta E_{\text{grand-can}}^2 = k_B T^2 C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \Delta N^2 \quad (6.64)$$

ou encore

$$\Delta E_{\text{grand-can}}^2 = \Delta E_{\text{can}}^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \Delta N^2 \quad (6.65)$$

En termes du potentiel chimique, cette expression devient avec l'éq. (6.58):

$$\Delta E_{\text{grand-can}}^2 = \Delta E_{\text{can}}^2 + \left[ \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \right]^2 \Delta N^2 \quad (6.66)$$

Ce résultat montre que les fluctuations d'énergie dans l'ensemble grand-canonical sont plus importantes que dans l'ensemble canonique à cause des fluctuations du nombre de particules qui contribuent de manière supplémentaire aux fluctuations d'énergie.

## Références

- [1] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- [2] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, New York, 1976).



## Chapitre 7

# L'ENSEMBLE ISOBARE-ISOTHERME

### 7.1 Distribution isobare-isotherme

L'ensemble isobare-isotherme est l'ensemble statistique d'équilibre d'un système fermé de volume variable dont la pression et la température sont celles de son environnement. Ce système est, d'une part, en contact thermique avec son environnement et, d'autre part, en contact mécanique au travers d'un piston qui maintient la pression interne égale à la pression externe de l'environnement (voir fig. 7.1). L'environnement joue le double rôle de thermostat à la température  $T$  et de mécanostat à la pression  $P$ . Sous ces conditions, le système conserve le nombre total de ses particules mais présente des fluctuations en énergie et en volume.

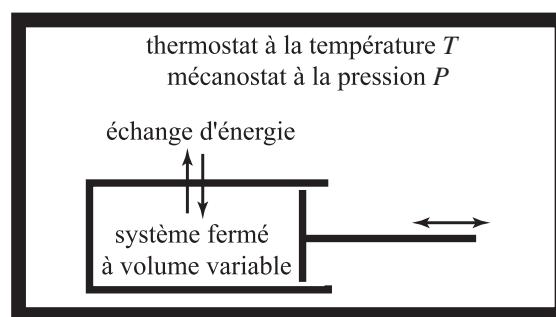


Figure 7.1: Schéma d'un système fermé à volume variable en contact thermique et mécanique avec son environnement.

Pour obtenir l'expression des fluctuations de volume, il faudrait donner au piston un degré de liberté mécanique et décrire son mouvement et son interaction avec les particules du système et de l'environnement par un terme supplémentaire dans l'hamiltonien total. Cependant, les propriétés d'équilibre des fluctuations du système sont indépendantes de ces particularités si le système est suffisamment grand. Pour éviter de devoir spécifier ces particularités, on effectue

des raisonnements analogues à ceux du chapitre consacré à l'ensemble microcanonique pour décrire les fluctuations d'énergie et de volume d'une partie d'un système isolé. On suppose que le système contenu dans le piston est la partie No. 1 et son environnement la partie No. 2 du système total qui est isolé et d'après les résultats du chapitre consacré à l'ensemble microcanonique, la densité de probabilité que le système contenu dans le piston ait l'énergie  $E$  et le volume  $V$  est donnée par

$$p_{\text{isobare-isotherme}}(E, V) = \frac{\sigma(E, V, N) e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{-\frac{PV}{k_B T}}}{\int dE' dV' \sigma(E', V', N) e^{-\frac{E'}{k_B T}} e^{-\frac{PV'}{k_B T}}} \quad (7.1)$$

où  $\sigma(E, V, N)$  est la densité des états d'énergie de ce système supposé être isolé du monde extérieur pour les besoins du comptage de ses états quantiques comme les états propres de l'hamiltonien du système à volume  $V$  fixé:

$$\hat{H}^{(V)}|n, j, V\rangle = E_n(V)|n, j, V\rangle, \quad j = 1, 2, \dots, g_n(V) \quad (7.2)$$

La distribution de probabilité (7.1) est alors équivalente à une distribution de probabilité sur les différents états propres du système à volume fixé conjointement à une distribution de ce volume lui-même selon les densités de probabilités

$$p_{nj}(V) = \frac{1}{\Upsilon} e^{-\frac{E_n(V)}{k_B T}} e^{-\frac{PV}{k_B T}} \quad (7.3)$$

où le facteur de normalisation définit la fonction de partition de l'ensemble isobare-isotherme

$$\Upsilon(T, P, N) = \int dV \sum_{n,j} e^{-\frac{E_n(V)}{k_B T}} e^{-\frac{PV}{k_B T}} \quad (7.4)$$

Cette fonction de partition s'exprime en termes de la densité des états d'énergie comme

$$\Upsilon(T, P, N) = \int dE dV \sigma(E, V, N) e^{-\frac{E}{k_B T}} e^{-\frac{PV}{k_B T}} \quad (7.5)$$

ou en termes de la fonction de partition de l'ensemble canonique comme

$$\Upsilon(T, P, N) = \int dV Z(T, V, N) e^{-\frac{PV}{k_B T}} \quad (7.6)$$

## 7.2 Lien avec la thermodynamique

Dans l'ensemble isobare-isotherme, la pression  $P$ , la température  $T$  et le nombre de particules  $N$  sont fixés. Par conséquent, le potentiel thermodynamique approprié pour un tel état est l'**énergie libre de Gibbs** ou enthalpie libre

$$G(T, P, N) \equiv F + PV = E - TS + PV \quad (7.7)$$

## 7.2. LIEN AVEC LA THERMODYNAMIQUE

143

dont la relation de Gibbs est

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (7.8)$$

L'entropie, le volume et le potentiel chimique sont donc donnés par

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \quad (7.9)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \quad (7.10)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} \quad (7.11)$$

D'après la relation d'Euler, l'enthalpie libre n'est rien d'autre que le potentiel chimique multiplié par le nombre de particules:

$$G = \mu N \quad (7.12)$$

Le lien entre l'ensemble statistique et la thermodynamique s'établit par la relation

$$G(T, P, N) \equiv -k_B T \ln \frac{\Upsilon(T, P, N)}{\Delta V}$$

(7.13)

où  $\Delta V$  est un petit volume de référence pour que l'argument du logarithme soit sans dimension.

Cette relation permet en effet de retrouver les expressions attendues pour le volume moyen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} &= \frac{k_B T}{\Upsilon} \int dV \frac{V}{k_B T} \sum_{nj} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} e^{-\frac{PV}{k_B T}} \\ &= \int dV \sum_{nj} V p_{nj}(V) = \langle \hat{V} \rangle_{\text{isobare-isotherme}} \end{aligned} \quad (7.14)$$

et l'énergie moyenne:

$$\begin{aligned} E &= G + TS - PV = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} - P \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \\ &= -k_B T \ln \frac{\Upsilon}{\Delta V} + k_B T \ln \frac{\Upsilon}{\Delta V} + \frac{k_B T^2}{\Upsilon} \int dV \sum_{nj} \frac{E_n + PV}{k_B T^2} e^{-\frac{E_n + PV}{k_B T}} \\ &\quad - k_B T \frac{P}{\Upsilon} \int dV \sum_{nj} \frac{V}{k_B T} e^{-\frac{E_n + PV}{k_B T}} \\ &= \frac{1}{\Upsilon} \int dV \sum_{nj} E_n e^{-\frac{E_n + PV}{k_B T}} = \int dV \sum_{nj} E_n(V) p_{nj}(V) \\ &= \langle \hat{E} \rangle_{\text{isobare-isotherme}} \end{aligned} \quad (7.15)$$

où  $\hat{E}$  désigne ici l'opérateur hamiltonien d'énergie du système. De même, l'entropie est donnée par

$$\begin{aligned} S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} &= k_B \ln \frac{\Upsilon}{\Delta V} + \frac{k_B T}{\Upsilon} \int dV \sum_{nj} \frac{1}{k_B T^2} \underbrace{(E_n + PV)}_{-k_B T \ln [p_{nj}(V)\Upsilon]} e^{-\frac{E_n + PV}{k_B T}} \\ &= k_B \ln \frac{\Upsilon}{\Delta V} - k_B \int dV \sum_{nj} p_{nj}(V) \ln [p_{nj}(V)\Upsilon] \\ &= k_B \ln \Upsilon - k_B \ln \Upsilon - k_B \int dV \sum_{nj} p_{nj}(V) \ln [p_{nj}(V)\Delta V] \end{aligned} \quad (7.16)$$

c'est-à-dire

$$S = -k_B \int dV \sum_{nj} p_{nj}(V) \ln [p_{nj}(V)\Delta V] \quad (7.17)$$

qui peut être mis sous la forme

$$S = -k_B \sum_{\Delta V} \sum_{nj} P_{nj}^{(V)} \ln P_{nj}^{(V)} \quad (7.18)$$

où l'axe des volumes  $V$  a été subdivisé en petits intervalles de longueur  $\Delta V$  et

$$P_{nj}^{(V)} = p_{nj}(V)\Delta V \quad (7.19)$$

est la probabilité d'occupation de l'état propre  $|n, j, V\rangle$  et de l'intervalle  $[V, V + \Delta V]$  dans l'ensemble statistique.

La présence de ce paramètre  $\Delta V$  s'explique par le fait que la pression s'exerce sur le système au travers du piston qui constitue un degré de liberté mécanique supplémentaire dans le système total. Fixer le volume revient à fixer la position du piston: le volume du système est alors donné par  $\hat{V} = A\hat{X}$  où  $A$  est l'aire du piston. La variable mécanique canoniquement conjuguée à la position  $\hat{X}$  du piston est son impulsyon  $\hat{P}_X$ . A priori, ces grandeurs doivent être traitées de manière quantique. Mais, comme le piston est typiquement d'une masse  $M$  très grande par rapport à la masse des particules, sa longueur d'onde de de Broglie thermique est beaucoup plus petite que celle des particules et le mouvement du piston peut être traité classiquement. De plus, la grande masse  $M$  du piston implique que sa vitesse est très petite de sorte que le piston peut être supposé immobile pour le comptage des états. Si l'on considérait le piston dans un ensemble canonique avec sa vitesse distribuée selon une maxwellienne, le comptage de ses états quantiques s'effectuerait en prenant  $\Delta V$  proportionnel à son aire  $A$  et à sa longueur d'onde de de Broglie thermique

$$\Delta V = \frac{Ah}{\sqrt{2\pi Mk_B T}} \quad (7.20)$$

## 7.3. FLUCTUATIONS DE VOLUME

145

Dans ce cas, le degré de liberté du piston apporterait une contribution  $k_B/2$  à l'entropie et  $k_B T/2$  à l'énergie, ce qui reste négligeable par rapport à la contribution des nombreux degrés de liberté du système contenu dans le piston.

### 7.3 Fluctuations de volume

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre consacré à l'ensemble microcanonique, le volume d'un système suffisamment grand est distribué selon une gaussienne dans l'ensemble isobare-isotherme. L'écart-type des fluctuations de volume s'exprime en termes de la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  selon

$$\Delta V = \sqrt{\langle \hat{V}^2 \rangle - \langle \hat{V} \rangle^2} = \sqrt{k_B T \kappa_T \langle \hat{V} \rangle} \quad (7.21)$$

Ce résultat se démontre en dérivant successivement la fonction de partition par rapport à la pression pour obtenir:

$$\langle \hat{V} \rangle = -\frac{1}{\beta \Upsilon} \frac{\partial \Upsilon}{\partial P} \quad (7.22)$$

$$\langle \hat{V}^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2 \Upsilon} \frac{\partial^2 \Upsilon}{\partial P^2} \quad (7.23)$$

et de plus

$$\left( \frac{\partial \langle \hat{V} \rangle}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{1}{\Upsilon} \frac{\partial \Upsilon}{\partial P} \right) = -\frac{1}{\beta \Upsilon} \frac{\partial^2 \Upsilon}{\partial P^2} + \frac{1}{\beta \Upsilon^2} \left( \frac{\partial \Upsilon}{\partial P} \right)^2 \quad (7.24)$$

Par conséquent, on trouve bien que

$$\Delta V^2 = \langle \hat{V}^2 \rangle - \langle \hat{V} \rangle^2 = -k_B T \left( \frac{\partial \Upsilon}{\partial P} \right)_{T,N} = k_B T \kappa_T \langle \hat{V} \rangle \quad (7.25)$$

où l'on a utilisé la définition de la compressibilité isotherme  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$ .

### 7.4 Fluctuations d'énergie

Pour déterminer les fluctuations d'énergie, on dérive successivement la fonction de partition par rapport à la température inverse pour obtenir:

$$\langle \hat{E} + P \hat{V} \rangle = -\frac{1}{\Upsilon} \frac{\partial \Upsilon}{\partial \beta} \quad (7.26)$$

$$\langle (\hat{E} + P \hat{V})^2 \rangle = \frac{1}{\Upsilon} \frac{\partial^2 \Upsilon}{\partial \beta^2} \quad (7.27)$$

## CHAPITRE 7. L'ENSEMBLE ISOBARE-ISOTHERME

On note que  $\langle \hat{E} + P\hat{V} \rangle$  est l'enthalpie  $H = E + PV$  du système. Comme la capacité calorifique à pression constante est donnée par

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Upsilon \quad (7.28)$$

et que

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Upsilon = \frac{1}{\Upsilon} \frac{\partial^2 \Upsilon}{\partial \beta^2} - \frac{1}{\Upsilon^2} \left( \frac{\partial \Upsilon}{\partial \beta} \right)^2 \quad (7.29)$$

on trouve que les fluctuations de l'enthalpie  $H$  sont déterminées d'après

$$\Delta H^2 = \Delta(E + PV)^2 = k_B T^2 C_P \quad (7.30)$$

Pour obtenir les fluctuations d'énergie, on développe la forme quadratique selon

$$\Delta(E + PV)^2 = \Delta E^2 + P^2 \Delta V^2 + 2P \left( \langle \hat{E} \hat{V} \rangle - \langle \hat{E} \rangle \langle \hat{V} \rangle \right) \quad (7.31)$$

avec  $\Delta E^2 = \langle \hat{E}^2 \rangle - \langle \hat{E} \rangle^2$  et  $\Delta V$  donné par l'éq. (7.21). Les corrélations entre les fluctuations d'énergie et de volume s'obtiennent en dérivant la fonction par rapport à la pression et ensuite à la température inverse:

$$\begin{aligned} \langle \hat{V} (\hat{E} + P\hat{V}) \rangle &= \frac{1}{\Upsilon} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Upsilon}{\partial P} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{\beta \Upsilon} \frac{\partial \Upsilon}{\partial P} \right) + \frac{1}{\beta \Upsilon^2} \frac{\partial \Upsilon}{\partial \beta} \frac{\partial \Upsilon}{\partial P} \\ &= -\frac{\partial \langle \hat{V} \rangle}{\partial \beta} + \langle \hat{V} \rangle \langle \hat{E} + P\hat{V} \rangle \end{aligned} \quad (7.32)$$

En rassemblant les expressions obtenues, on trouve que

$$\begin{aligned} \Delta E^2 &= \Delta(E + PV)^2 + P^2 \Delta V^2 + 2P \frac{\partial \langle \hat{V} \rangle}{\partial \beta} \\ &= k_B T^2 \left[ C_P - \frac{P^2}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} - 2P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \right] \end{aligned} \quad (7.33)$$

Ce résultat peut aussi s'écrire en termes de la capacité calorifique à volume constant selon [1]

$$\Delta E^2 = k_B T^2 \left\{ C_V - T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} - \frac{P}{T} \right]^2 \right\} \quad (7.34)$$

Enfin, les fluctuations d'énergie dans l'ensemble isobare-isotherme s'expriment sous la forme

$$\Delta E^2 = k_B T^2 \left[ C_V + \frac{V}{\kappa_T T} (\alpha T - \kappa_T P)^2 \right] \quad (7.35)$$

## 7.4. FLUCTUATIONS D'ÉNERGIE

147

où  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}$  est le coefficient de dilatation thermique et  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$  la compressibilité isotherme. Puisque

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} - P = \frac{\alpha T}{\kappa_T} - P \quad (7.36)$$

les fluctuations d'énergie sont plus grandes que celles dans l'ensemble canonique ici à cause des fluctuations de volume:

$$\Delta E_{\text{isobare-isotherme}}^2 = \Delta E_{\text{canonique}}^2 + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N}^2 \Delta V^2 \quad (7.37)$$

comme dans l'ensemble grand-canonical.



## Références

- [1] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer & B. Roulet, *Physique statistique* (Hermann, Paris, 1989).



## Chapitre 8

# **LA LIMITÉ THERMODYNAMIQUE ET L'EQUIVALENCE DES ENSEMBLES**

### **8.1 Equivalence pour la thermodynamique**

Le lien entre les ensembles statistiques et la thermodynamique s'établit en considérant la limite thermodynamique dans laquelle le système est supposé suffisamment grand pour que les fluctuations deviennent négligeables. Il s'agit de la limite où l'on considère une suite de systèmes de taille croissante mais où toutes les grandeurs thermodynamiques intensives comme la température et la densité sont identiques. Par exemple, le volume et le nombre de particules sont pris arbitrairement grands tout en laissant la densité de particules constante:

$$\text{limite thermodynamique} \quad V, N \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = n \text{ constante} \quad (8.1)$$

Les grandeurs extensives comme l'énergie  $E$ , l'entropie  $S$  ou les énergies libres  $F$  et  $G$  sont proportionnelles au volume  $V$  ou au nombre  $N$  de particules. On peut leur associer une grandeur intensive correspondante en les divisant par le volume ou le nombre de particules pour obtenir par exemple la densité d'énergie  $e_V = E/V$  ou celle d'entropie  $s_V = S/V$  qui deviennent indépendantes de la taille du système dans la limite thermodynamique.

Dans les chapitres précédents, nous avons obtenu les grandeurs thermodynamiques grâce à différents ensembles statistiques comme l'ensemble microcanonique, l'ensemble canonique, l'ensemble grand-canonical et l'ensemble isobare-isotherme. Dans chaque cas, un lien est établi entre un certain potentiel thermodynamique et le logarithme de la fonction de partition de l'ensemble statistique en question (voir table 8.1).

La question se pose de savoir dans quelle mesure ces différents ensembles sont équivalents. En effet, la thermodynamique est unique et des relations existent entre les différentes grandeurs thermodynamiques utilisées pour chaque ensemble. En particulier, l'énergie libre peut se cal-

## 152 CHAPITRE 8. LA LIMITÉ THERMODYNAMIQUE ET L'EQUIVALENCE DES ENSEMBLES

culer à partir de l'entropie selon

$$F = E - TS = E - \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}} S(E, V, N) \quad (8.2)$$

avec l'énergie  $E = E(T, V, N)$  déterminée comme une fonction de la température d'après la relation

$$\frac{\partial}{\partial E} S(E, V, N) = \frac{1}{T} \quad (8.3)$$

Réciprocurement, l'entropie se déduit de l'énergie libre d'après

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (8.4)$$

où la température devient une fonction  $T = T(E, V, N)$  de l'énergie par inversion de la relation

$$E = F(T, V, N) - T \frac{\partial}{\partial T} F(T, V, N) \quad (8.5)$$

Table 8.1. Lien entre les ensembles statistiques et la thermodynamique.

ensemble statistique	grandeur fixes	potentiel thermodynamique	fonction de partition	lien avec thermodynamique
microcanonique	$\{E, V, N\}$	entropie $S(E, V, N)$	$\Omega(E, V, N)$	$S = k_B \ln \Omega$
canonique	$\{T, V, N\}$	énergie libre $F(T, V, N)$	$Z(T, V, N)$	$F = -k_B T \ln Z$
isobare-isotherme	$\{T, P, N\}$	enthalpie libre $G(T, P, N)$	$\Upsilon(T, P, N)$	$G = -k_B T \ln \frac{\Upsilon}{\Delta V}$
grand-canonique	$\{T, V, \mu\}$	grand potentiel $J(T, V, \mu)$	$\Xi(T, V, \mu)$	$J = -k_B T \ln \Xi$

La consistance de la thermodynamique exige donc que l'entropie obtenue avec l'ensemble microcanonique soit la même que celle obtenue avec les autres ensembles: on parle **d'équivalence** entre les ensembles statistiques. Comme nous l'avons déjà anticipé, cette équivalence s'obtient si l'on suppose que le système est suffisamment grand pour que la moyenne statistique de chacune des grandeurs thermodynamiques fluctuantes – comme l'énergie dans les ensembles canonique isobare-isotherme et grand-canonique, le volume dans l'ensemble isobare-isotherme

## 8.2. NON-ÉQUIVALENCE POUR LES FLUCTUATIONS MOLÉCULAIRES

153

ou le nombre de particules dans l'ensemble grand-canonical – soit identique à la valeur la plus probable de chacune de ces grandeurs. Autrement dit, il faut que les fluctuations relatives de ces grandeurs disparaissent. Cette condition est satisfaite dans la limite thermodynamique.

## 8.2 Non-équivalence pour les fluctuations moléculaires

Les fluctuations d'énergie, de volume et du nombre de particules sont données pour les différents ensembles dans la table 8.2.

Table 8.2. Fluctuations des différentes grandeurs fluctuantes pour les quatre ensembles statistiques considérés.  $C_V$  est la capacité calorifique à volume constant,  $\kappa_T$  est la compressibilité isotherme et  $n = N/V$  est la densité de particules.

ensemble statistique	grandes fixées	énergie	volume	nombre de particules
micro-canonical	$E, V, N$	$\Delta E = 0$	$\Delta V = 0$	$\Delta N = 0$
canonical	$T, V, N$	$\Delta E = \sqrt{k_B T^2 C_V}$	$\Delta V = 0$	$\Delta N = 0$
isobare-isotherme	$T, P, N$	$\Delta E = \sqrt{k_B T^2 C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N}^2 \Delta V^2}$	$\Delta V = \sqrt{k_B T \kappa_T V}$	$\Delta N = 0$
grand-canonical	$T, V, \mu$	$\Delta E = \sqrt{k_B T^2 C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{T,V}^2 \Delta N^2}$	$\Delta V = 0$	$\Delta N = n \sqrt{k_B T \kappa_T V}$

En-dehors des points de transitions de phases, la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  est une grandeur extensive, tandis que la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  est une grandeur intensive. Par conséquent, la table 8.2 montre que, soit l'écart-type de l'énergie  $\Delta E$ , du volume  $\Delta V$  ou du nombre de particules  $\Delta N$  s'annule identiquement (comme pour l'énergie dans l'ensemble microcanonique), soit l'écart-type augmente avec la taille du système selon

$$\Delta E, \Delta V, \Delta N \sim V^{1/2} \text{ ou } N^{1/2} \quad (8.6)$$

Cependant les valeurs moyennes de ces grandeurs sont extensives de sorte qu'elles augmentent linéairement avec la taille. Pour caractériser les fluctuations relatives vis-à-vis des observations macroscopiques, on considère le rapport entre l'écart-type et la valeur moyenne. En-dehors des points de transitions de phases, ces fluctuations relatives s'annulent donc identiquement, ou bien elles se comportent comme

$$\frac{\Delta E}{E}, \frac{\Delta V}{V}, \frac{\Delta N}{N} \sim \frac{1}{V^{1/2}} \text{ ou } \frac{1}{N^{1/2}} \quad (8.7)$$

**154 CHAPITRE 8. LA LIMITÉ THERMODYNAMIQUE ET L'EQUIVALENCE DES ENSEMBLES**

et elles s'annulent dans la limite thermodynamique  $V, N \rightarrow \infty$ . C'est donc dans la limite thermodynamique que les différents ensembles sont équivalents du point de vue macroscopique de la thermodynamique qui ignore totalement l'existence des fluctuations d'origine moléculaire dues au caractère atomique de la matière. En effet, la thermodynamique a été inventée et a atteint sa notoriété au cours du XIX<sup>e</sup> siècle avant le triomphe de l'hypothèse atomique qui ne date que du début du XX<sup>e</sup> siècle. On se rappellera que les travaux de Boltzmann furent violemment critiqués vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle par les opposants de l'hypothèse atomique. Il fallut attendre les travaux sur le mouvement brownien par Einstein en 1905 et, enfin, les expériences par Perrin en 1908 pour que la réalité des atomes soit acceptée.

En fait, les différents ensembles statistiques décrivent des propriétés plus fines que les propriétés thermodynamiques. En effet, on observe à l'heure actuelle non seulement des atomes et des molécules isolés ou en contact avec des surfaces ou d'autres systèmes, mais aussi des polymères, des agrégats d'atomes et de molécules qui constituent des systèmes de taille nanométrique intermédiaire entre celle d'atomes ou de molécules individuels et celle d'échantillons macroscopiques de matière. Grâce à ces nanosystèmes, il est donc possible d'étudier comment apparaissent progressivement les propriétés macroscopiques.

Dans les systèmes nanométriques, les fluctuations moléculaires jouent un grand rôle. Pour ces systèmes, il est indispensable de préciser l'ensemble statistique dans lequel ils se trouvent. Si ces systèmes subissent des interactions répétées avec d'autres particules formant un grand système à l'équilibre à une température fixée, on peut les considérer dans un ensemble canonique. C'est le cas par exemple pour des molécules dans un gaz où elles subissent des collisions avec d'autres molécules. Leur spectre d'absorption ou d'émission de lumière sera alors déterminé par la température du gaz. C'est ce qui se passe notamment dans les atmosphères stellaires. Par ailleurs, un agrégat isolé d'atomes ou de molécules peut être supposé dans un ensemble microcanonique à une énergie fixée.

Un autre exemple est un polymère attaché, d'une part à une surface, et, d'autre part, à un levier qui sert à mesurer la force que peut exercer le polymère qui se comporte à l'échelle microscopique un peu comme un élastique à l'échelle macroscopique. Si le levier est très dur, la longueur entre les deux points d'attache est fixée et l'ensemble statistique est un ensemble à température et longueur fixées qui serait l'analogue de l'ensemble canonique (isochore-isotherme) décrit par l'énergie libre d'Helmholtz. Dans cet ensemble, la force fluctue autour d'une valeur moyenne. Par contre, si le levier est très mou, c'est la force qui est fixée et on a affaire à un ensemble à température et force fixées qui serait l'analogue de l'ensemble isobare-isotherme décrit par l'énergie libre de Gibbs. Dans cet ensemble, c'est la longueur qui fluctue.

Ces deux ensembles sont équivalents si le polymère est très très long, mais ils diffèrent par les situations expérimentales auxquelles ils s'appliquent à l'échelle nanoscopique.

Au niveau microscopique, la distinction entre chacun des ensembles statistiques prend donc de son importance. La mécanique statistique d'équilibre reste néanmoins en majorité une théorie de la matière macroscopique, et ses applications à des systèmes nanoscopiques comme des agrégats atomiques ou moléculaires restent encore relativement rares.

En conclusion, les ensembles statistiques ne sont pas équivalents vis-à-vis des fluctuations moléculaires.

### 8.3 L'entropie

L'étude statistique des systèmes apporte une définition microscopique de la notion d'entropie qui apparaît être la même quelque soit l'ensemble statistique considéré. Dans tous les cas, l'entropie est définie en termes des probabilités  $\{P_i\}$  d'observation des micro-états selon

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (8.8)$$

où  $i$  désigne les différents micro-états possibles. Dans l'ensemble canonique, ces états sont les états propres de l'opérateur hamiltonien et  $i = \{n, j\}$ . Dans l'ensemble isobare-isotherme, il s'agit des états propres du hamiltonien pour différents volumes possibles, le volume étant réparti dans des cellules de taille  $\Delta V$  et  $i = \{n, j, V\}$ . Dans l'ensemble grand-canonical, nous avons les états propres communs du hamiltonien et de l'opérateur de nombre de particules et  $i = \{n, j, N\}$ .

Dans l'ensemble microcanonique, la formule (8.8) s'applique également car la distribution microcanonique est uniforme sur tous les états propres d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$ . Le nombre de ces états est égal à  $\Omega(E, V, N)$  de sorte que

$$P_i = P_{nj} = \frac{1}{\Omega} \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, \Omega \quad (8.9)$$

Par conséquent, l'équation (8.8) devient

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln P_i = -k_B \Omega \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega \quad (8.10)$$

et l'on retrouve la formule de Boltzmann (4.47). La formule (8.8) a été obtenue dans certains cas par Boltzmann lui-même [1] et ensuite par Gibbs [2], Planck [3] et d'autres. Cette relation

## 156 CHAPITRE 8. LA LIMITÉ THERMODYNAMIQUE ET L'EQUIVALENCE DES ENSEMBLES

entre l'entropie et la probabilité remonte donc aux années 1895-1912. Le caractère collectif de cette découverte ne doit pas en faire oublier son importance. En effet, cette relation établit un lien fondamental entre l'entropie thermodynamique elle-même et les probabilités qui sont des grandeurs purement statistiques.

La formule (8.8) montre que **l'entropie est une mesure du désordre dans l'espace des micro-états du système**. En effet, si le système est dans un ensemble statistique parfaitement ordonné dans lequel un seul micro-état  $i$  est observé, la probabilité  $P_i$  est égale à l'unité pour cet état et à zéro pour tous les autres états, de sorte que l'entropie s'annule identiquement. Par contre, si la probabilité se répartit uniformément sur  $\Omega$  micro-états, l'entropie est donnée directement par la formule de Boltzmann et sera d'autant plus grande que le nombre de micro-états est grand. Autrement dit, l'entropie est d'autant plus grande que le désordre est grand dans l'espace des micro-états du système. La figure 8.1 montre l'entropie dans un système avec seulement deux micro-états en fonction de la probabilité  $P$  d'observation d'un des deux états

$$S = -k_B[P \ln P + (1 - P) \ln(1 - P)] \quad (8.11)$$

On constate que l'entropie s'annule dans les cas  $P = 0$  et  $P = 1$  où le système est parfaitement ordonné car il se trouve avec 100% de probabilité dans l'un ou l'autre des deux micro-états, le "ou" étant exclusif. Par contre, l'entropie atteint sa valeur maximale  $S = k_B \ln 2$  dans le cas le plus désordonné où les deux micro-états sont équiprobables ( $P = 1 - P = \frac{1}{2}$ ).

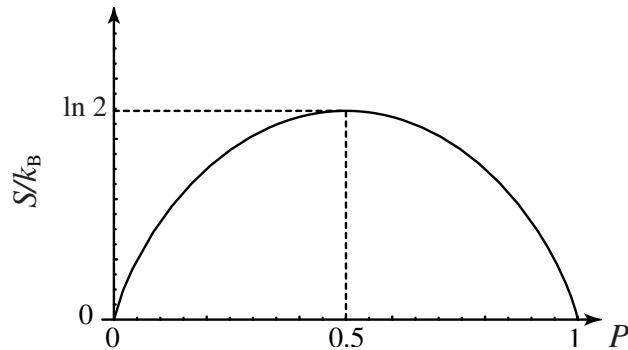


Figure 8.1: Entropie d'un système avec deux micro-états de probabilités  $\{P, 1 - P\}$  en fonction de  $P$ .

Le désordre peut se mesurer en établissant la liste des micro-états de chaque copie du système prise dans l'ensemble statistique. Le désordre se mesure en comparant la suite des états des copies No.1 à No.  $\mathcal{N}$  avec ceux des copies No.  $\mathcal{N} + 1$  à No.  $2\mathcal{N}$ , etc... Si ces suites de  $\mathcal{N}$  états

sont différentes, on en déduira que l'ensemble est désordonné. Si ces suites sont les mêmes, l'ensemble est ordonné. On mesure le degré de désordre en comptant le nombre de suites de longueur  $\mathcal{N}$  qui sont différentes. Ce nombre croît avec  $\mathcal{N}$  comme

$$\exp\left(\frac{S}{k_B}\mathcal{N}\right) \quad (8.12)$$

Plus l'ensemble statistique est désordonné plus nombreuses seront les suites différentes et plus grande sera donc l'entropie  $S$  de l'ensemble statistique. Par contre, si l'ensemble statistique est faiblement désordonné, les suites d'états différents sont peu nombreuses et l'entropie  $S$  est petite. L'entropie est donc une excellente mesure du désordre dans l'ensemble statistique.

Cette interprétation a fait son chemin au cours du XX<sup>e</sup> siècle et l'entropie est devenue aujourd'hui un concept mathématique notamment à la suite du développement de la théorie de l'information de Shannon dans laquelle l'entropie est comprise comme une mesure générale de désordre déconnectée de ses racines physiques et thermodynamiques. On peut en effet associer une entropie à toute distribution de probabilité et celle-ci est discrétisée pour pouvoir appliquer la formule (8.8) en oubliant la constante de Boltzmann.

Cette entropie abstraite  $\frac{S}{k_B}$  permet de compter les différents micro-états possibles d'un ensemble statistique d'après (8.12) et ainsi de mesurer objectivement le désordre de l'ensemble statistique associé à une distribution de probabilité. L'entropie s'interprète alors aussi comme la quantité d'information nécessaire pour spécifier l'ensemble statistique décrivant le système. En effet, si le système est désordonné, une description approchée de l'ensemble statistique s'effectue en établissant les micro-états

$$i_1 i_2 i_3 \dots i_{\mathcal{N}} \quad (8.13)$$

des  $\mathcal{N}$  premières copies de l'ensemble statistique. Ces micro-états  $i_c$  appartiennent à une liste de micro-états possibles. Dans un ensemble microcanonique, nous avons que  $i_c \in \{1, 2, \dots, \Omega\}$  et il existe donc  $\Omega^{\mathcal{N}}$  suites possibles (8.13). Une suite sera précisée par la donnée des nombres (8.13). Le nombre de bits d'information nécessaire à préciser cette suite est donc égal à

$$\mathcal{N} \log_2 \Omega = \mathcal{N} \frac{S}{k_B \ln 2} \quad (8.14)$$

L'entropie est ainsi proportionnelle à la quantité d'information nécessaire pour préciser le micro-état d'une copie du système prise dans un certain ensemble statistique. Il s'agit finalement d'un raisonnement purement mathématique qui s'applique à des situations où il ne concerne plus des systèmes thermodynamiques d'équilibre et l'entropie perd alors son interprétation thermodynamique. Cependant, si le système concerné est un système de particules à l'équilibre,

## 158 CHAPITRE 8. LA LIMITÉ THERMODYNAMIQUE ET L'EQUIVALENCE DES ENSEMBLES

l'entropie thermodynamique peut s'interpréter comme une mesure du désordre dans l'espace des micro-états du système ou encore comme une mesure du nombre de bits d'information nécessaire à préciser l'ensemble statistique (ou l'opérateur-densité  $\hat{\rho}$ ) sur base de la connaissance des micro-états (c'est-à-dire que l'on suppose déjà connues les fonctions d'onde des états quantiques).

On remarquera que si la distribution de probabilité définit une variable aléatoire continue il est nécessaire de diviser l'axe de cette variable continue en cellules de largeur égale à la résolution avec laquelle on observe la grandeur physique en question. On effectue donc une partition de l'espace des variables qui détermine le micro-état du système. En anglais, on parle de "coarse-graining", une idée introduite par Gibbs vers 1902. Ces grandeurs sont données par un ensemble d'observables qui commutent:

$$\{\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_n\} \quad (8.15)$$

Cet ensemble d'observables n'est pas nécessairement un ECOC, c'est-à-dire un ensemble complet d'observables qui commutent, de sorte que  $n \leq f$  où  $f$  est le nombre de degrés de liberté ( $f = 3N$  pour un système tridimensionnel de  $N$  particules sans spin).

Comme ces observables commutent, on peut définir la densité de probabilité que ces observables prennent les valeurs  $\{a_1, a_2, \dots, a_n\} \in \mathbb{R}^n$  d'après

$$p(a_1, a_2, \dots, a_n) = \text{tr } \hat{\rho} \delta(a_1 - \hat{A}_1) \delta(a_2 - \hat{A}_2) \cdots \delta(a_n - \hat{A}_n) \quad (8.16)$$

On partitionne l'espace  $\mathbb{R}^n$  des variables  $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$  en cellules  $i$  de taille  $\Delta a_1, \Delta a_2, \dots, \Delta a_n$ . Dans l'ensemble statistique d'opérateur-densité  $\hat{\rho}$ , la probabilité que l'état du système se trouve dans une de ces cellules est égale à

$$P_i = \int_{\Delta a_1} da_1 \cdots \int_{\Delta a_n} da_n p(a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (8.17)$$

L'entropie de l'ensemble statistique observé par la partition  $\mathcal{P}$  choisie est alors donnée par l'éq. (8.8):

$$S(\{\hat{A}_1, \dots, \hat{A}_n\} | \mathcal{P}) = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (8.18)$$

Pour un système classique, rien n'empêche de considérer les positions et les impulsions de toutes les particules dans l'ensemble (8.15) car toutes ces grandeurs commutent. Dans un système quantique, seules les observables qui commutent entre elles sont physiquement acceptables dans l'ensemble (8.15).

Dans les ensembles microcanonique et canonique, on considère l'ensemble (8.15) formé par le hamiltonien  $\hat{H}$  et les observables nécessaires à lever les dégénérescences des niveaux d'énergie,

## 8.4. L'ENTROPIE DE MÉLANGE DE GIBBS

159

ce qui permet de résoudre les états propres individuels. Sous cette condition, qui peut toujours être satisfaite dans un système quantique dont le spectre d'énergie est discret, l'entropie devient une grandeur indépendante de la partition. Comme l'opérateur-densité des ensembles micro-canonical et canonique est une fonction de l'hamiltonien,  $\hat{\rho} = \eta(\hat{H})$ , l'entropie est alors égale à l'entropie introduite par von Neumann en 1932 [4] et donnée par

$$S\left(\left\{\hat{H}, \dots\right\}\right) = -k_B \sum_{nj} P_{nj} \ln P_{nj} = S_{\text{von Neumann}} \equiv -k_B \operatorname{tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \quad (8.19)$$

On remarquera cependant que l'opérateur-densité ne se compte pas parmi les observables physiques qui peuvent figurer dans un ensemble comme (8.15).

Le résultat (8.19) est aussi d'application dans l'ensemble grand-canonical pour lequel les observables (8.15) regroupent non seulement le hamiltonien  $\hat{H}$  mais aussi l'opérateur  $\hat{N}$  du nombre de particules. Dans l'ensemble isobare-isotherme, les observables (8.15) regroupent non seulement le hamiltonien  $\hat{H}$  mais aussi l'opérateur de position  $\hat{X}$  du piston le long de son axe de mobilité qui permet de déterminer le volume du système comme l'opérateur  $\hat{V} = A\hat{X}$  où  $A$  est l'aire du piston.

La formule (8.18) introduite par Gibbs en 1902 est très générale et elle étend la notion d'entropie à des systèmes de particules hors de l'équilibre thermodynamique.

La définition statistique de l'entropie nous permet de comprendre plusieurs propriétés de l'entropie qui sont observées expérimentalement comme l'entropie de mélange de Gibbs et la troisième loi de la thermodynamique.

## 8.4 L'entropie de mélange de Gibbs

Considérons un processus de mélange entre deux gaz idéaux de masses  $m_1$  et  $m_2$  qui, initialement, ont la même température  $T$  et la même densité  $n$  mais occupent deux récipients séparés de volumes respectifs  $V_1$  et  $V_2$ . Le nombre de particules de masse  $m_k$  dans le récipient de volume  $V_k$  est égal à  $N_k = nV_k$  ( $k = 1, 2$ ). D'après la loi des gaz parfaits, la pression est la même dans les deux récipients car

$$P_1 = \frac{N_1}{V_1} k_B T = \frac{N_2}{V_2} k_B T = P_2 \quad (8.20)$$

Les deux récipients sont initialement séparés par une paroi coulissante qui est enlevée pour permettre aux deux gaz de se mélanger. Après un temps suffisamment long, le système retourne à l'équilibre thermodynamique et le volume total  $V = V_1 + V_2$  contient un mélange binaire de

## 160 CHAPITRE 8. LA LIMITÉ THERMODYNAMIQUE ET L'EQUIVALENCE DES ENSEMBLES

particules de masses  $m_1$  et  $m_2$ . L'énergie est conservée dans le processus car

$$E = E_1 + E_2 = \frac{3}{2} N_1 k_B T + \frac{3}{2} N_2 k_B T \quad (8.21)$$

de sorte que les températures initiale et finale sont égales, de même que les pressions initiale et finale.

Avant le mélange, l'entropie est donnée par la somme des entropies des gaz purs. D'après la formule de Sackur-Tetrode (5.52), nous avons la valeur initiale

$$S_i = S_1 + S_2 = N_1 k_B \ln \frac{V_1 e^{5/2} (2\pi m_1 k_B T)^{3/2}}{N_1 h^3} + N_2 k_B \ln \frac{V_2 e^{5/2} (2\pi m_2 k_B T)^{3/2}}{N_2 h^3} \quad (8.22)$$

Après le mélange, l'entropie finale est donnée par l'expression (5.71)

$$S_f = N_1 k_B \ln \frac{V e^{5/2} (2\pi m_1 k_B T)^{3/2}}{N_1 h^3} + N_2 k_B \ln \frac{V e^{5/2} (2\pi m_2 k_B T)^{3/2}}{N_2 h^3} \quad (8.23)$$

avec  $V = V_1 + V_2$ . La différence entre ces entropies est positive

$$\Delta S = S_f - S_i = N_1 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (8.24)$$

et est appelée l'entropie de mélange de Gibbs. Ce résultat confirme que l'entropie est une mesure du désordre statistique ici causé par le mélange des particules des deux espèces entre les parties  $V_1$  et  $V_2$  du volume total  $V_1 + V_2$  qui leur est accessible. De plus, ce résultat montre que le mélange de deux gaz d'espèces différentes est un processus irréversible qui se produit ici sans changement de température et de pression.

## 8.5 La troisième loi de la thermodynamique

Une propriété importante de l'entropie s'exprime par la troisième loi de la thermodynamique qui trouve sa démonstration grâce à l'expression (8.19) de von Neumann pour l'entropie d'un système quantique.

On supposera que le système est décrit par un ensemble canonique. A la température nulle, seuls les états d'énergie du niveau fondamental  $E_0$  sont peuplés. En effet, les rapports des populations des niveaux excités sur la population du niveau fondamental tendent vers zéro avec la température car

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{P_{nj'}}{P_{0j}} = \lim_{T \rightarrow 0} e^{-\frac{E_n - E_0}{k_B T}} = 0 \quad (n \neq 0) \quad (8.25)$$

## 8.5. LA TROISIÈME LOI DE LA THERMODYNAMIQUE

161

puisque  $E_n > E_0$ , quels que soient  $j$  et  $j'$ . Par conséquent, à la température nulle, l'opérateur-densité devient un projecteur sur le sous-espace propre d'énergie fondamentale  $E_0$  qui donne une probabilité  $\frac{1}{g_0}$  à chacun des états de ce sous-espace:

$$T = 0 : \quad \hat{\rho} = \frac{1}{g_0} \hat{P}_0 = \sum_{j=1}^{g_0} |0, j\rangle \frac{1}{g_0} \langle 0, j| \quad (8.26)$$

A la température nulle, l'entropie (8.19) du système est donc égale à

$$S = k_B \ln g_0 \quad (8.27)$$

où  $g_0$  est la multiplicité ou degré de dégénérence du fondamental. Par conséquent, l'entropie d'un système dont le niveau fondamental est non-dégénéré ( $g_0 = 1$ ) s'annule à la température absolue égale à zéro, ce qui est l'énoncé de la troisième loi de la thermodynamique. Ce résultat montre que le désordre disparaît au zéro absolu pour autant que le niveau d'énergie la plus basse est unique.

Néanmoins, le niveau fondamental des systèmes quantiques est très souvent de multiplicité finie même si le système est spatialement étendu. Dans ce cas, l'entropie par unité de volume s'annule

$$s_V = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S}{V} = 0 \quad (8.28)$$

Si la multiplicité du niveau fondamental avait une croissance exponentielle avec la taille, l'entropie par unité de volume serait non nulle à la température nulle. C'est le cas dans certaines phases de la glace où des liaisons par pont hydrogène peuvent former plusieurs configurations d'énergie équivalentes autour des oxygènes. Dans ce cas, il subsiste un désordre même à de basses températures de l'ordre d'une dizaine de degrés Kelvin comme observé dans les années trente [5].



## Références

- [1] Ludwig Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz* (Editions Jacques Gabay, Sceaux, 1987), traduction des éditions originales de 1895 et 1898.
- [2] J. Willard Gibbs, *Principes élémentaires de mécanique statistique* (Hermann, Paris, 1926), traduction de l'édition originale de 1902.
- [3] Max Planck, *The Theory of Heat Radiation* (Dover, New York, 1959), traduction de l'édition originale de 1912.
- [4] J. von Neumann, *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton NJ, 1955), traduction de l'édition originale de 1932.
- [5] W. F. Giauque & J. W. Stout, *The Entropy of Water and the Third Law of Thermodynamics. The Heat Capacity of Ice from 15 to 273 °K*, J. Am. Chem. Soc. **58** (1936) 1144.



## Chapitre 9

# LES SYSTEMES IDEAUX

Les systèmes idéaux sont des systèmes de particules sans interaction mutuelle dont le hamiltonien total est donné par

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (9.1)$$

où  $\hat{h}_i$  est l'hamiltonien de la  $i^{\text{e}}$  particule qu'il s'agisse d'une particule avec ou sans spin, d'un atome, ou d'une molécule. Comme les particules sont identiques, tous ces hamiltoniens  $\hat{h}_i$  sont les mêmes, excepté pour leur indice  $i$  qui est arbitraire.

## 9.1 Gaz non-relativistes quantiques idéaux

On suppose que les particules se déplacent les unes vis-à-vis des autres à des vitesses relatives qui sont plus petites que la vitesse de la lumière. Autrement dit la température d'un tel gaz est plus petite que la masse au repos  $m$  des particules (en unités où  $c = 1$  et  $k_B = 1$ ):

$$k_B T \ll mc^2 \quad (9.2)$$

Par ailleurs, dans un gaz non-relativiste, le caractère quantique ou non du gaz se détermine à l'aide de la longueur d'onde de de Broglie thermique

$$\Lambda \equiv \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (9.3)$$

qui doit se comparer à la distance moyenne entre les particules  $\frac{1}{n^{1/3}}$ .

Chaque particule est indépendante des autres et son énergie est déterminée par l'opérateur hamiltonien

$$\hat{h} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + u^{(\text{ext})}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (9.4)$$

où  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$  est l'opérateur d'impulsion,  $m$  la masse de la particule et  $u^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  le potentiel extérieur qui maintient la particule dans un volume fini. Chaque particule peut avoir différentes énergies possibles données par les valeurs propres de cet hamiltonien:

$$\hat{h} \phi_\nu = \epsilon_\nu \phi_\nu \quad (9.5)$$

où  $\phi_\nu$  est la fonction propre correspondant à la valeur propre  $\epsilon_\nu$ . Les fonctions propres  $\{\phi_\nu\}$  de chaque particule sont appelées les orbitales par extension du cas des fonctions d'onde électroniques dans les atomes, les molécules ou les solides.

On peut considérer les particules dans une boîte cubique de longueur  $L$  et de volume  $V = L^3$  avec des conditions aux bords qui sont réflectives. Pour ce système, les orbitales sont

$$\phi_\nu(x, y, z, m_s) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L} \times \delta_{m_s \sigma} \quad (9.6)$$

avec les nombres quantiques  $\nu = (n_x, n_y, n_z, \sigma)$  tels que

$$\begin{aligned} n_x, n_y, n_z &= 1, 2, 3, 4, \dots \\ \sigma &= -s, -s+1, \dots, s-1, s \end{aligned} \quad (9.7)$$

Dans la limite thermodynamique, on peut aussi considérer des conditions aux bords périodiques. Les orbitales sont alors données par

$$\phi_\nu(x, y, z, m_s) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i \frac{2\pi n_x x}{L}} e^{i \frac{2\pi n_y y}{L}} e^{i \frac{2\pi n_z z}{L}} \times \delta_{m_s \sigma} \quad (9.8)$$

avec les nombres quantiques  $\nu = (n_x, n_y, n_z, \sigma)$  tels que

$$n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z} \quad (9.9)$$

et  $\sigma$  est défini comme à l'équation (9.7). Ces conditions aux bords périodiques sont artificielles dans la mesure où elles supposent que le système forme un tore  $\mathbb{T}^3$ , mais les orbitales (9.8) ont l'avantage de correspondre à des états d'impulsion bien déterminée

$$\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) \quad \text{avec} \quad p_\alpha = \frac{2\pi\hbar n_\alpha}{L}, \quad \alpha = x, y, z, \quad n_\alpha \in \mathbb{Z} \quad (9.10)$$

alors que les orbitales (9.6) sont des superpositions linéaires d'états propres de l'impulsion. Du point de vue des propriétés au sein même de la matière loin des bords, les deux choix sont équivalents. Si on s'intéresse au comportement du gaz près d'une paroi rigide, il faudrait choisir les orbitales (9.6). Comme nous nous intéressons ici aux propriétés thermodynamiques

## 9.1. GAZ NON-RELATIVISTES QUANTIQUES IDÉAUX

167

intensives, nous choisissons les orbites (9.8) qui sont plus commodes à traiter. On peut réécrire ces orbitales sous la forme

$$\phi_\nu(\mathbf{r}, m_s) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \delta_{m_s \sigma} \quad (9.11)$$

avec les nombres quantiques  $\nu = \mathbf{p}\sigma$  où les impulsions sont discréétisées selon

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n} \quad \text{et} \quad \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3 \quad (9.12)$$

Si le volume  $V$  est suffisamment grand, on peut remplacer une somme sur ces valeurs de l'impulsion par une intégrale à l'aide des relations

$$\sum_{\mathbf{p}} = \sum_{\mathbf{n}} \Delta^3 n \simeq \int_{\mathbb{R}^3} d^3 n \simeq \left( \frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p = \frac{V}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p \quad (9.13)$$

car

$$\Delta^3 p = \left( \frac{2\pi\hbar}{L} \right)^3 \Delta^3 n = \frac{h^3}{V} \Delta^3 n \quad (9.14)$$

On supposera dans la suite que le système n'est pas soumis à un champ magnétique externe (ou interne) de sorte que les niveaux d'énergie  $\epsilon_\nu$  des hamiltoniens à une particule sont indépendants du spin  $\sigma$  et donnés par l'énergie cinétique non-relativiste:

$$\epsilon_\nu = \epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (9.15)$$

Ces niveaux ont un degré de multiplicité de spin égal à

$$g = 2s + 1 \quad (9.16)$$

Par conséquent, la somme sur les orbitales s'évalue selon

$$\sum_\nu = \sum_{\mathbf{p}\sigma} = g \sum_{\mathbf{p}} \simeq \frac{gV}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p \quad (9.17)$$

Les particules d'un gaz quantique peuvent être des bosons ou des fermions. D'après le théorème spin-statistique, les particules de spin entier sont des bosons, alors que celles de spin demi-entier sont des fermions. Ces particules sont identiques et indiscernables de sorte que leur description ne se formule plus en termes de particules individuelles, mais en termes des nombres de particules qui occupent telle ou telle orbitale  $\phi_\nu$ . Ces orbitales sont les fonctions d'onde déterminées par le problème aux valeurs propres (9.5) de l'hamiltonien pour une seule particule.

L'hamiltonien total (9.1) ainsi que l'opérateur du nombre total de particules sont alors donnés par

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} \hat{N}_{\nu} \\ \hat{N} &= \sum_{\nu} \hat{N}_{\nu}\end{aligned}} \quad (9.18)$$

en termes des opérateurs  $\hat{N}_{\nu}$  des nombres de particules occupant chaque orbitale  $\phi_{\nu}$ . Ces opérateurs commutent entre eux

$$[\hat{N}_{\nu}, \hat{N}_{\nu'}] = 0 \quad \text{pour tout } \nu, \nu' \quad (9.19)$$

de sorte que l'occupation de chaque orbitale s'effectue indépendamment des autres orbitales. Les états propres de tous ces opérateurs  $\hat{N}_{\nu}$  sont notés

$$|N_1, N_2, \dots, N_{\nu}, \dots\rangle \equiv |N_1\rangle \otimes |N_2\rangle \otimes \dots \otimes |N_{\nu}\rangle \otimes \dots \quad (9.20)$$

Il s'agit d'un état avec  $N_1$  particules sur l'orbitale  $\phi_1$ ,  $N_2$  particules sur l'orbitale  $\phi_2$ , et ainsi de suite. Ces états forment une base orthonormée de l'espace de tous les états quantiques possibles du système de bosons ou de fermions. Les nombres  $\{N_{\nu}\}$  peuvent prendre toutes les valeurs entières possibles si les particules sont des bosons, alors qu'ils ne peuvent prendre que les valeurs zéro ou un si les particules sont des fermions d'après le principe d'exclusion de Pauli:

$$\boxed{\begin{aligned}\text{bosons: } N_{\nu} &= 0, 1, 2, 3, 4, \dots \\ \text{fermions: } N_{\nu} &= 0, 1\end{aligned}} \quad (9.21)$$

## 9.2 Formulation dans l'ensemble grand-canonical

On considère l'ensemble grand-canonical car c'est dans cet ensemble que le calcul de la fonction de partition est le plus facile [1, 2, 3]. En effet, dans l'ensemble canonique, le nombre total de particules est fixé à une valeur qui impose une contrainte difficile à prendre en compte. Par contre, dans l'ensemble grand-canonical, on considère un nombre total arbitraire de particules, ce qui libère le calcul de la fonction de partition de cette contrainte et permet un calcul exact. Toutes les propriétés statistiques y sont décrites par l'opérateur-densité (6.22):

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \quad \text{avec} \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (9.22)$$

## 9.2. FORMULATION DANS L'ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE

169

D'après l'équation (6.23), la fonction de partition de l'ensemble grand-canonical est définie par

$$\Xi(T, V, \mu) \equiv \text{tr } e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} \quad (9.23)$$

La trace d'un opérateur est définie comme la somme des éléments diagonaux de cet opérateur représenté par une matrice dans une base orthonormée de l'espace des états. En prenant la base orthonormée des états (9.20), la fonction de partition devient donc

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N_1, N_2, \dots} \langle N_1, N_2, \dots | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | N_1, N_2, \dots \rangle \quad (9.24)$$

où la somme s'étend à toutes les valeurs de  $N_1$ , toutes celles de  $N_2$ , etc..., c'est-à-dire à tous les micro-états (9.20) du système. Comme le système est idéal, le hamiltonien et le nombre total de particules sont diagonaux dans cette base d'après les équations (9.18) et on trouve que

$$\langle N_1, N_2, \dots | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | N_1, N_2, \dots \rangle = e^{-\beta \sum_\nu (\epsilon_\nu - \mu) N_\nu} = \prod_\nu e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu) N_\nu} \quad (9.25)$$

La fonction de partition est donc égale à

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N_1, N_2, \dots} \prod_\nu e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu) N_\nu} = \prod_\nu \sum_{N_\nu} e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu) N_\nu} \quad (9.26)$$

L'avantage que l'ensemble grand-canonical n'impose pas de contrainte sur le nombre total de particule permet donc de factoriser la fonction de partition en un produit de sommes sur les nombres  $N_\nu$  d'occupation de chaque orbitale prise indépendamment des autres.

Pour les bosons, la fonction de partition est donc donnée par

$$\Xi = \prod_\nu [1 + e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_\nu - \mu)} + \dots] = \prod_\nu \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu)}} \quad (9.27)$$

On notera que, la série converge sous la condition que  $e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu)} < 1$ . Par conséquent, le potentiel chimique d'un système idéal de bosons est toujours plus petit que l'énergie de l'orbitale de plus basse énergie:

$$\text{bosons : } \mu < \epsilon_0 = \min_\nu \{\epsilon_\nu\} \quad (9.28)$$

Pour les fermions, chaque orbitale ne peut être occupée que par zéro ou une particule en vertu du principe d'exclusion de Pauli. Par conséquent, la fonction de partition des fermions est simplement égale à

$$\Xi = \prod_\nu [1 + e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu)}] \quad (9.29)$$

On peut résumer ces deux résultats avec la formule

$$\boxed{\Xi(T, V, \mu) = \prod_{\nu} [1 - \theta e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)}]^{-\theta}} \quad (9.30)$$

où le paramètre  $\theta$  est défini par

$$\text{bosons : } \theta \equiv +1 \quad (9.31)$$

$$\text{fermions : } \theta \equiv -1 \quad (9.32)$$

Pour les gaz quantiques idéaux définis par les équations (9.18), l'opérateur-densité de l'ensemble grand-canonical se factorise aussi en des opérateurs associés à chacune des orbitales selon

$$\hat{\rho} = \prod_{\nu} \hat{\rho}_{\nu} \quad \text{avec} \quad \hat{\rho}_{\nu} = \frac{1}{\Xi_{\nu}} e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)\hat{N}_{\nu}} \quad (9.33)$$

et les fonctions de partition partielles:

$$\Xi_{\nu} = \text{tr}_{\nu} e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)\hat{N}_{\nu}} = \sum_{N_{\nu}} e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)N_{\nu}} = [1 - \theta e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)}]^{-\theta} \quad (9.34)$$

où  $\text{tr}_{\nu}$  désigne la trace partielle sur le sous-espace correspondant à l'orbitale  $\nu$ . En conséquence, la probabilité que le système se trouve dans un des états (9.20) se factorise selon

$$\begin{aligned} P_{N_1, N_2, \dots} &= \langle N_1, N_2, \dots | \hat{\rho} | N_1, N_2, \dots \rangle \\ &= \prod_{\nu} \langle N_{\nu} | \hat{\rho}_{\nu} | N_{\nu} \rangle \\ &= \prod_{\nu} \frac{1}{\Xi_{\nu}} e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)N_{\nu}} \\ &= \prod_{\nu} P_{N_{\nu}} \end{aligned} \quad (9.35)$$

en le produit des probabilités

$$P_{N_{\nu}} \equiv \langle N_{\nu} | \hat{\rho}_{\nu} | N_{\nu} \rangle = \frac{e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)N_{\nu}}}{\sum_{N'_{\nu}} e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)N'_{\nu}}} \quad (9.36)$$

que  $N_{\nu}$  particules occupent l'orbitale  $\nu$ .

### 9.3 Nombre moyen d'occupation

La moyenne statistique du nombre  $\hat{N}_\nu$  de particules qui occupent une orbitale  $\nu$  définit le nombre moyen d'occupation. Dans l'ensemble grand-canonical, on peut calculer le nombre moyen d'occupation en utilisant la factorisation (9.33) pour obtenir:

$$\langle \hat{N}_\nu \rangle = \text{tr} \hat{\rho} \hat{N}_\nu = \text{tr}_\nu \hat{\rho}_\nu \hat{N}_\nu \prod_{\nu' (\neq \nu)} \underbrace{\text{tr}_{\nu'} \hat{\rho}_{\nu'}}_{=1} = \text{tr}_\nu \hat{\rho}_\nu \hat{N}_\nu \quad (9.37)$$

Par conséquent, le nombre moyen d'occupation de l'orbitale  $\nu$  est donné par

$$\begin{aligned} \langle \hat{N}_\nu \rangle &= \sum_{N_\nu} N_\nu P_{N_\nu} \\ &= \frac{\sum_{N_\nu} N_\nu e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu)N_\nu}}{\sum_{N_\nu} e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu)N_\nu}} \\ &= \frac{\sum_{N_\nu} N_\nu x^{N_\nu}}{\sum_{N_\nu} x^{N_\nu}} \quad \text{avec} \quad x \equiv e^{-\beta(\epsilon_\nu - \mu)} \end{aligned} \quad (9.38)$$

Pour des fermions, on trouve que

$$\langle \hat{N}_\nu \rangle = \sum_{N_\nu=0,1} N_\nu P_{N_\nu} = P_1 = \frac{x}{1+x} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)} + 1} \quad (9.39)$$

qui porte le nom de *distribution de Fermi-Dirac*.

Pour des bosons, la somme sur les nombres d'occupation est infinie de sorte que

$$\langle \hat{N}_\nu \rangle = \sum_{N_\nu=0}^{\infty} N_\nu P_{N_\nu} = \frac{x + 2x^2 + 3x^3 + 4x^4 + \dots}{1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots} = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)} - 1} \quad (9.40)$$

qui est appelée la *distribution de Bose-Einstein*.

Les deux résultats sont résumés dans la formule

$$\langle \hat{N}_\nu \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)} - \theta}$$

(9.41)

Ces distributions sont représentées sur la fig. 9.1.

On peut introduire ici la fonction de distribution qui est la densité de particules d'impulsion donnée et qui est définie par

$$f(\mathbf{p}) \equiv \frac{d^3 n}{dp^3} \quad (9.42)$$

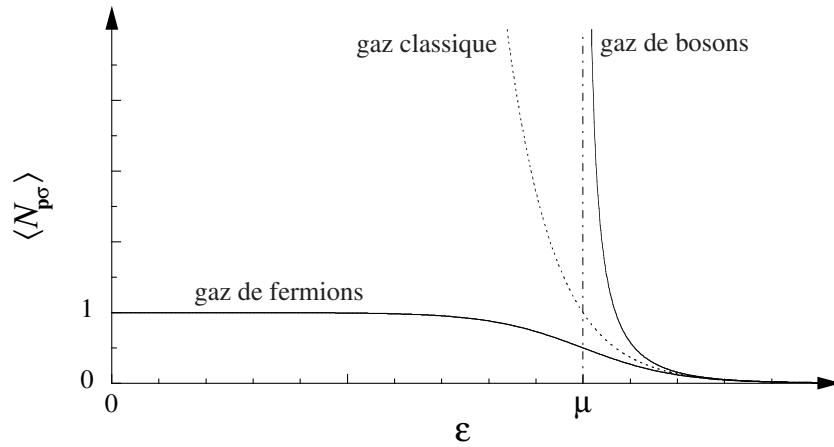


Figure 9.1: Nombres moyens d'occupation pour les gaz sans interaction de fermions (statistique de Fermi-Dirac), de bosons (statistique de Bose-Einstein) et classique (statistique de Boltzmann).

La densité  $n = \frac{N}{V}$  se déduit de  $f(\mathbf{p})$  d'après

$$n = \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}) \quad (9.43)$$

Un état d'impulsion  $\mathbf{p}$  peut contenir  $g = 2s + 1$  particules. La fonction de distribution  $f(\mathbf{p})$  est donc définie en termes du nombre moyen d'occupation d'un état  $\nu = \mathbf{p}\sigma$  comme

$$f(\mathbf{p}) = \sum_{\sigma} f(\mathbf{p}, \sigma) = \sum_{\sigma} \frac{\langle \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle}{V \Delta^3 p} \quad (9.44)$$

avec  $\Delta^3 p = h^3/V$  de sorte que

$$f(\mathbf{p}) = \frac{g}{h^3} \langle \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle \quad (9.45)$$

ou encore

$$f(\mathbf{p}) = \frac{g}{h^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - \theta} \quad (9.46)$$

La distribution classique de Boltzmann se retrouve dans la limite où l'on peut négliger le nombre  $\theta$  qui caractérise les gaz quantiques:

$$\langle \hat{N}_{\nu} \rangle \simeq e^{\beta\mu} e^{-\beta\epsilon_{\nu}} \quad (9.47)$$

## 9.4 Lien avec la thermodynamique

Le grand potentiel thermodynamique est alors donné par la relation (6.17) avec la fonction de partition (9.30) du gaz quantique idéal:

$$J(T, V, \mu) = \theta k_B T \sum_{\nu} \ln \left( 1 - \theta e^{-\frac{\epsilon_{\nu} - \mu}{k_B T}} \right) = -PV \quad (9.48)$$

L'entropie peut se calculer en notant que

$$e^{-\frac{\epsilon_{\nu} - \mu}{k_B T}} = \frac{\langle \hat{N}_{\nu} \rangle}{1 + \theta \langle \hat{N}_{\nu} \rangle} \quad (9.49)$$

et en utilisant la relation thermodynamique  $S = - \left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu}$ . On trouve que

$$S = -k_B \sum_{\nu} \langle \hat{N}_{\nu} \rangle \ln \langle \hat{N}_{\nu} \rangle + \theta k_B \sum_{\nu} (1 + \theta \langle \hat{N}_{\nu} \rangle) \ln (1 + \theta \langle \hat{N}_{\nu} \rangle) \quad (9.50)$$

les états  $\nu$  à une particule étant supposés non-dégénérés.

Etant donné que l'énergie  $\epsilon_{\nu}$  des orbitales ne dépend pas de l'état de spin et que la somme sur les orbitales se transforme en une intégrale sur les impulsions d'après (9.13), on obtient la pression comme

$$\boxed{P(T, \mu) = -\frac{\theta g k_B T}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} \ln \left( 1 - \theta e^{-\frac{\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu}{k_B T}} \right)} \quad (9.51)$$

qui est une fonction de la température et du potentiel chimique.

Les densités de particules  $n = \frac{\langle \hat{N} \rangle}{V}$ , d'entropie  $s_V = \frac{S}{V}$  et d'énergie  $e_V = \frac{\langle \hat{H} \rangle}{V}$  s'expriment en termes de la pression d'après

$$n = \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T \quad (9.52)$$

$$s_V = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mu} \quad (9.53)$$

$$e_V = T s_V + \mu n - P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mu} + \mu \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T - P \quad (9.54)$$

La densité de particules est donc donnée par

$$n = \frac{g}{h^3} \int d\mathbf{p} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu}{k_B T}} - \theta} \quad (9.55)$$

On peut retrouver cette formule grâce à la fonction de distribution (9.46) et d'après

$$n = \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}) \quad (9.56)$$

De manière semblable, la densité d'énergie est donnée par

$$e_V = \frac{g}{h^3} \int d\mathbf{p} \frac{\epsilon_{\mathbf{p}}}{e^{\frac{\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu}{k_B T}} - \theta} = \int d\mathbf{p} \epsilon_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) \quad (9.57)$$

On introduit ici la *fugacité*

$$\boxed{z \equiv e^{\beta \mu}} \quad (9.58)$$

et une nouvelle variable d'intégration

$$y \equiv \frac{p^2}{2mk_B T} = \beta \frac{p^2}{2m} \quad (9.59)$$

ce qui permet de réécrire la pression comme

$$P = -\frac{2\theta g k_B T}{\sqrt{\pi} \Lambda^3} \int_0^\infty dy y^{1/2} \ln(1 - \theta z e^{-y}) \quad (9.60)$$

où  $\Lambda$  est la longueur d'onde de de Broglie thermique (9.3).

Après une intégration par parties, on obtient une expression alternative pour la pression

$$P = \frac{2}{3} \frac{2gk_B T}{\sqrt{\pi} \Lambda^3} \int_0^\infty \frac{y^{3/2}}{z^{-1} e^y - \theta} dy \quad (9.61)$$

D'autre part, la densité d'énergie se transforme en

$$e_V = \frac{2gk_B T}{\sqrt{\pi} \Lambda^3} \int_0^\infty \frac{y^{3/2}}{z^{-1} e^y - \theta} dy \quad (9.62)$$

On a ainsi démontré que la pression est reliée à la densité d'énergie par la relation

$$\boxed{P = \frac{2}{3} e_V} \quad (9.63)$$

qui caractérise tous les gaz idéaux non-relativistes qu'ils soient classiques ou quantiques, qu'il s'agisse de bosons ou de fermions.

Les propriétés thermodynamiques d'un gaz monoatomique se déterminent par deux équations d'état: l'une pour la densité d'énergie et l'autre pour la pression. L'équation (9.63) montre que la densité d'énergie est directement reliée à la pression et elle représente donc la première de ces équations d'état. La seconde équation d'état pour la pression est donnée par l'équation (9.61).

## 9.5. DÉVELOPPEMENTS EN PUISSANCES DE LA DENSITÉ

175

Or cette équation donne la pression comme une fonction de la température et du potentiel chimique, alors qu'il nous faudrait la pression en fonction de la température  $T$  et de la densité  $n$ . Pour obtenir la pression en termes de ces grandeurs, il faut donc utiliser la relation (9.55) qui relie la densité à la température et au potentiel chimique

$$n(T, \mu) = \frac{2g}{\sqrt{\pi}\Lambda^3} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{z^{-1}e^y - \theta} \quad (9.64)$$

On peut alors obtenir le potentiel chimique en fonction de la densité en inversant la relation

$$n[T, \mu(T, n)] = n \quad (9.65)$$

avec le théorème des fonctions implicites et en déduire les deux équations d'état comme

$$\begin{cases} P(T, n) = P[T, \mu(T, n)] \\ e_V(T, n) = \frac{3}{2} P[T, \mu(T, n)] \end{cases} \quad (9.66)$$

## 9.5 Développements en puissances de la densité

On peut développer la densité et la pression en puissances de la fugacité (9.58) en utilisant

$$\frac{1}{z^{-1}e^y - \theta} = \frac{1}{z^{-1}e^y(1 - \theta z e^{-y})} = \sum_{l=1}^{\infty} \theta^{l-1} z^l e^{-ly} \quad (9.67)$$

On trouve que

$$n = \frac{2g}{\sqrt{\pi}\Lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \theta^{l-1} z^l \underbrace{\int_0^\infty dy y^{1/2} e^{-ly}}_{l^{-3/2} \int_0^\infty dx x^{1/2} e^{-x}} \quad (9.68)$$

On utilise ici la fonction Gamma définie par

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty dx x^{\alpha-1} e^{-x} = (\alpha - 1) \Gamma(\alpha - 1) \quad (9.69)$$

Comme  $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ , on obtient

$$n = \frac{g}{\Lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\theta^{l-1} z^l}{l^{3/2}} \quad (9.70)$$

Si l'on introduit les fonctions

$$\varphi_\alpha^\theta(z) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\theta^{l-1} z^l}{l^\alpha} \quad (9.71)$$

la densité est donnée par

$$\boxed{n = \frac{g}{\Lambda^3} \varphi_{3/2}^\theta(z)} = \frac{g}{\Lambda^3} \left( z + \frac{\theta z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \frac{\theta z^4}{4^{3/2}} + \dots \right) \quad (9.72)$$

Par ailleurs, la pression est obtenue de manière semblable en partant de l'éq. (9.61) et en utilisant le développement (9.67) avec  $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$ . La pression est alors donnée par

$$\boxed{P = \frac{gk_B T}{\Lambda^3} \varphi_{5/2}^\theta(z)} = \frac{gk_B T}{\Lambda^3} \left( z + \frac{\theta z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} + \frac{\theta z^4}{4^{5/2}} + \dots \right) \quad (9.73)$$

On peut inverser l'expression de la densité en fonction de la fugacité pour obtenir la fugacité comme fonction de la densité

$$z = \theta \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left( \frac{\theta \Lambda^3 n}{g} \right)^l \quad (9.74)$$

avec

$$\begin{aligned} a_1 &= 1 \\ a_2 &= -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\ a_3 &= \frac{1}{4} - \frac{1}{3\sqrt{3}} \\ a_4 &= \frac{5}{6\sqrt{6}} - \frac{5}{16\sqrt{2}} - \frac{1}{8} \end{aligned} \quad (9.75)$$

Grâce à ce développement de  $z$  en puissances de la densité, le nombre moyen d'occupation s'exprime comme

$$\begin{aligned} \langle \hat{N}_\nu \rangle &= \frac{z}{e^{\beta\epsilon_\nu} - \theta z} = e^{-\beta\epsilon_\nu} \frac{z}{1 - \theta z e^{-\beta\epsilon_\nu}} = \sum_{l=1}^{\infty} \theta^{l-1} z^l (e^{-\beta\epsilon_\nu})^l \\ &= z e^{-\beta\epsilon_\nu} + O(z^2) \\ &= \frac{\Lambda^3 n}{g} e^{-\beta\epsilon_\nu} + O\left(\frac{\Lambda^6 n^2}{g^2}\right) \end{aligned} \quad (9.76)$$

Par conséquent, on retrouve la distribution de Boltzmann dans la limite d'un gaz dilué  $\Lambda^3 n \ll 1$ .

La figure 9.2 montre le potentiel chimique  $\mu = k_B T \ln z$  en fonction de la température et de la densité. On observe que le potentiel chimique s'annule dans un gaz de bosons en-dessous d'une température critique.

## 9.5. DÉVELOPPEMENTS EN PUISSANCES DE LA DENSITÉ

177

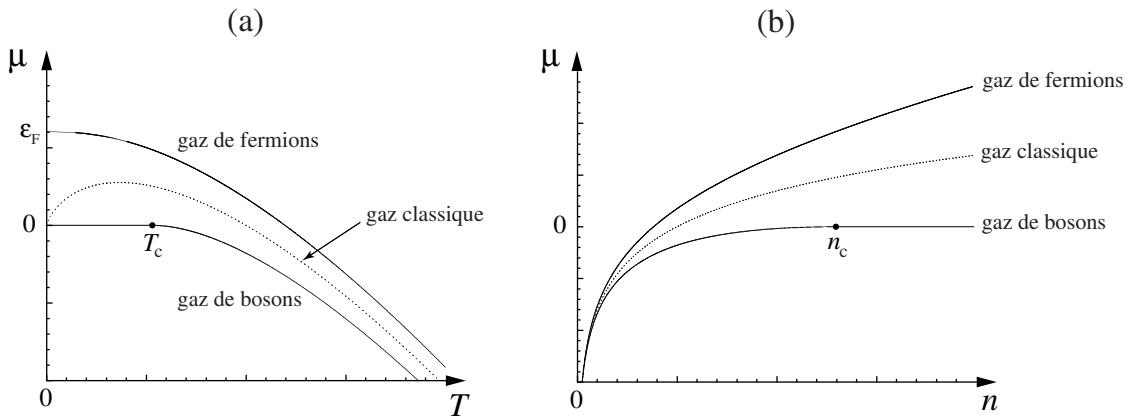


Figure 9.2: Potentiel chimique  $\mu$  en fonction (a) de la température, (b) de la densité pour les gaz de fermions, de bosons et pour un gaz parfait classique (ligne en pointillés).

En introduisant le développement (9.74) dans la pression, on obtient

$$P = nk_B T \sum_{l=1}^{\infty} b_l \left( \frac{\theta \Lambda^3 n}{g} \right)^{l-1} \quad (9.77)$$

avec

$$\begin{aligned} b_1 &= 1 \\ b_2 &= -\frac{1}{4\sqrt{2}} = -0.17678 \\ b_3 &= \frac{1}{8} - \frac{2}{9\sqrt{3}} = -0.00330 \\ b_4 &= \frac{1}{2\sqrt{6}} - \frac{5}{32\sqrt{2}} - \frac{3}{32} = -0.00011 \end{aligned} \quad (9.78)$$

On trouve ainsi l'équation de la pression comme fonction de la densité et de la température.

Les premiers termes de la pression sont

$$\frac{P}{nk_B T} = 1 - 0.17678 \frac{\theta \Lambda^3 n}{g} - 0.00330 \left( \frac{\Lambda^3 n}{g} \right)^2 \dots \quad (9.79)$$

avec  $\theta = +1$  pour les bosons et  $\theta = -1$  pour les fermions. Ce développement est valable à basse densité et haute température dans la limite classique. La pression est représentée à basse densité sur la fig. 9.3 et en fonction de la température sur la fig. 9.4.

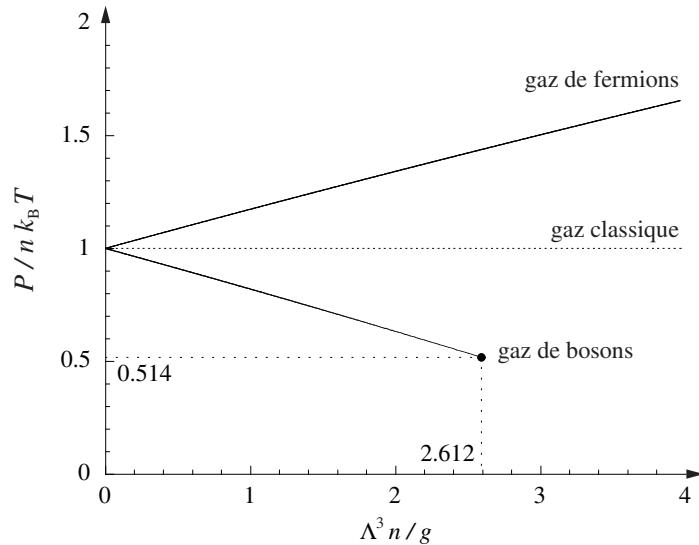


Figure 9.3: Représentation du rapport  $\frac{P}{nk_B T}$  pour le gaz parfait classique, le gaz de fermions et celui de bosons.

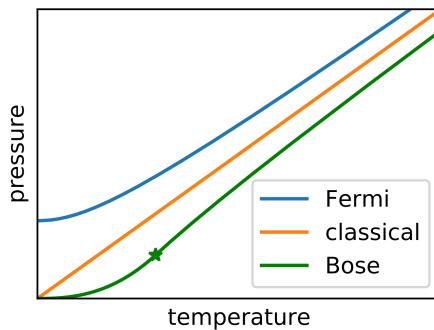


Figure 9.4: Représentation schématique de la pression en fonction de la température à densité constante pour le gaz parfait classique, le gaz de fermions et celui de bosons. Pour le gaz parfait, l'équation d'état de la pression est donnée par la droite  $P = nk_B T$ . A la température nulle, la pression du gaz de fermions prend la valeur positive (9.104), tandis que celle du gaz de bosons s'annule. Par ailleurs, le gaz de bosons présente une transition de phase à la température critique (9.156) correspondant à la pression (9.165) et représentée par une étoile. Tiré de l'article "Degenerate matter" de Wikipedia.

## 9.5. DÉVELOPPEMENTS EN PUISSANCES DE LA DENSITÉ

179

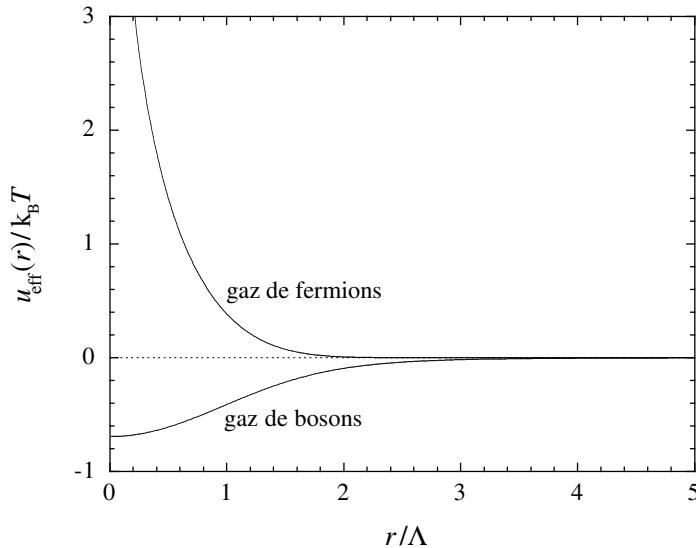


Figure 9.5: Potentiels effectifs entre particules en fonction de la distance  $r$  qui les séparent dans le cas des gaz quantiques idéaux non-relativistes de bosons et de fermions (pour une fugacité égale à  $z = e^{\beta\mu} = 0,9$ ).

On observe des déviations à la loi des gaz parfaits qui est le résultat attendu classiquement pour un gaz idéal de particules sans interaction obéissant à la statistique classique de Boltzmann. Dans le cas des fermions, la pression est plus grande alors qu'elle est plus petite pour les bosons. Ce résultat s'interprète par le fait que la statistique quantique induit une force effective entre les particules. Pour les fermions, le principe d'exclusion de Pauli tend à créer une répulsion entre les particules, ce qui augmente la pression. Par contre, les bosons tendent à s'agglomérer ce qui se traduit par une attraction effective entre les particules et à une diminution de la pression. Il s'agit d'un effet dû seulement aux statistiques quantiques car il n'y a aucune interaction entre les particules dans ces gaz idéaux.

Cette interprétation est étayée par le calcul de la densité de paires de particules définie par

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \sum_{i_1 \neq i_2} \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \hat{\mathbf{r}}_{i_1}) \delta(\mathbf{r}_2 - \hat{\mathbf{r}}_{i_2}) \rangle = \langle \hat{n}(\mathbf{r}_1) \hat{n}(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle \hat{n}(\mathbf{r}_1) \rangle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (9.80)$$

où  $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_i)$  est l'opérateur de densité des particules. La densité de paires s'exprime en termes de la fonction de corrélation spatiale  $h(r)$  de paires de particules selon

$$n_2(r) = n^2 [1 + h(r)] \quad \text{avec} \quad r = \|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\| \quad (9.81)$$

où  $n = \langle \hat{n} \rangle$  est la densité moyenne des particules. Le calcul montre que la fonction de corrélation

de paires est donnée par

$$h(r) = \frac{g\theta}{n^2} \left| \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}}{e^{\frac{\epsilon_{\mathbf{p}}-\mu}{k_B T}} - \theta} \right|^2 \quad (9.82)$$

On peut définir un potentiel effectif en considérant la fonction de distribution de paires comme étant donnée par un facteur de Boltzmann dépendant d'un potentiel effectif qui reprendrait sa dépendance en  $r$ :

$$g(r) = 1 + h(r) \equiv e^{-\frac{u_{\text{eff}}(r)}{k_B T}} \quad (9.83)$$

Cette hypothèse se justifie notamment par le fait que

$$h(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0 \quad (9.84)$$

lorsque

$$u_{\text{eff}}(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} 0 \quad (9.85)$$

La figure 9.5 montre que le potentiel effectif est répulsif pour les fermions car  $h(r) < 0$  et attractif pour les bosons car  $h(r) > 0$ .

A haute température et basse densité, on retrouve un gaz parfait classique obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann. En effet, dans la limite  $\frac{\Lambda^3 n}{g} \rightarrow 0$ , l'équation d'état se réduit à celle d'un gaz parfait:

$$P \simeq nk_B T \quad (9.86)$$

La fugacité et le potentiel chimique sont donnés par

$$z \simeq \frac{\Lambda^3 n}{g} \rightarrow 0 \quad (9.87)$$

et

$$\mu \simeq k_B T \ln \frac{\Lambda^3 n}{g} = k_B T \ln \frac{nh^3}{g(2\pi m k_B T)^{3/2}} \quad (9.88)$$

qui est en accord avec l'équation (5.54) compte tenu du terme  $-k_B T \ln g$  pour des particules de spin  $s$ . En effet, la densité  $n$  est la somme de  $g$  densités de particules correspondant à chacun des  $g = 2s + 1$  états de spin. La fonction de distribution des impulsions est alors donnée par

## 9.5. DÉVELOPPEMENTS EN PUISSANCES DE LA DENSITÉ

181

l'équation

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{p}) &= \frac{g}{h^3} e^{\frac{\mu - \epsilon_{\mathbf{p}}}{k_B T}} \left( 1 + \theta e^{\frac{\mu - \epsilon_{\mathbf{p}}}{k_B T}} + \theta^2 e^{2\frac{\mu - \epsilon_{\mathbf{p}}}{k_B T}} + \dots \right) \\
 &\simeq \frac{g}{h^3} e^{\frac{\mu - \epsilon_{\mathbf{p}}}{k_B T}} \simeq \frac{g}{h^3} z e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k_B T}} \\
 &\simeq \frac{\Lambda^3}{h^3} n e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k_B T}} \\
 &\simeq \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k_B T}}
 \end{aligned} \tag{9.89}$$

qui est la distribution de Maxwell des impulsions d'un gaz classique, satisfaisant la normalisation

$$\int f(\mathbf{p}) d^3 p = n.$$

Dans cette limite classique, la capacité calorifique tend vers la valeur donnée par le principe classique d'équipartition de l'énergie. En effet, la densité d'énergie est égale à

$$e_V = \frac{3}{2} P \simeq \frac{3}{2} n k_B T \quad \text{pour } T \rightarrow \infty \tag{9.90}$$

de sorte que

$$\frac{C_V}{V} = c_V = \frac{\partial e_V}{\partial T} \simeq \frac{3}{2} n k_B \tag{9.91}$$

et

$$\frac{C_V}{N k_B} \simeq \frac{3}{2} \quad \text{pour } T \rightarrow \infty \tag{9.92}$$

Dans la limite classique où  $z \rightarrow 0$ , l'entropie devient

$$\begin{aligned}
 S &\simeq -k_B \sum_{\nu} \langle \hat{N}_{\nu} \rangle \ln \langle \hat{N}_{\nu} \rangle + \theta^2 k_B \sum_{\nu} \langle \hat{N}_{\nu} \rangle \\
 &\simeq -k_B \sum_{\nu} z e^{-\beta \epsilon_{\nu}} \ln(z e^{-\beta \epsilon_{\nu}}) + N k_B \\
 &= -k_B \sum_{\mathbf{p}, \sigma} z e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} \ln(z e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{p}}}) + N k_B \\
 &\simeq -k_B \frac{g V}{h^3} z \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{p}}} (\ln z - \beta \epsilon_{\mathbf{p}}) + N k_B \\
 &= -V k_B \frac{g z}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \left( \ln z - \beta \frac{3}{2} k_B T \right) + N k_B \\
 &\simeq -V k_B n \ln \left( \frac{n \Lambda^3}{g} e^{-\frac{3}{2}} \right) + N k_B
 \end{aligned} \tag{9.93}$$

et l'on retrouve bien la formule de Sackur-Tetrode (5.52) avec le terme supplémentaire  $Nk_B \ln g$  tenant compte de la multiplicité des états de spin:

$$S = Nk_B \ln \frac{g e^{5/2} (2\pi m k_B T)^{3/2}}{n h^3} \quad (9.94)$$

## 9.6 Gaz de fermions idéal, non-relativiste

A une température tendant vers le zéro absolu, le nombre moyen d'occupation d'un état  $\nu = \mathbf{p}\sigma$

$$\langle \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (9.95)$$

devient une fonction qui est égale à l'unité si  $\epsilon_{\mathbf{p}} < \mu$  et à zéro si  $\epsilon_{\mathbf{p}} > \mu$ , comme représenté sur la fig. 9.6. Au zéro absolu, le nombre moyen d'occupation est donc donné par

$$T = 0 : \quad \langle \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon_{\mathbf{p}} < \mu \\ 0 & \text{si } \epsilon_{\mathbf{p}} > \mu \end{cases} \quad (9.96)$$

Dans ce cas, tous les états sont remplis jusqu'à l'énergie de Fermi qui est l'énergie de la dernière orbitale occupée ou de la première orbitale inoccupée, en accord avec le principe d'exclusion de Pauli. Le potentiel chimique à la température nulle est donc égal à l'énergie de Fermi:

$$T = 0 : \quad \mu = \mu_0 = \epsilon_F \quad (9.97)$$

Cette valeur se calcule d'après le nombre total de fermions

$$N = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \langle \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle = \frac{gV}{h^3} \int_{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} < \epsilon_F} d^3 p = 4\pi \frac{gV}{h^3} \frac{p_F^3}{3} = \frac{4\pi}{3} \frac{gV}{h^3} (2m\epsilon_F)^{3/2} \quad (9.98)$$

de sorte que

$$\epsilon_F = \frac{1}{2m} \left( \frac{3h^3 n}{4\pi g} \right)^{2/3} \quad (9.99)$$

ou encore

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{2/3} \quad (9.100)$$

avec  $\hbar = h/2\pi$ . L'impulsion associée à l'énergie de Fermi est donnée par

$$p_F = \hbar k_F = \hbar \left( \frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{1/3} = \sqrt{2m\epsilon_F} \quad (9.101)$$

et la vitesse de Fermi par

$$v_F = p_F/m = \sqrt{2\epsilon_F/m} \quad (9.102)$$

## 9.6. GAZ DE FERMIONS IDÉAL, NON-RELATIVISTE

183

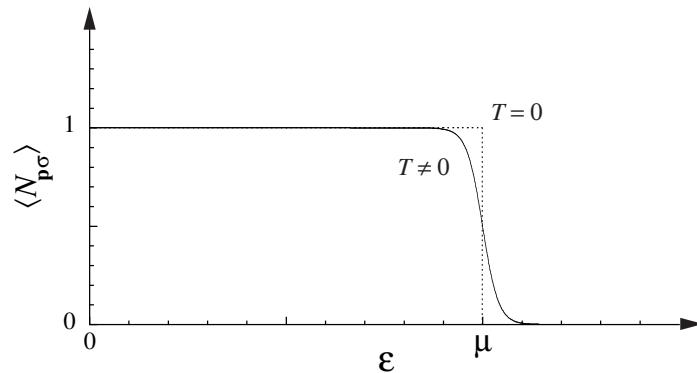


Figure 9.6: Distribution en énergie de Fermi-Dirac à la température nulle et à une température proche du zéro absolu.

Pour les électrons, la multiplicité de spin vaut  $g = 2$ .

L'énergie de Fermi se traduit en une température de Fermi  $T_F \equiv \epsilon_F/k_B$ . C'est à des températures très supérieures à la température de Fermi que la distribution de Fermi-Dirac tend vers la distribution classique de Boltzmann. Lorsque la température est bien plus petite que la température de Fermi,  $T \ll T_F$ , on parlera de gaz quantique dégénéré puisque l'état statistique est proche de l'état quantique fondamental d'énergie minimum. Cette énergie se calcule comme suit:

$$E = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \epsilon_{\mathbf{p}} \langle \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle = \frac{gV}{h^3} \int_{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} < \epsilon_F} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} d^3p = 4\pi \frac{gV}{h^3} \frac{p_F^5}{5} = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (9.103)$$

Comme les fermions n'interagissent pas dans le gaz idéal, cette énergie est uniquement d'origine cinétique. Or la pression est reliée à l'énergie d'après  $P = 2e_V/3 = 2E/(3V)$ . Par conséquent, la pression d'un gaz idéal fermionique reste non nulle lorsque la température s'annule contrairement au gaz parfait classique. La pression est alors entièrement maintenue par la densité fermionique en vertu du principe d'exclusion de Pauli selon

$$T = 0 : \quad P_0 = \frac{\hbar^2}{5m} \left( \frac{6\pi^2}{g} \right)^{2/3} n^{5/3} = \frac{3,039}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} n^{5/3} \quad (9.104)$$

comme montré sur la fig. 9.4.

Pareille situation se rencontre notamment dans les métaux où les électrons dits de valence se déplacent quasi librement et sont responsables de leur conductivité électrique. Ceci suggère le modèle du gaz d'électrons libres pour comprendre les propriétés des métaux. La table 11.1 donne des exemples de valeurs pour la température de Fermi du gaz électronique dans quelques métaux.

On constate que ces températures de Fermi sont beaucoup plus grandes que la température de 300 K. Par conséquent, ces gaz fermioniques sont toujours très dégénérés à la température ambiante. Une bonne approximation consiste donc à supposer la température proche de zéro pour décrire le gaz électronique des métaux.

Table 11.1. Densité  $n$  des électrons libres de quelques métaux et leur énergie de Fermi, température de Fermi et vitesse de Fermi correspondantes.  $Z$  désigne le nombre d'électrons de valence par atome, c'est-à-dire le nombre d'électrons libres par atome. Adapté de la réf. [4].

	$Z$	$n$	$\epsilon_F$	$T_F$	$v_F$
Li	1	$4,70 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$	4,74 eV	55100 K	$1,29 \times 10^6 \text{ m/s}$
Na	1	$2,65 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$	3,24 eV	37700 K	$1,07 \times 10^6 \text{ m/s}$
Cu	1	$8,47 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$	7,00 eV	81600 K	$1,57 \times 10^6 \text{ m/s}$
Fe	2	$17,0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$	11,1 eV	130000 K	$1,98 \times 10^6 \text{ m/s}$

En vue d'obtenir les équations d'état du gaz de fermions lorsque la température est différente de zéro, il est nécessaire de calculer la pression et la densité

$$P = \frac{gk_B T}{\Lambda^3} \varphi_{5/2}^-(z) \quad (9.105)$$

$$\frac{\Lambda^3 n}{g} = \varphi_{3/2}^-(z) \quad (9.106)$$

pour une distribution de Fermi-Dirac proche d'une fonction de Heaviside dans la limite

$$\frac{\Lambda^3 n}{g} \rightarrow \infty \quad (9.107)$$

Dans le cas des fermions, la fonction  $\varphi_{3/2}^-(z)$  est une fonction monotone croissante de la fugacité  $0 \leq z = e^{\mu/k_B T} < \infty$ , de sorte que la limite de basse température et de haute densité correspond à  $z \rightarrow \infty$  ou encore  $\frac{\mu}{k_B T} \rightarrow \infty$ . Ce dernier résultat est consistant avec le fait que le potentiel chimique  $\mu$  tend vers l'énergie non-nulle de Fermi,  $\mu \rightarrow \epsilon_F > 0$ , lorsque  $T \rightarrow 0$ . La fonction  $\varphi_{3/2}^-(z)$  est définie par l'intégrale:

$$\varphi_{3/2}^-(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{z^{-1} e^y + 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{e^{y-\xi} + 1} \quad (9.108)$$

avec  $\xi = \beta\mu$ , tandis que

$$\varphi_{5/2}^-(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{z^{-1} e^y + 1} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{e^{y-\xi} + 1} \quad (9.109)$$

## 9.6. GAZ DE FERMIONS IDÉAL, NON-RELATIVISTE

185

Comme le montre la fig. 9.6, la fonction

$$\frac{1}{e^{y-\xi} + 1} \simeq \theta(\xi - y) \quad \text{pour } \xi = \frac{\mu}{k_B T} \gg 1 \quad (9.110)$$

ressemble à une fonction de Heaviside dans la limite de basse température  $k_B T \ll \epsilon_F$ . Ce comportement remarquable de la fonction de distribution de Fermi-Dirac peut être utilisé pour évaluer les intégrales (9.108) et (9.109) et en déduire les propriétés thermodynamiques des gaz de fermions à basse température.

Dans cette limite, nous avons le résultat suivant:

**Lemme de Sommerfeld:**

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{f(y)}{e^{y-\xi} + 1} dy &= \int_0^\xi f(y) dy + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{df}{dy} \right)_{y=\xi} + \frac{7\pi^4}{360} \left( \frac{d^3 f}{dy^3} \right)_{y=\xi} \\ &\quad + \frac{31\pi^6}{15120} \left( \frac{d^5 f}{dy^5} \right)_{y=\xi} + \dots + O(e^{-\xi}) \end{aligned} \quad (9.111)$$

si  $f(y)$  croît moins rapidement qu'une exponentielle pour  $y \rightarrow \infty$ .

**Démonstration:** Cette formule se démontre comme suit. On effectue d'abord une intégration par parties:

$$\int_0^\infty \frac{f(y)}{e^{y-\xi} + 1} dy = \left[ \frac{\int_0^y f(y') dy'}{e^{y-\xi} + 1} \right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{e^{y-\xi} \int_0^y f(y') dy'}{(e^{y-\xi} + 1)^2} dy \quad (9.112)$$

où le premier terme s'annule par l'hypothèse sur le comportement de  $f(y)$  pour  $y \rightarrow \infty$ . Ensuite, on développe l'intégrale suivante en série de Taylor autour de  $y = \xi$ :

$$\begin{aligned} \int_0^y f(y') dy' &= \int_0^\xi f(y') dy' + f(\xi)(y - \xi) + \frac{1}{2!} f^{(1)}(\xi)(y - \xi)^2 \\ &\quad + \frac{1}{3!} f^{(2)}(\xi)(y - \xi)^3 + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n-1)}(\xi)(y - \xi)^n + \dots \end{aligned} \quad (9.113)$$

avec

$$f^{(n)}(\xi) = \frac{d^n f}{dy^n}(\xi) \quad (9.114)$$

En posant  $t = y - \xi$ , l'intégrale devient

$$\int_0^\infty \frac{f(y)}{e^{y-\xi} + 1} dy = \int_{-\xi}^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left[ \int_0^\xi f(y) dy + f(\xi)t + \frac{f^{(1)}(\xi)}{2!} t^2 + \dots + \frac{f^{(n-1)}(\xi)}{n!} t^n + \dots \right] \quad (9.115)$$

Comme

$$\int_{-\xi}^\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{-\xi} \quad (9.116)$$

et que

$$\int_{-\infty}^{-\xi} = O(e^{-\xi}) \quad (9.117)$$

en utilisant encore une fois l'hypothèse sur  $f(y)$ , nous trouvons

$$\int_0^\infty \frac{f(y)}{e^{y-\xi} + 1} dy = I_0 \int_0^\xi f(y) dy + I_1 f(\xi) + I_2 f^{(1)}(\xi) + \cdots + I_n f^{(n-1)}(\xi) + \cdots + O(e^{-\xi}) \quad (9.118)$$

avec

$$I_n = \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} dt \quad (9.119)$$

Ces intégrales s'annulent si  $n$  est impair:

$$0 = I_1 = I_3 = I_5 = \cdots \quad (9.120)$$

Si  $n = 0$ , on trouve que

$$I_0 = -2 \int_0^\infty dt \frac{d}{dt} \frac{1}{e^t + 1} = 1 \quad (9.121)$$

Si  $n$  est pair, une intégration par parties donne

$$I_n = \frac{2}{n!} \int_0^\infty \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} dt = \frac{2}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^t + 1} dt \quad (9.122)$$

On développe le dénominateur comme suit

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^t + 1} &= e^{-t} \frac{1}{1 + e^{-t}} \\ &= e^{-t} (1 - e^{-t} + e^{-2t} - e^{-3t} + e^{-4t} - \cdots) \\ &= e^{-t} - e^{-2t} + e^{-3t} - e^{-4t} + e^{-5t} - \cdots \end{aligned} \quad (9.123)$$

Par ailleurs

$$\int_0^\infty t^{n-1} e^{-kt} dt = \frac{1}{k^n} \int_0^\infty r^{n-1} e^{-r} dr = \frac{(n-1)!}{k^n} \quad (9.124)$$

avec  $r = kt$  et des intégrations par parties successives. En conséquence, on trouve que

$$\begin{aligned} I_n &= 2 \left( 1 - \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} - \frac{1}{4^n} + \frac{1}{5^n} - \cdots \right) \\ &= 2 \left[ 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \frac{1}{5^n} + \cdots - 2 \left( \frac{1}{2^n} + \frac{1}{4^n} + \cdots \right) \right] \\ &= 2 \left[ \zeta(n) - \frac{2}{2^n} \zeta(n) \right] \end{aligned} \quad (9.125)$$

## 9.6. GAZ DE FERMIONS IDÉAL, NON-RELATIVISTE

187

c'est-à-dire que

$$I_n = 2 \left( 1 - \frac{1}{2^{n-1}} \right) \zeta(n) \quad (9.126)$$

où l'on a introduit la fonction zeta de Riemann

$$\zeta(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^x} \quad (9.127)$$

Cette fonction prend les valeurs connues suivantes:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}, \quad \dots \quad (9.128)$$

En introduisant dans l'équation (9.118), on obtient que

$$\int_0^\infty \frac{f(y)}{e^{y-\xi} + 1} dy = \int_0^\xi f(y) dy + \sum_{l=1}^{\infty} 2 \left( 1 - \frac{1}{2^{2l-1}} \right) \zeta(2l) \left( \frac{d^{2l-1} f}{dy^{2l-1}} \right)_{y=\xi} + O(e^{-\xi}) \quad (9.129)$$

C.Q.F.D.

Si on applique le lemme de Sommerfeld aux intégrales (9.108) et (9.109) donnant la densité et la pression, on trouve que

$$\frac{\Lambda^3 n}{g} = \varphi_{3/2}^-(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[ (\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \dots \right] \quad (9.130)$$

$$\frac{\Lambda^3 P}{gk_B T} = \varphi_{5/2}^-(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left[ (\ln z)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} (\ln z)^{1/2} + \dots \right] \quad (9.131)$$

Pour obtenir l'équation d'état de la pression en fonction de la densité, il faut éliminer  $\ln z$  entre ces deux équations. Dans ce but, on cherche  $\ln z$  en fonction de la densité  $n$  ou, de manière équivalente, en fonction de l'énergie de Fermi. Comme la longueur d'onde de de Broglie thermique est définie par l'éq. (9.3) et comme la densité s'exprime en termes de l'énergie de Fermi d'après l'équation (9.99), nous avons que

$$\frac{\Lambda^3 n}{g} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{\epsilon_F}{k_B T} \right)^{3/2} \quad (9.132)$$

En substituant dans l'équation (9.130) prise à la puissance  $\frac{2}{3}$ , nous trouvons que

$$\frac{\epsilon_F}{k_B T} = (\ln z) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{12(\ln z)^2} + \dots \right] \quad (9.133)$$

Nous inversons cette dernière relation pour obtenir

$$\ln z = \frac{\epsilon_F}{k_B T} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (9.134)$$

Par conséquent, le potentiel chimique  $\mu = k_B T \ln z$  est donné par

$$\mu = \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (9.135)$$

En insérant ces résultats dans l'expression (9.131) pour la pression, nous trouvons après développement que

$$\frac{\Lambda^3 P}{gk_B T} = \frac{P}{nk_B T} \frac{\Lambda^3 n}{g} = \frac{P}{nk_B T} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{\epsilon_F}{k_B T} \right)^{3/2} = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left( \frac{\epsilon_F}{k_B T} \right)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (9.136)$$

que l'on simplifie pour obtenir finalement l'équation d'état du gaz fermionique à basse température et haute densité ( $k_B T \ll \epsilon_F$ ):

$$P = \frac{2}{5} n \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (9.137)$$

La densité d'énergie est donc donnée par

$$e_V = \frac{3}{2} P = \frac{3}{5} n \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (9.138)$$

et l'énergie totale d'un gaz idéal de  $N$  fermions par

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (9.139)$$

D'autre part, on peut obtenir la densité d'entropie en utilisant l'éq. (9.54) avec la pression (9.137), la densité d'énergie (9.138) et le potentiel chimique (9.135), ce qui donne

$$s_V = k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{n}{\epsilon_F} k_B T + \dots \quad (9.140)$$

On constate que l'entropie est proportionnelle à la température et s'annule au zéro absolu en accord avec la troisième loi de la thermodynamique.

La capacité calorifique à volume constant de ce gaz est donnée par

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \simeq N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \quad (9.141)$$

dans la limite  $T \rightarrow 0$ . La capacité calorifique s'annule donc linéairement à basse température. A haute température, elle sature à la valeur classique  $C_V \simeq \frac{3}{2} N k_B$  pour  $k_B T \gg \epsilon_F$  (voir fig. 9.7).

## 9.6. GAZ DE FERMIONS IDÉAL, NON-RELATIVISTE

189

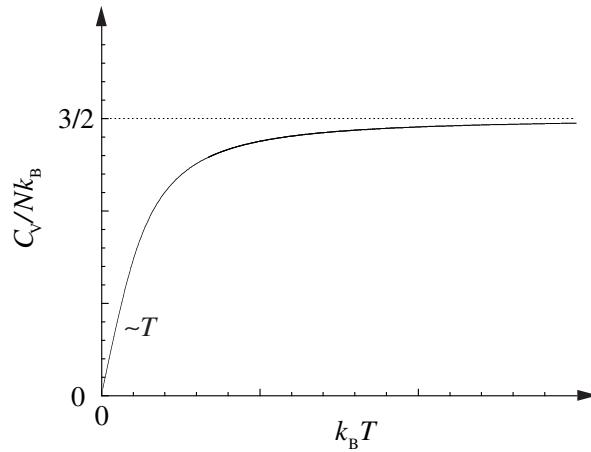


Figure 9.7: Capacité calorifique d'un gaz idéal de fermions en fonction de la température.

Dans un solide métallique, la capacité calorifique est déterminée par le gaz d'électrons et l'on observe en effet qu'elle varie linéairement avec la température aux basses températures comme le prédit la théorie (voir table 11.2).

Table 11.2. Vérification du modèle d'électrons libres pour plusieurs propriétés des métaux: le coefficient de capacité calorifique  $\gamma \simeq C_V/(VT)$  mesuré en  $10^{-4} \text{ J K}^{-2} \text{ mole}^{-1}$ ; le module de compressibilité  $K = 1/\kappa_T$  mesuré en GPa; le rapport de Poisson  $\nu$ ; la vitesse du son longitudinal  $v_l$  mesurée en m/s. La théorie utilise les valeurs de la table 11.1. Les indices "th" et "exp" désignent respectivement les valeurs théorique et expérimentale. Adapté de la réf. [4].

métal	$\gamma_{\text{th}}$	$\gamma_{\text{exp}}$	$K_{\text{th}}$	$K_{\text{exp}}$	$\nu_{\text{exp}}$	$v_{l,\text{th}}$	$v_{l,\text{exp}}$
Li	7,5	17,6	23,8	11,5	0,33	8137	6000
Na	10,9	14,6	9,17	6,42	0,28	3919	3200
Cu	5,0	6,7	63,3	134,3	0,35	3200	4760
Fe	6,3	50,2	202	170	0,29	6508	5950

Dans la limite de température nulle, la pression (9.137) devient indépendante de la température et prend la valeur calculée à l'éq. (9.104). La compressibilité isotherme du gaz fermionique est

alors donnée par

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{1}{V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}} \simeq \frac{3}{5P} \simeq \frac{3}{2n\epsilon_F} \quad (9.142)$$

C'est le gaz électronique qui détermine ainsi la compressibilité des métaux comme le montre la table 11.2 où le module de compressibilité est donné par

$$K = \frac{1}{\kappa_T} \simeq \frac{2}{3} n\epsilon_F \quad (9.143)$$

Cette compressibilité est le fait du caractère fermionique des électrons et est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli.

Le modèle d'électrons libres permet aussi d'estimer la vitesse du son dans les métaux en supposant que la pression y est maintenue par les électrons libres de valence tandis que la densité de masse  $\rho$  est dominée par la masse des ions. Cette dernière est reliée à la densité  $n$  des électrons libres par  $\rho = Mn/Z$  où  $M$  est la masse d'un atome du solide et  $Z$  le nombre d'électrons libres par atome. Dans un solide supposé isotrope, la vitesse du son longitudinal s'exprime en termes de la densité de masse  $\rho$ , le module de compressibilité  $K$  et le rapport de Poisson  $\nu$  d'après

$$v_l = \sqrt{\frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{3K}{\rho}} \quad (9.144)$$

Pour un gaz électronique dégénéré de pression (9.137), on trouve que la vitesse du son est proportionnelle à la vitesse de Fermi selon

$$v_l = \sqrt{\frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{Zm}{M}} v_F \quad (9.145)$$

où  $m$  est la masse de l'électron. La table 11.2 compare cette prédiction théorique aux valeurs expérimentales pour quelques métaux. Cette comparaison montre que le modèle des électrons libres donne une estimation valable de la vitesse du son dans les métaux en termes de la vitesse de Fermi. Les déviations sont dues aux effets d'anisotropie qui sont importants dans les solides cristallins. Ces effets peuvent être calculés par des théories plus élaborées [4, 5, 6].

## 9.7 Gaz de bosons idéal, non-relativiste

Pour les bosons, le nombre moyen d'occupation est donné par

$$\langle \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu}{k_B T}} - 1} \quad (9.146)$$

## 9.7. GAZ DE BOSONS IDÉAL, NON-RELATIVISTE

191

avec  $\sigma = -s, -s+1, \dots, s-1, s$ . Contrairement aux fermions la fugacité est limitée à l'intervalle

$$0 \leq z = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \leq 1 \quad (9.147)$$

sinon le nombre moyen deviendrait négatif. Par conséquent, le potentiel chimique est toujours négatif ou nul  $\mu \leq 0$ .

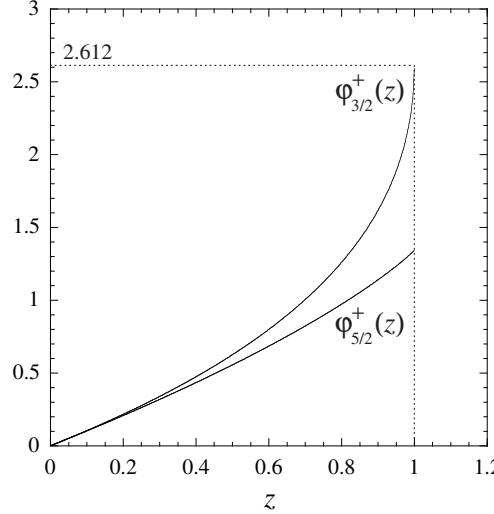


Figure 9.8: Les fonctions  $\varphi_{3/2}^+(z)$  et  $\varphi_{5/2}^+(z)$  pour le gaz de bosons.

Les fonctions

$$\begin{aligned} \varphi_{3/2}^+(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{z^{-1} e^y - 1} = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \frac{z^4}{4^{3/2}} + \dots \\ \varphi_{5/2}^+(z) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{z^{-1} e^y - 1} = z + \frac{z^2}{2^{5/2}} + \frac{z^3}{3^{5/2}} + \frac{z^4}{4^{5/2}} + \dots \end{aligned} \quad (9.148)$$

donnant la pression et la densité de particules en fonction de la fugacité sont représentées sur la fig. 9.8. Ces fonctions se terminent en  $z = 1$  aux valeurs

$$\begin{aligned} \varphi_{3/2}^+(1) &= 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \frac{1}{4^{3/2}} + \dots = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,61237535\dots \\ \varphi_{5/2}^+(1) &= 1 + \frac{1}{2^{5/2}} + \frac{1}{3^{5/2}} + \frac{1}{4^{5/2}} + \dots = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,341487257104\dots \end{aligned} \quad (9.149)$$

Le point limite  $z = 1$  détermine le lieu d'une transition de phase vers un nouvel état appelé condensat de Bose-Einstein. Comme les particules sont des bosons, elles peuvent se retrouver

à plusieurs sur chaque orbitale et, en particulier, sur celles d'énergie la plus basse  $\epsilon_0$ . Pour prendre en compte cette possibilité, il faut revenir en arrière et écrire

$$\frac{PV}{k_B T} = -g \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{p}}}) - g \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon_0}) \quad (9.150)$$

avec  $g = 2s + 1$  pour des bosons de spin  $s$ . Si  $\epsilon_0 = 0$ , la pression est alors donnée par

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g}{\Lambda^3} \varphi_{5/2}^+(z) - \frac{g}{V} \ln(1 - z) \quad (9.151)$$

et la densité par

$$n = \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \frac{z}{k_B T} \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)_T = \frac{g}{\Lambda^3} \varphi_{3/2}^+(z) + \frac{1}{V} \frac{gz}{1-z} \quad (9.152)$$

La densité de particules sur les  $g$  orbitales de plus basse énergie est donc égale à

$$n_0 = \frac{1}{V} \frac{gz}{1-z} \quad (9.153)$$

en accord avec le fait que le nombre moyen d'occupation prend la valeur

$$\langle \hat{N}_0 \rangle = \frac{gz}{1-z} \quad (9.154)$$

Dans la limite thermodynamique où  $V \rightarrow \infty$ , le terme supplémentaire ne joue aucun rôle macroscopique tant que  $z < 1$ . Par contre, il devient essentiel lorsque  $z = 1$ . Il se produit alors une transition de phase appelée condensation de Bose-Einstein, qui a été observée expérimentalement en 1995 [7, 8]. Celle-ci se produit lorsque

$$\frac{\Lambda^3 n}{g} = \varphi_{3/2}^+(1) = 2,612 \quad (9.155)$$

D'après la longueur d'onde de de Broglie thermique (9.3), la température critique est déterminée par la densité  $n$  selon

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left( \frac{n}{2,612 g} \right)^{2/3} \quad (9.156)$$

Réiproquement, la densité critique est déterminée par la température selon

$$n_c = 2,612 g \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{\hbar^3} \quad (9.157)$$

Le condensat de Bose-Einstein existe pour  $T < T_c$  et  $n > n_c$ . Le nombre total de particules est donné en fonction de  $z$  d'après l'équation (9.152) comme

$$N = \frac{gV}{\Lambda^3} \varphi_{3/2}^+(z) + \frac{gz}{1-z} \quad (9.158)$$

## 9.7. GAZ DE BOSONS IDÉAL, NON-RELATIVISTE

193

Les particules se répartissent donc en

$$N_{\text{th}} = \frac{gV}{\Lambda^3} \varphi_{3/2}^+(z) \quad (9.159)$$

particules dans le nuage thermique et

$$N_0 = \frac{gz}{1-z} \quad (9.160)$$

particules dans le condensat (voir fig. 9.9).

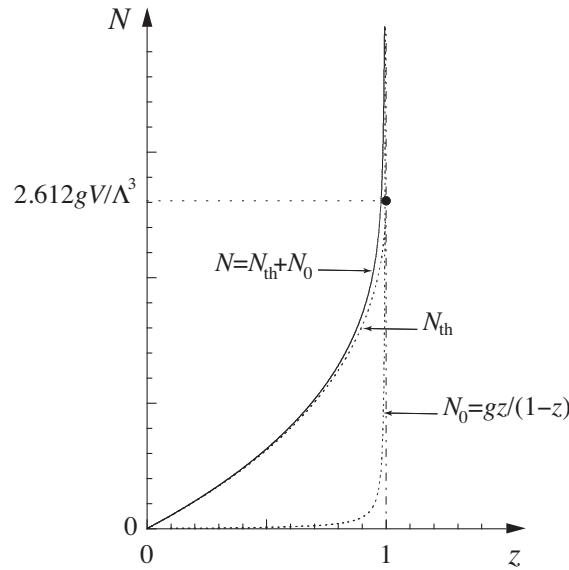


Figure 9.9: Nombre de particules en fonction de la fugacité  $z$  dans un gaz de bosons à basse température.

On constate que c'est la contribution du condensat qui l'emporte dans la limite  $z \rightarrow 1$  où  $\varphi_{3/2}^+(z) \simeq 2,612$ , de sorte que

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{N} \left( N - \frac{2,612 gV}{\Lambda^3} \right) = 1 - \frac{2,612 g}{n \Lambda^3} \quad (9.161)$$

La fraction des particules dans le condensat varie en fonction de la température ou de la densité selon

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1 - \frac{n_c}{n}$$

(9.162)

comme représenté sur la fig. 9.10.

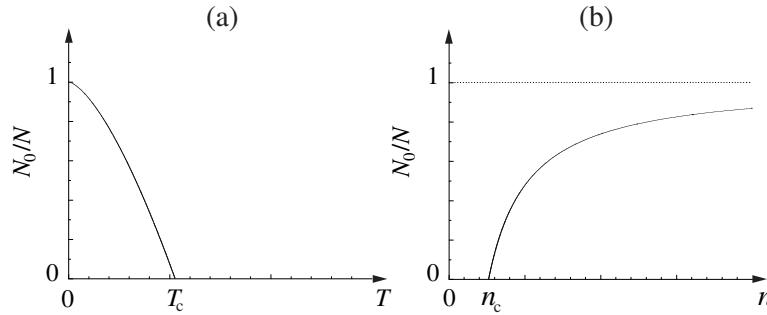


Figure 9.10: Fraction des particules du gaz idéal de bosons dans le condensat de Bose-Einstein: (a) en fonction de la température; (b) en fonction de la densité.

Dans la limite  $V \rightarrow \infty$ , l'équation d'état est alors donnée par

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \frac{g}{\Lambda^3} \varphi_{5/2}^+(z) & (n < n_c) \\ \frac{g}{\Lambda^3} \varphi_{5/2}^+(1) & (n > n_c) \end{cases} \quad (9.163)$$

qui est représentée en fonction de la température sur la fig. 9.4 et de la densité sur la fig. 9.11.

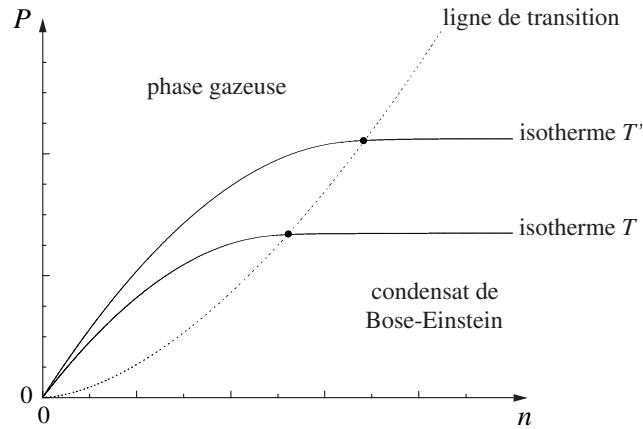


Figure 9.11: Pression en fonction: (a) de la température et (b) de la densité pour un gaz idéal de bosons.

Dans le plan de la pression et de la température, la ligne de transition est donnée par

$$P_c(T) = 1,342 \frac{g k_B T}{\Lambda^3} = 1,342 g \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \quad (9.164)$$

## 9.7. GAZ DE BOSONS IDÉAL, NON-RELATIVISTE

195

Il s'agit aussi de la ligne de coexistence entre la phase gazeuse et le condensat. Aucun état physique n'existe pour le gaz idéal au-dessus de cette ligne. La figure 9.11 représente les isothermes en fonction de la densité. La ligne de transition (en pointillés) est obtenue en fonction de la densité en remplaçant la température  $T$  dans l'équation (9.164) par la température critique  $T_c$  donnée à l'équation (9.156):

$$P_c(n) = 1,342 g \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left( \frac{n}{2,612 g} \right)^{5/3} = \frac{1,702}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} n^{5/3} \quad (9.165)$$

La surface thermodynamique complète est schématisée sur la fig. 9.12.

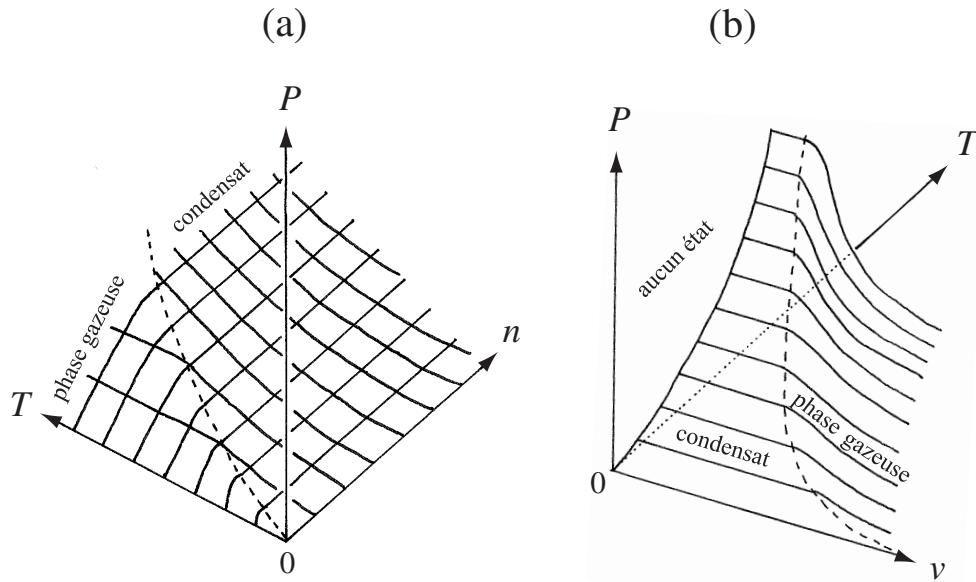


Figure 9.12: Surface thermodynamique du gaz idéal de bosons en fonction de la température  $T$  et (a) de la densité ou (b) du volume  $V$ .

En conséquence de l'éq. (9.163), la densité d'énergie est donnée par

$$e_V = \frac{3}{2} P = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{g k_B T}{\Lambda^3} \varphi_{5/2}^+(z) & (n < n_c) \\ \frac{3}{2} \frac{g k_B T}{\Lambda^3} \varphi_{5/2}^+(1) & (n > n_c) \end{cases} \quad (9.166)$$

et l'énergie par  $E = V e_V$ . Comme la longueur d'onde de de Broglie thermique (9.3), la fugacité (9.58) et le potentiel chimique  $\mu(T, n)$  dépendent aussi de la température  $T$  si la den-

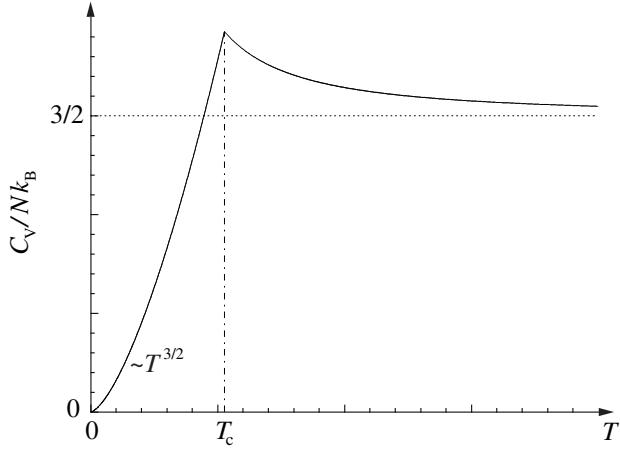


Figure 9.13: Capacité calorifique en fonction de la température pour un gaz idéal de bosons.

sité (9.152) est constante, on en déduit que la capacité calorifique à volume constant vaut

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{1}{Nk_B} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{nk_B} \left( \frac{\partial e_V}{\partial T} \right) = \begin{cases} \frac{15g}{4n\Lambda^3} \varphi_{5/2}^+(z) - \frac{9}{4} \frac{\varphi_{3/2}^+(z)}{\varphi_{1/2}^+(z)} & (n < n_c) \\ \frac{15g}{4n\Lambda^3} \varphi_{5/2}^+(1) & (n > n_c) \end{cases} \quad (9.167)$$

qui est représentée sur la fig. 9.13 [2]. A basse température, la capacité calorifique s'annule comme  $T^{3/2}$ . A la transition, la capacité calorifique reste continue mais la dérivée  $\frac{\partial C_V}{\partial T}$  est discontinue.

La figure 9.14 montre la distribution en impulsion

$$\mathcal{F}(p) \equiv 4\pi p^2 f(\mathbf{p}) = \frac{g}{\hbar^3} \frac{4\pi p^2}{e^{\beta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \mu)} - 1} + 2 n_0 \delta(p) \quad (9.168)$$

avec  $n_0 = \frac{N_0}{V}$  pour un gaz de bosons au-dessus et en-dessous de la température critique. Dans le dernier terme de (9.168), le facteur deux est présent car on adopte la convention que

$$\int_0^\infty A(p) \delta(p) dp = \frac{1}{2} A(0) \quad (9.169)$$

pour toute fonction continue  $A(p)$ . Cette distribution en delta de Dirac provient des bosons qui sont condensés sur les orbitales d'impulsion nulle.

Pour  $T > T_c$ , tous les bosons sont dans le nuage thermique et  $n_0 = 0$ . Dans ce cas, leur distribution est entièrement donnée par le premier terme de l'éq. (9.168) qui est une fonction s'annulant en  $p = 0$  parce que  $\mu \neq 0$ .

## 9.8. GAZ RELATIVISTES QUANTIQUES IDÉAUX

197

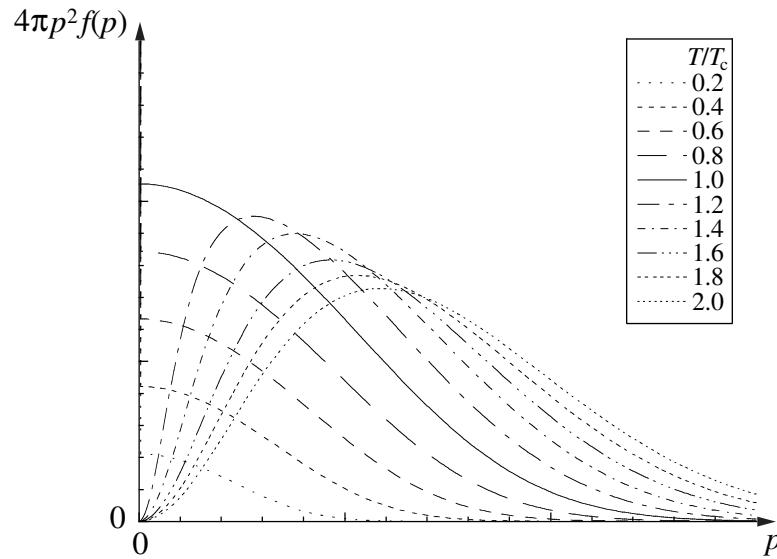


Figure 9.14: Fonction de distribution en impulsion dans un gaz de bosons pour plusieurs températures  $T$  au-dessus et en-dessous de la température critique  $T_c$ .

Lorsque  $T < T_c$ , le potentiel chimique s'annule,  $\mu = 0$ , et un condensat de Bose-Einstein se forme. La distribution devient alors

$$\mathcal{F}(p) = \frac{g}{h^3} \frac{4\pi p^2}{e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1} + 2n \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \delta(p) \quad (9.170)$$

Elle se compose non seulement d'un pic delta à l'impulsion  $p = 0$  dû aux bosons agglomérés sur les orbitales d'impulsion nulle, mais encore d'une partie régulière qui ne s'annule plus en  $p = 0$  puisque

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{4\pi p^2}{e^{\frac{p^2}{2mk_B T}} - 1} = 8\pi m k_B T \quad (9.171)$$

en conséquence du fait que  $\mu = 0$  (voir fig. 9.14).

## 9.8 Gaz relativistes quantiques idéaux

### 9.8.1 Particules relativistes

Dans les gaz relativistes, l'énergie thermique  $k_B T$  peut devenir comparable à l'énergie relativiste au repos  $mc^2$  des particules, où  $m$  est la masse de celles-ci et  $c$  la vitesse de la lumière. Pour les électrons ou les neutrons, les effets relativistes ne se manifestent que si la température atteint

des valeurs extrêmes par rapport à celles que l'on connaît sur Terre. C'est le cas au centre de certaines étoiles où les électrons se comportent comme un gaz quantique relativiste [9].

L'énergie cinétique d'une particule relativiste d'impulsion  $\mathbf{p}$  est donnée par

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} - mc^2 \quad (9.172)$$

de sorte que le nombre moyen d'occupation s'écrit

$$\langle \hat{N}_{\mathbf{p}\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} - mc^2 - \mu}{k_B T}} - \theta} \quad (9.173)$$

Si l'on suppose que les particules sont conservées indépendamment des anti-particules pouvant se créer à des températures  $T \gg mc^2/k_B$ , la pression est donnée par

$$P(T, \mu) = -\frac{\theta g k_B T}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} \ln \left( 1 - \theta e^{-\frac{\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} - mc^2 - \mu}{k_B T}} \right) \quad (9.174)$$

et la densité par

$$n = \frac{g}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} \frac{1}{e^{\frac{\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} - mc^2 - \mu}{k_B T}} - \theta} \quad (9.175)$$

où le potentiel chimique  $\mu$  ne contient pas l'énergie au repos de la particule. Dans le cas de bosons, on suppose ici que la température est supérieure à celle d'un éventuel phénomène de condensation de Bose-Einstein. Si  $m \neq 0$ , on posera

$$\begin{aligned} p &= mc \sinh \eta \\ \epsilon &= mc^2 (\cosh \eta - 1) \end{aligned} \quad (9.176)$$

de sorte que

$$P(T, \mu) = -\frac{\theta g k_B T}{h^3} 4\pi(m) \int_0^\infty d\eta \cosh \eta \sinh^2 \eta \ln \left[ 1 - \theta e^{-\frac{mc^2(\cosh \eta - 1) - \mu}{k_B T}} \right] \quad (9.177)$$

On introduit la *longueur d'onde de Compton*

$$\lambda_C \equiv \frac{h}{mc} \quad (9.178)$$

qui représente la longueur d'onde quantique associée à la masse au repos  $m$  d'une particule. Cette longueur d'onde est égale à  $\lambda_C = 2,43 \times 10^{-12}$  m pour l'électron et à  $\lambda_C = 1,32 \times 10^{-15}$  m pour le proton ou le neutron. La longueur d'onde de Compton est une propriété intrinsèque de la particule, propriété qui est indépendante des conditions de son environnement.

## 9.8. GAZ RELATIVISTES QUANTIQUES IDÉAUX

199

Après une intégration par parties, la pression (9.177) se met alors sous la forme

$$P(T, \mu) = \frac{4\pi g}{3\lambda_C^3} mc^2 \int_0^\infty \frac{\sinh^4 \eta}{z^{-1} e^{\frac{mc^2}{k_B T}(\cosh \eta - 1)} - \theta} d\eta \quad (9.179)$$

D'autre part, la densité est donnée par

$$n = \frac{4\pi g}{\lambda_C^3} \int_0^\infty \frac{\sinh^2 \eta \cosh \eta}{z^{-1} e^{\frac{mc^2}{k_B T}(\cosh \eta - 1)} - \theta} d\eta \quad (9.180)$$

Si l'on pose

$$y = \frac{mc^2}{k_B T} (\cosh \eta - 1) \quad (9.181)$$

on trouve que

$$P = \frac{4\pi g}{3\lambda_C^3} k_B T \int_0^\infty \frac{\left[ \left( 1 + \frac{k_B T}{mc^2} y \right)^2 - 1 \right]^{3/2}}{e^{y-\xi} - \theta} dy \quad (9.182)$$

et

$$n = \frac{4\pi g}{\lambda_C^3} \frac{k_B T}{mc^2} \int_0^\infty \frac{\left( 1 + \frac{k_B T}{mc^2} y \right) \left[ \left( 1 + \frac{k_B T}{mc^2} y \right)^2 - 1 \right]^{1/2}}{e^{y-\xi} - \theta} dy \quad (9.183)$$

avec  $\xi = \frac{\mu}{k_B T}$ .

Dans la limite classique où la fugacité  $z = e^{\frac{\mu}{k_B T}} = e^\xi$  s'annule, on retrouve l'équation d'état d'un gaz parfait,  $P = nk_B T$ .

## 9.8.2 Fermions relativistes

Si l'on considère un gaz dégénéré de fermions dans la limite  $k_B T \ll \mu$ , le lemme de Sommerfeld nous donne

$$P \simeq \frac{4\pi g}{3\lambda_C^3} k_B T \int_0^{\frac{\mu}{k_B T}} \left[ \left( 1 + \frac{k_B T}{mc^2} y \right)^2 - 1 \right]^{3/2} dy \quad (9.184)$$

et

$$n \simeq \frac{4\pi g}{\lambda_C^3} \frac{k_B T}{mc^2} \int_0^{\frac{\mu}{k_B T}} \left( 1 + \frac{k_B T}{mc^2} y \right) \left[ \left( 1 + \frac{k_B T}{mc^2} y \right)^2 - 1 \right]^{1/2} dy \quad (9.185)$$

En posant

$$x = \frac{p}{mc} = \sinh \eta \quad (9.186)$$

on a que

$$dy = \frac{mc^2}{k_B T} \frac{x dx}{\sqrt{1+x^2}} \quad (9.187)$$

et

$$\begin{aligned} P &\simeq \frac{4\pi g}{3\lambda_C^3} mc^2 \int_0^{x_F} \frac{x^4 dx}{\sqrt{1+x^2}} \\ n &\simeq \frac{4\pi g}{\lambda_C^3} \int_0^{x_F} x^2 dx = \frac{4\pi g}{\lambda_C^3} \frac{x_F^3}{3} = \frac{4\pi g p_F^3}{3 h^3} \end{aligned} \quad (9.188)$$

avec

$$x_F = \sqrt{\left(1 + \frac{\mu}{mc^2}\right)^2 - 1} = \frac{p_F}{mc} \quad (9.189)$$

L'impulsion de Fermi est donc donnée par

$$p_F = \hbar \left( \frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{1/3} \quad (9.190)$$

Dans la limite non-relativiste  $x_F \ll 1$ , on retrouve bien l'expression obtenue précédemment car

$$P \simeq \frac{4\pi g}{3\lambda_C^3} mc^2 \frac{x_F^5}{5} \simeq \frac{g\hbar^2}{30\pi^2 m} \left( \frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{5/3} \quad (x_F \ll 1) \quad (9.191)$$

Dans la limite ultrarelativiste,  $x_F \gg 1$ , on obtient

$$P \simeq \frac{4\pi g}{3\lambda_C^3} mc^2 \frac{x_F^4}{4} \simeq \frac{gc\hbar}{24\pi^2} \left( \frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{4/3} \quad (x_F \gg 1). \quad (9.192)$$

Le potentiel chimique est donné par

$$\mu = mc^2 \left( \sqrt{1+x_F^2} - 1 \right) \simeq \begin{cases} \frac{p_F^2}{2m} & (x_F \ll 1) \\ cp_F & (x_F \gg 1) \end{cases} \quad (9.193)$$

Le gaz de fermions peut donc être considéré comme dégénéré si

$$k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{2/3} \quad \text{pour} \quad x_F \ll 1 \quad (9.194)$$

ou

$$k_B T \ll c\hbar \left( \frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{1/3} \quad \text{pour} \quad x_F \gg 1 \quad (9.195)$$

Sur la figure 9.15, ces domaines sont représentés dans le plan de l'énergie thermique mesurée en termes de la masse au repos,  $k_B T/(mc^2)$ , et de la densité rapportée au volume  $\lambda_C^3$  défini par la longueur d'onde de Compton qui apparaît dans l'expression de  $x_F^3 = 3\lambda_C^3 n / (4\pi g)$ . A densité fixée, le gaz est classique à haute température et quantique à basse température, mais le système

## 9.8. GAZ RELATIVISTES QUANTIQUES IDÉAUX

201

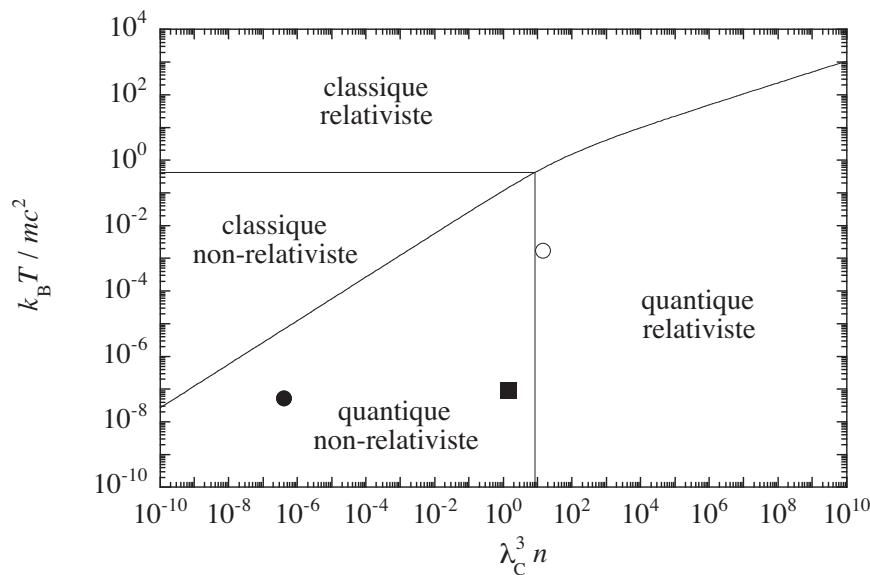


Figure 9.15: Différents domaines d'un gaz idéal de fermions dans le plan des variables de température  $k_B T / mc^2$  et de densité  $\lambda_C^3 n$ .  $\lambda_C = h/(mc)$  est la longueur de Compton de la particule.

se comporte quantiquement jusqu'à des températures de plus en plus élevées à mesure que la densité augmente. Ceci s'explique par le fait que les ondes quantiques se chevauchent déjà pour de plus petites longueurs d'onde si la densité est plus grande. Par ailleurs, le comportement devient relativiste lorsque la température ou la densité est plus élevée. Sur la fig. 9.15, le cercle noir indique la région des gaz électroniques dans les métaux à la température ambiante où la densité électronique est de l'ordre de  $3 \times 10^{28}$  électrons/m<sup>3</sup>. Le cercle blanc montre la région des gaz électroniques dans les étoiles naines blanches où la densité électronique vaut  $10^{36}$  électrons/m<sup>3</sup> et la température  $T = 10^7$  K. Dans ces étoiles, c'est la pression du gaz électronique due au principe d'exclusion de Pauli qui s'oppose à l'attraction gravitationnelle, ce qui détermine leur masse comme Chandrasekhar l'a montré [9]. Le carré noir correspond à l'état de la matière neutronique au centre d'une étoile à neutrons où la densité peut atteindre la valeur de  $5 \times 10^{44}$  neutrons/m<sup>3</sup> et la température  $T = 10^6$  K. Il faut remarquer que la longueur d'onde de Compton des nucléons est du même ordre de grandeur que leur rayon, de sorte que les nucléons ne forment plus un gaz idéal si  $\lambda_C^3 n \gtrsim 10^0$ . Au-delà de cette limite, la compréhension des propriétés de la matière nucléaire dense nécessite de prendre en compte les interactions entre les nucléons, ce qui sort du cadre de ce chapitre.

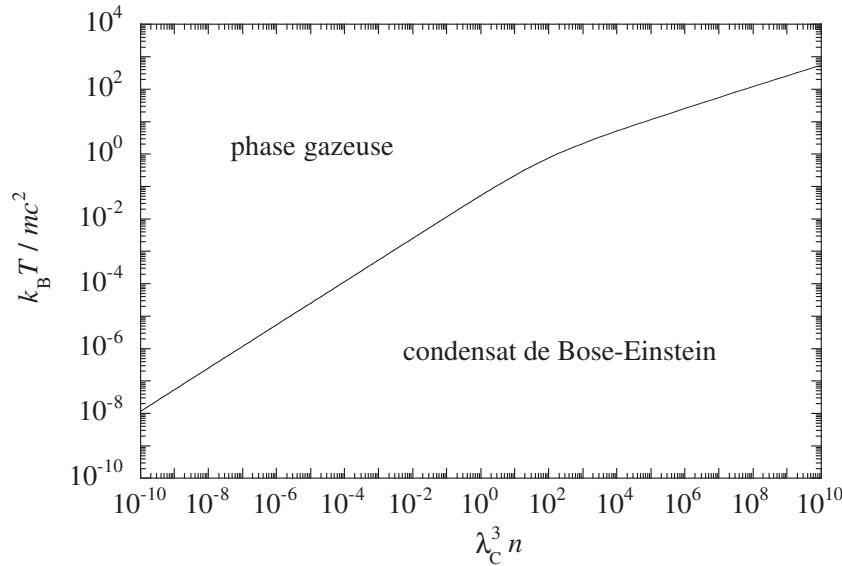


Figure 9.16: Transition de phase de Bose-Einstein dans le plan des variables de température  $k_{\text{B}}T/(mc^2)$  et de densité  $\lambda_{\text{C}}^3 n$ . La ligne de transition de phase est donnée par l'éq. (9.196).

### 9.8.3 Bosons relativistes

Les bosons peuvent former un condensat de Bose-Einstein à des températures suffisamment basses ou des densités élevées. Pour un gaz relativiste, la densité critique est obtenue de manière semblable au traitement non-relativiste. La condensation se produit lorsque le potentiel chimique s'annule,  $\mu = 0$ . D'après l'éq. (9.183), la densité critique est alors donnée en fonction de la température par

$$n_c = \frac{4\pi g}{\lambda_{\text{C}}^3} \frac{k_{\text{B}}T}{mc^2} \int_0^\infty \frac{\left(1 + \frac{k_{\text{B}}T}{mc^2} y\right) \left[\left(1 + \frac{k_{\text{B}}T}{mc^2} y\right)^2 - 1\right]^{1/2}}{e^y - 1} dy \quad (9.196)$$

Dans la limite non-relativiste  $k_{\text{B}}T \ll mc^2$ , on retrouve le résultat (9.157) obtenu dans la section précédente. Dans la limite relativiste, la densité critique se comporte selon

$$n_c \simeq 8\pi \zeta(3) g \left(\frac{k_{\text{B}}T}{hc}\right)^3 \simeq 30,21 g \left(\frac{k_{\text{B}}T}{hc}\right)^3 \quad \text{pour} \quad k_{\text{B}}T \gg mc^2 \quad (9.197)$$

Cette ligne de transition de phase est représentée dans le plan de l'énergie thermique relative  $k_{\text{B}}T/(mc^2)$  et de la densité relative  $\lambda_{\text{C}}^3 n$  sur la fig. 9.16. On constate que la densité critique de la transition de Bose-Einstein dépend de la température de manière analogue à la densité où un gaz de fermions devient dégénéré, si on compare avec la fig. 9.15. La densité critique (9.196)

## 9.8. GAZ RELATIVISTES QUANTIQUES IDÉAUX

203

est ici calculée en négligeant les effets dûs à la création d'anti-particules. En principe, ces effets peuvent aussi être inclus dans le calcul [10].

Il faut remarquer qu'aucun exemple de condensat n'est connu à nos jours dans le domaine relativiste. Les condensats de Bose-Einstein réalisés en laboratoire depuis 1995 se trouvent dans le domaine non-relativiste à de très basses températures de l'ordre de 100 nK et à des densités aussi basses que  $10^{17}$  atomes/m<sup>3</sup> [7, 8].

#### 9.8.4 Particules ultrarelativistes

Dans la limite ultrarelativiste  $k_B T \gg mc^2$  où la masse ne joue plus qu'un rôle négligeable, nous avons que

$$P(T, \mu) = -\frac{\theta g k_B T}{h^3} \int d\mathbf{p} \ln \left( 1 - \theta e^{-\frac{cp-\mu}{k_B T}} \right) \quad (9.198)$$

et

$$n(T, \mu) = \frac{g}{h^3} \int d\mathbf{p} \frac{1}{e^{\frac{cp-\mu}{k_B T}} - \theta} \quad (9.199)$$

On pose ici

$$y = \frac{cp}{k_B T} \quad (9.200)$$

et on obtient

$$P = \frac{4\pi g (k_B T)^4}{3(hc)^3} \int_0^\infty \frac{y^3}{z^{-1} e^y - \theta} dy \quad (9.201)$$

et

$$n = 4\pi g \left( \frac{k_B T}{hc} \right)^3 \int_0^\infty \frac{y^2}{z^{-1} e^y - \theta} dy \quad (9.202)$$

Par ailleurs, la densité d'énergie est donnée par

$$e_V = \frac{g}{h^3} \int d\mathbf{p} \frac{cp}{e^{\frac{cp-\mu}{k_B T}} - \theta} = \frac{4\pi g (k_B T)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{y^3}{z^{-1} e^y - \theta} dy \quad (9.203)$$

On obtient le résultat général que

$P = \frac{e_V}{3}$

(9.204)

dans un gaz idéal ultrarelativiste. Par conséquent, la vitesse du son (5.61) vaut  $v_l = c/\sqrt{3}$  dans un fluide ultrarelativiste dilué où la densité d'énergie est reliée par  $e_V \simeq \rho c^2$  à la densité de masse relativiste  $\rho$  [11].

## 9.9 Gaz de photons

Les photons sont des bosons dont l'énergie  $\epsilon$  est proportionnelle à leur impulsion  $p$  au travers de la vitesse de la lumière  $c$ :  $\epsilon = cp$ . Cependant, le nombre de photons n'est pas une grandeur conservée et il est déterminé par la condition d'équilibre, c'est-à-dire que le nombre de photons est lui-même une fonction de la température. Par conséquent, des fonctions thermodynamiques comme l'énergie ou les énergies libres ne dépendent pas du nombre de photons comme d'une variable indépendante et le potentiel chimique d'un gaz de photons est nécessairement nul:

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = 0 \quad (9.205)$$

La fugacité vaut donc  $z = 1$ . De plus, les photons ont deux polarisations possibles:  $g = 2$ . Avec ces conditions, la densité d'énergie du gaz de photons se calcule d'après l'éq. (9.203) qui devient ici

$$e_V = \frac{8\pi(k_B T)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty dy \frac{y^3}{e^y - 1} \quad (9.206)$$

Comme

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dy \frac{y^3}{e^y - 1} &= \int_0^\infty dy y^3 (e^{-y} + e^{-2y} + e^{-3y} + e^{-4y} + \dots) \\ &= 6 \left( 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right) = 6 \zeta(4) \end{aligned} \quad (9.207)$$

et que

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \quad (9.208)$$

on trouve que la densité d'énergie d'un gaz de photons est donnée par

$$e_V = 3P = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (9.209)$$

qui est appelée la loi de Stefan-Boltzmann. On en déduit la capacité calorifique par unité de volume correspondante

$$c_V = \frac{\partial e_V}{\partial T} = \frac{4\pi^2}{15} \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 k_B \quad (9.210)$$

Cette loi en  $T^3$  est caractéristique des gaz de quanta dont la relation de dispersion s'annule linéairement en l'impulsion comme  $\epsilon = cp$ .

Par ailleurs, la densité de photons se calcule d'après l'éq. (9.202)

$$n = 8\pi \left( \frac{k_B T}{hc} \right)^3 \int_0^\infty dy \frac{y^2}{e^y - 1} \quad (9.211)$$

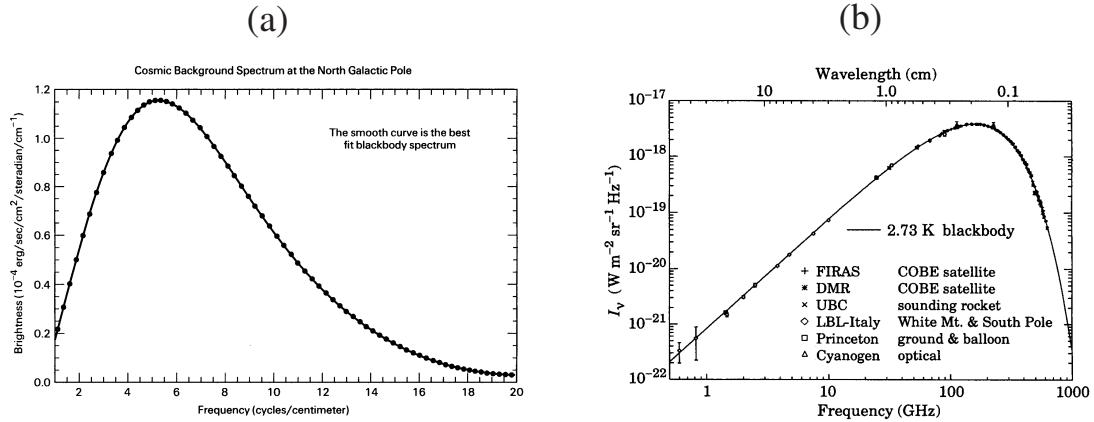


Figure 9.17: (a) Distribution spectrale du rayonnement de fond cosmique observé par la sonde COBE (points). La ligne noire est la distribution de Planck ajustée aux points observés [12]. (b) Compilation de toutes les observations du rayonnement de fond cosmique [13].

L'intégrale prend la valeur

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dy \frac{y^2}{e^y - 1} &= \int_0^\infty dy y^2 (e^{-y} + e^{-2y} + e^{-3y} + e^{-4y} + \dots) \\ &= 2 \left( 1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{4^3} + \dots \right) = 2 \zeta(3) \end{aligned} \quad (9.212)$$

avec

$$\zeta(3) = 1,2020569\dots \quad (9.213)$$

de sorte que

$$n = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \simeq 0,244 \left( \frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (9.214)$$

En combinant les éqs. (9.209) et (9.214), on obtient la pression en fonction de la densité du gaz photonique:

$$P \simeq 1,44 \hbar c n^{4/3} \quad (9.215)$$

La distribution de Planck du corps noir donne l'énergie par unité de volume et par unité de fréquence  $\omega$  des photons selon

$$e_V = \int_0^\infty \frac{de_V}{d\omega} d\omega \quad (9.216)$$

Comme  $y = \hbar\omega/(k_B T)$ , la relation (9.206) permet d'obtenir *la distribution de Planck*:

$$\frac{de_V}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (9.217)$$

Cette distribution est observée avec grande précision dans le spectre du rayonnement de fond cosmique comme le montre la fig. 9.17. Ce rayonnement de fond cosmique à la température de 2,73 K constitue la relique contemporaine du “Big Bang” à l’origine de l’Univers.

## 9.10 Gaz de phonons

On considère un solide composé de  $N$  atomes dans un récipient rigide de volume donné. On suppose que les atomes ont des mouvements de petite amplitude autour de leur position de repos dans le solide. L’hamiltonien décrivant ces mouvements est quadratique en les impulsions et les positions de tous les atomes et l’on parle alors d’un solide harmonique.

Dans ce cas, l’hamiltonien peut se décomposer en modes normaux. Ces modes normaux correspondent aux ondes sonores de la forme

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (9.218)$$

de nombre d’onde  $\mathbf{k}$  et de fréquence  $\omega$ , se propageant à travers le solide. Le nombre de modes normaux est égal à  $3N$ . Chacun de ces modes normaux est un oscillateur harmonique de fréquence  $\omega_\nu$  qui peut être excité d’un certain nombre  $N_\nu$  de quanta. L’énergie d’un tel état quantique est alors donnée par

$$E(\{N_\nu\}) = \sum_{\nu=1}^{3N} \hbar\omega_\nu \left( N_\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (9.219)$$

Ces quanta sont appelés des *phonons*. Un phonon de fréquence  $\omega_\nu$  transporte une énergie  $\epsilon_\nu = \hbar\omega_\nu$  dans la direction du nombre d’onde.

Un solide à la température  $T$  contient un nombre fixe d’atomes de sorte qu’il est décrit par l’ensemble canonique. En conséquence, le nombre moyen de quanta dans le mode normal de fréquence  $\omega_\nu$  est égal à

$$\langle \hat{N}_\nu \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_\nu}{k_B T}} - 1} \quad (9.220)$$

ce qui montre que les phonons se comportent comme des bosons. Le solide en vibration à une température non nulle peut donc être conçu comme un gaz de phonons. Son énergie moyenne de vibration vaut ainsi

$$E = \sum_{\nu=1}^{3N} \hbar\omega_\nu \langle \hat{N}_\nu \rangle = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_\nu}{e^{\frac{\hbar\omega_\nu}{k_B T}} - 1} \quad (9.221)$$

Comme les fréquences  $\omega_\nu$  se distribuent selon une certaine densité  $\mathcal{D}(\omega)$  telle que

$$\sum_{\nu} = \int_0^{\infty} d\omega \mathcal{D}(\omega) \quad (9.222)$$

## 9.10. GAZ DE PHONONS

207

l'énergie moyenne devient

$$E = \int_0^\infty d\omega \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (9.223)$$

En général, la densité des modes a une forme très compliquée qui dépend du cristal considéré.

La figure 9.18 en donne un exemple.

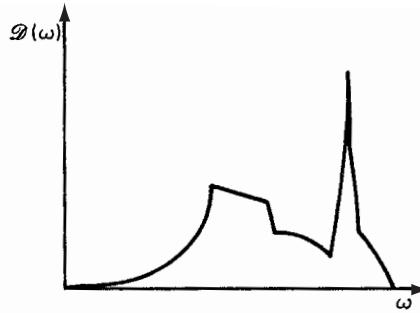


Figure 9.18: Schéma de la densité des fréquences acoustiques dans l'aluminium solide. Adapté des réfs. [6, 14].

Contrairement au cas des photons, il existe toujours une fréquence maximale car le nombre d'atomes est fini. La densité s'annule donc au-delà du maximum de fréquence et l'intégrale (9.223) donnant l'énergie est toujours bornée.

De plus, on peut évaluer la densité aux basses fréquences car les modes normaux de grande longueur d'onde s'identifient aux modes sonores. Dans un solide homogène et isotrope, on sait qu'il existe des ondes sonores longitudinales et des ondes sonores transverses de deux polarisations dont les relations de dispersion sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \text{ondes sonores longitudinales: } & \omega = v_l k \quad (\times 1) \\ \text{ondes sonores transverses: } & \omega = v_t k \quad (\times 2) \end{aligned} \quad (9.224)$$

pour  $k = \|\mathbf{k}\| \rightarrow 0$ .

Si l'on considère des conditions aux bords périodiques pour un solide cubique de côté de longueur  $L$ , le vecteur d'onde prend les valeurs discrètes suivantes

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (9.225)$$

avec  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$ . Pour des ondes de vitesse  $v$ , le nombre de modes normaux de fréquence inférieure à  $\omega$  est donc égal à

$$\mathcal{N} = \frac{4\pi}{3} n^3 = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{kL}{2\pi} \right)^3 = \frac{4\pi V}{3(2\pi)^3} \left( \frac{\omega}{v} \right)^3 \quad (9.226)$$

et la contribution de ces ondes à la densité est

$$\frac{d\mathcal{N}}{d\omega} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{v^3} \quad (9.227)$$

La densité des trois types d'ondes est alors

$$\mathcal{D}(\omega) \simeq \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad \text{pour } \omega \rightarrow 0 \quad (9.228)$$

En conséquence, la densité d'énergie vaut

$$e_V \simeq \frac{\pi^2}{30} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad \text{pour } T \rightarrow 0 \quad (9.229)$$

et la capacité calorifique par unité de volume est donc

$$c_V = \frac{\partial e_V}{\partial T} \simeq k_B \frac{2\pi^2}{15} \left( \frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad \text{pour } T \rightarrow 0 \quad (9.230)$$

On retrouve la loi en  $T^3$  déjà rencontrée pour le gaz de photons car la relation de dispersion est ici aussi linéaire en le nombre d'onde.

A haute température, l'énergie moyenne (9.221) tend vers

$$E \simeq \sum_{\nu=1}^{3N} k_B T \left( 1 - \frac{\hbar\omega_\nu}{2k_B T} + \dots \right) \quad \text{pour } k_B T \gg \max\{\hbar\omega_\nu\} \quad (9.231)$$

c'est-à-dire que

$$E \simeq 3Nk_B T \quad (9.232)$$

ce qui est l'expression du principe d'équipartition de l'énergie. La capacité calorifique du solide harmonique sature donc à

$$\frac{C_V}{Nk_B} \simeq 3 \quad \text{pour } T \rightarrow \infty \quad (9.233)$$

en accord avec la loi de Dulong-Petit, comme montré sur la fig. 9.19.

La température de transition entre les deux régimes est appelée la température de Debye et elle correspond à la fréquence de Debye qui est de l'ordre de la fréquence maximale

$$k_B \Theta_D \simeq \hbar\omega_D \simeq \max\{\hbar\omega_\nu\} \quad (9.234)$$

La fréquence de Debye peut être estimée par la vitesse du son divisée par la distance entre deux atomes premiers voisins dans le réseau selon

$$\omega_D \simeq 2\pi \frac{v}{a} \quad (9.235)$$

## 9.10. GAZ DE PHONONS

209

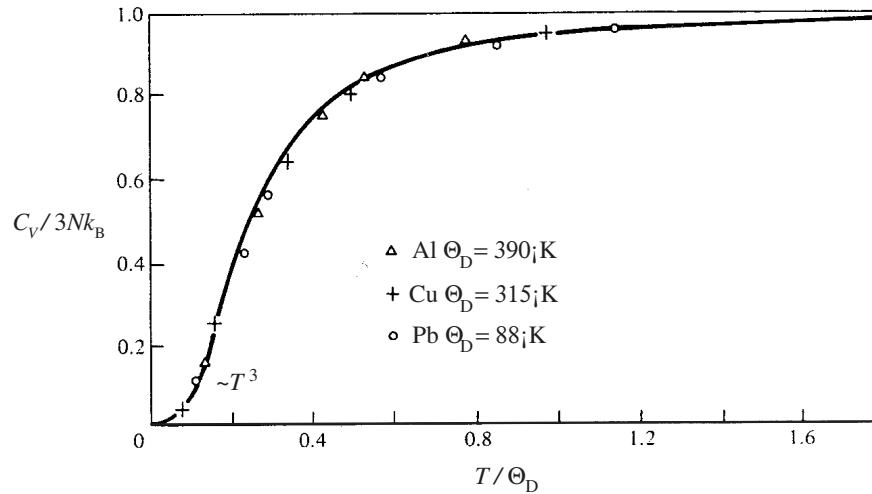


Figure 9.19: Capacité calorifique en fonction de la température divisée par la température de Debye pour plusieurs types de solides. Adapté de la réf. [15].

La température de Debye prend typiquement des valeurs de l'ordre de plusieurs centaines de degrés Kelvin.

A très haute température, le solide fond car les mouvements d'agitation thermique sont de grande amplitude, alors que les potentiels d'interaction approchent une valeur constante pour les grandes séparations entre les atomes.

On remarquera le résultat général suivant pour le comportement de la capacité calorifique à basse température dans les systèmes de bosons dont la relation de dispersion s'annule avec le nombre d'onde selon

$$\omega \sim k^\alpha \quad \text{pour } k \rightarrow 0 \quad (9.236)$$

Si la dimension du système est égale à  $d$ , le nombre de modes varie comme

$$\mathcal{N} \sim k^d \sim \omega^{\frac{d}{\alpha}} \quad \text{pour } k, \omega \rightarrow 0 \quad (9.237)$$

de sorte que la densité de modes s'annule comme

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{d\mathcal{N}}{d\omega} \sim \omega^{\frac{d}{\alpha}-1} \quad (9.238)$$

L'énergie moyenne à basse température est alors donnée par

$$E = \int_0^\infty d\omega \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \sim T^{\frac{d}{\alpha}+1} \quad \text{pour } T \rightarrow 0 \quad (9.239)$$

et la capacité calorifique par

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \sim T^{\frac{d}{\alpha}} \quad \text{pour } T \rightarrow 0 \quad (9.240)$$

Pour les systèmes de phonons et de photons pour lesquels  $d = 3$  et  $\alpha = 1$ , on retrouve le résultat que  $C_V \sim T^3$ .

Pour un gaz de bosons non-relativistes avec  $d = 3$  et  $\alpha = 2$ , on a bien que  $C_V \sim T^{3/2}$ . Dans un système unidimensionnel comme un nanotube de carbone isolant (sinon la contribution des électrons dominera), nous avons  $d = 1$  et  $\alpha = 1$  de sorte que la capacité calorifique s'y comporte comme  $C_V \sim T$ , pour  $T \rightarrow 0$ .

## 9.11 Gaz de molécules

Dans un gaz dilué de molécules, on peut négliger les interactions entre les molécules et l'hamiltonien du système devient celui d'un gaz idéal

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (9.241)$$

avec

$$\hat{h} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2M} + \hat{h}_{\text{rot}} + \hat{h}_{\text{vib}} + \hat{h}_{\text{elec}} + \hat{h}_{\text{nucl}} \quad (9.242)$$

où  $M$  est la masse de la molécule,  $\hat{h}_{\text{rot}}$  est l'hamiltonien de rotation,  $\hat{h}_{\text{vib}}$  celui de vibration,  $\hat{h}_{\text{elec}}$  l'hamiltonien électronique et  $\hat{h}_{\text{nucl}}$  l'hamiltonien des spins nucléaires.

On peut considérer le système dans un ensemble canonique dont la fonction de partition s'exprime comme

$$Z = \text{tr e}^{-\beta \hat{H}} = \frac{1}{N!} \left( \text{tr e}^{-\beta \hat{h}} \right)^N = \frac{1}{N!} \zeta^N \quad (9.243)$$

en termes de la fonction de partition  $\zeta$  pour une seule molécule à la température  $T$ . Cette fonction de partition se factorise en les fonctions de partition de translation, de rotation, de vibration, électronique et nucléaire

$$\zeta = \zeta_{\text{trans}} \zeta_{\text{rot}} \zeta_{\text{vib}} \zeta_{\text{elec}} \zeta_{\text{nucl}} \quad (9.244)$$

pour autant que ces différents degrés de liberté soient mutuellement indépendants.

A des températures ambiantes, la fonction de partition de translation est donnée par l'expression classique

$$\zeta_{\text{trans}} \simeq \frac{V}{\Lambda^3} \simeq \frac{V(2\pi M k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (9.245)$$

## 9.11. GAZ DE MOLÉCULES

211

Les structures fine (due au moment cinétique du nuage électronique) et hyperfine (due au spin des noyaux) se manifestent par la multiplicité des niveaux correspondants:

$$\zeta_{\text{elec}} \zeta_{\text{nucl}} \simeq g_{\text{elec}} g_{\text{nucl}} = g \quad (9.246)$$

Ce n'est qu'à des températures très élevées de l'ordre de 10000 K ou plus que les excitations électroniques se manifestent. Si la température est suffisamment basse, on peut donc négliger les excitations électroniques et supposer que les molécules restent dans leur état électronique fondamental.

L'énergie libre de Helmholtz s'écrit

$$F = -k_B T \ln Z \simeq -N k_B T \ln \frac{g V e (2\pi M k_B T)^{3/2}}{N h^3} + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}} \quad (9.247)$$

avec la partie rotationnelle

$$F_{\text{rot}} = -N k_B T \ln \zeta_{\text{rot}} \quad (9.248)$$

et la partie vibrationnelle

$$F_{\text{vib}} = -N k_B T \ln \zeta_{\text{vib}} \quad (9.249)$$

La capacité calorifique à volume constant est alors donnée par

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_{V,N} = C_{V,\text{trans}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vib}} \quad (9.250)$$

### 9.11.1 Molécules diatomiques hétéronucléaires

#### VIBRATION

Les molécules diatomiques sont linéaires et elles ont un seul degré de liberté de vibration. La distance entre les deux atomes qui composent la molécule oscille autour de la distance d'équilibre  $R$  de la liaison interatomique. Si on néglige les anharmonicités de la vibration, on peut considérer l'hamiltonien de vibration comme celui d'un oscillateur harmonique de valeurs propres

$$\epsilon_{\text{vib}} = \epsilon_0 + \hbar \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.251)$$

où  $\omega$  est la seule fréquence angulaire propre de vibration de la molécule. Ces niveaux de vibration sont de multiplicité simple:  $g(v) = 1$ .  $\epsilon_0$  est l'énergie du minimum de potentiel. On notera que l'énergie de dissociation est très élevée correspondant à des températures de l'ordre de 10000 K ou plus.

La fonction de partition de la vibration est alors donnée par

$$\zeta_{\text{vib}} = e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}(v+\frac{1}{2})} \quad (9.252)$$

et elle s'évalue comme suit:

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{vib}} &= e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_{v=0}^{\infty} \left( e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)^v \\ &= e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \\ &= e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \end{aligned} \quad (9.253)$$

Par conséquent, la contribution de la vibration à l'énergie libre de Helmholtz vaut

$$F_{\text{vib}} = N\epsilon_0 + Nk_B T \ln \left( 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \quad (9.254)$$

L'énergie de vibration est donnée par

$$E_{\text{vib}} = Nk_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \zeta_{\text{vib}} = N\epsilon_0 + N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (9.255)$$

et la capacité calorifique de vibration par

$$C_{\text{vib}} = \left( \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (9.256)$$

qui est représentée sur la fig. 9.20. A basse température, la capacité calorifique s'annule exponentiellement à cause de l'excitation vibrationnelle non-nulle  $\hbar\omega$ :

$$\frac{C_{\text{vib}}}{Nk_B} \simeq \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \quad \text{pour} \quad k_B T \ll \hbar\omega \quad (9.257)$$

A haute température, nous avons que

$$\frac{C_{\text{vib}}}{Nk_B} \simeq 1 - \frac{1}{12} \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 + \dots \quad \text{pour} \quad \hbar\omega \ll k_B T \quad (9.258)$$

en accord avec le principe d'équipartition de l'énergie. On observe de plus que la capacité calorifique tend vers sa valeur limite  $\frac{C_{\text{vib}}}{Nk_B} \simeq 1$  par en-dessous comme le montre l'équation (9.258) et la fig. 9.20. La température caractéristique de la vibration au-delà de laquelle la température est suffisante pour activer thermiquement la vibration moléculaire est définie par  $\Theta_{\text{vib}} = \hbar\omega/k_B$ .

## 9.11. GAZ DE MOLÉCULES

213

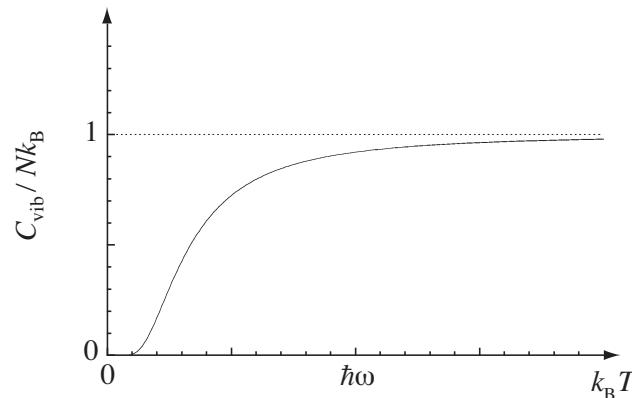


Figure 9.20: Capacité calorifique de vibration d'un gaz de molécules diatomiques en fonction de la température.

**ROTATION**

Comme les molécules diatomiques sont linéaires, elles possèdent un seul moment d'inertie  $I = \mu R^2$  où  $R$  est la distance entre les noyaux et  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  est la masse réduite. Les valeurs propres de l'hamiltonien de rotation sont alors

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1) \quad \text{avec } K = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (9.259)$$

Chacun des états de nombre quantique  $K$  de moment cinétique est de multiplicité égale à  $g(K) = 2K + 1$ . On a négligé ici le couplage entre la rotation et la vibration ou les degrés de liberté électroniques.

La fonction de partition de la rotation est donc donnée par

$$\zeta_{\text{rot}} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} K(K+1)} \quad (9.260)$$

La rotation contribue à la capacité calorifique par

$$C_{\text{rot}} = Nk_B \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \zeta_{\text{rot}} \right) \quad (9.261)$$

Cette contribution est représentée sur la fig. 9.21. A basse température, la fonction de partition se comporte comme

$$\zeta_{\text{rot}} \simeq 1 + 3 e^{-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}} \quad \text{pour} \quad k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2I} \quad (9.262)$$

les autres termes décroissant plus vite que ces deux-ci. Par conséquent, la capacité calorifique s'annule exponentiellement ici aussi à cause de l'énergie d'excitation non-nulle  $\hbar^2/I$ :

$$\frac{C_{\text{rot}}}{Nk_B} \simeq 3 \left( \frac{\hbar^2}{Ik_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{Ik_B T}} \quad \text{pour} \quad k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2I} \quad (9.263)$$

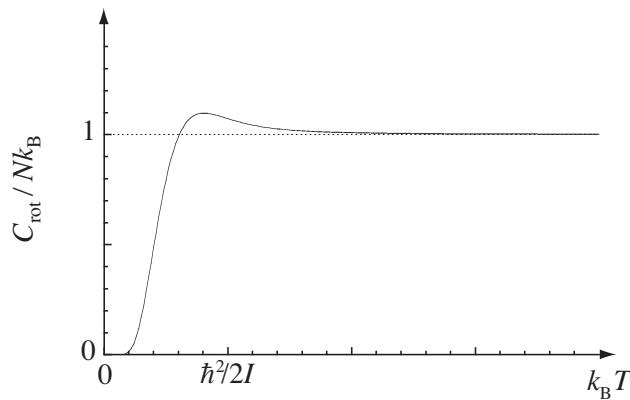


Figure 9.21: Capacité calorifique de rotation d'un gaz de molécules diatomiques hétéronucléaires en fonction de la température.

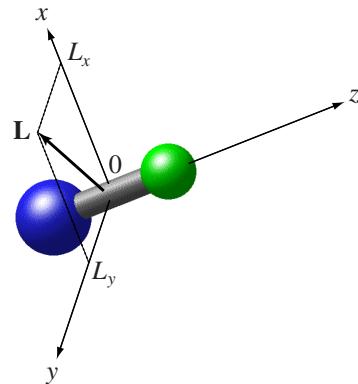


Figure 9.22: Repère attaché à une molécule diatomique hétéronucléaire et son moment cinétique.

Le comportement à haute température peut se déterminer en considérant la molécule comme un rotateur classique dont la fonction hamiltonienne est donnée par

$$h_{\text{rot, cl}} = \frac{1}{2I}(L_x^2 + L_y^2) \quad (9.264)$$

## 9.11. GAZ DE MOLÉCULES

215

dans un repère attaché à la molécule où  $L_x$  et  $L_y$  sont les composantes du moment cinétique dans le plan perpendiculaire à l'axe  $z$  de la molécule, comme montré sur la fig. 9.22. Dans la limite classique  $\hbar \rightarrow 0$ , la somme d'états (9.260) devient l'intégrale

$$\zeta_{\text{rot}} \simeq \int_0^\infty e^{-\frac{\hbar^2 K(K+1)}{2Ik_B T}} d[K(K+1)] \simeq \frac{2I}{\hbar^2} k_B T \quad (9.265)$$

Etant donné que  $L_x^2 + L_y^2 \simeq \hbar^2 K^2$ , on remarque que l'intégrale est bien égale à

$$\zeta_{\text{rot, cl}} \simeq \frac{1}{\hbar^2} \int e^{-\frac{\hbar_{\text{rot, cl}}}{k_B T}} dL_x dL_y d\cos\theta d\phi \quad (9.266)$$

où  $0 \leq \theta < \pi$  et  $0 \leq \phi < 2\pi$  sont les angles des coordonnées sphériques fixant l'orientation de l'axe de la molécule. Il s'agit de l'expression classique pour la fonction de partition d'un rotateur. Par conséquent,

$$\frac{C_{\text{rot}}}{Nk_B} \simeq 1 \quad \text{pour} \quad k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2I} \quad (9.267)$$

On peut obtenir un développement asymptotique en puissances inverses de la température grâce à la formule d'Euler-MacLaurin

$$\sum_{n=a}^b f(n) = \int_a^b f(n) dn + \frac{1}{2} [f(a) + f(b)] + \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{B_j}{(2j)!} [f^{(2j-1)}(a) - f^{(2j-1)}(b)] \quad (9.268)$$

en termes des nombres de Bernoulli

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad \dots \quad (9.269)$$

Dans notre cas,

$$\sum_{K=0}^{\infty} f(K) = \int_0^{\infty} f(K) dK + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f^{(1)}(0) + \frac{1}{720} f^{(3)}(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) + \dots \quad (9.270)$$

Par conséquent,

$$\zeta_{\text{rot}} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} + \frac{1}{15} \left( \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left( \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^3 + \dots \right] \quad (9.271)$$

avec la température  $\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$  qui est caractéristique de la rotation. La capacité calorifique est alors donnée par

$$\frac{C_{\text{rot}}}{Nk_B} = 1 + \frac{1}{45} \left( \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \frac{16}{945} \left( \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^3 + \dots \quad (9.272)$$

ce qui montre que la valeur asymptotique est atteinte par au-dessus pour  $T \rightarrow \infty$ , comme on le voit sur la fig. 9.21.

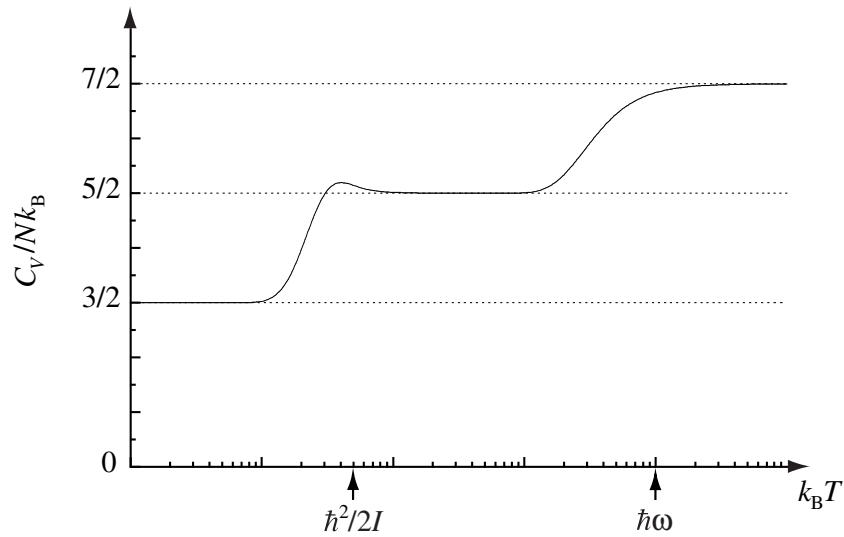


Figure 9.23: Comportement typique de la capacité calorifique en fonction de la température pour un gaz de molécules diatomiques hétéronucléaires.

Table 11.3. Températures caractéristiques de rotation et de vibration pour quelques molécules diatomiques (adapté de la réf. [16]).

Molécule	$\Theta_{\text{rot}}$ (K)	$\Theta_{\text{vib}}$ (K)
<sup>1</sup> H <sub>2</sub>	87,6	6332
<sup>2</sup> H <sub>2</sub>	43,8	4487
<sup>1</sup> H <sup>19</sup> F	30,2	5955
<sup>1</sup> H <sup>35</sup> Cl	15,2	4304
<sup>1</sup> H <sup>81</sup> Br	12,2	3812
<sup>1</sup> H <sup>127</sup> I	9,37	3321
<sup>14</sup> N <sub>2</sub>	2,88	3393
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	2,78	3122
<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	2,08	2274

Pour des molécules typiques, les énergies caractéristiques de la rotation et de la vibration sont ordonnées selon

$$\frac{\hbar^2}{2I} < \hbar\omega \quad (9.273)$$

comme le montre le tableau 11.3. En conséquence, la capacité calorifique augmente par paliers avec la température, comme illustré à la fig. 9.23.

### 9.11.2 Molécules diatomiques homonucléaires

Lorsque la température est plus grande que la température caractéristique de la rotation, la fonction de partition peut toujours se calculer avec l'hamiltonien (9.264) du rotateur classique. Cependant, le caractère indiscernable des deux noyaux a pour conséquence que les orientations physiquement distinctes correspondent aux angles  $0 \leq \theta < \pi$  et  $0 \leq \phi < \pi$  des coordonnées sphériques. Dans la limite classique, la fonction de partition est ici donnée par

$$\zeta_{\text{rot, cl}} \simeq \frac{1}{2h^2} \int e^{-\frac{\hbar_{\text{rot, cl}}}{k_B T} dL_x dL_y d\cos \theta d\phi} \quad (9.274)$$

obtenue en divisant la fonction de partition (9.266) par deux pour tenir compte de l'indiscernabilité des noyaux. Par conséquent, la capacité calorifique de rotation est toujours donnée par l'éq. (9.267) à haute température.

A basse température, les effets quantiques deviennent importants et le spin des noyaux joue un rôle essentiel car il détermine le caractère fermionique ou bosonique du sous-système des noyaux identiques de la molécule. Il s'avère que les degrés de liberté de rotation ne sont plus indépendants de ceux associés aux spins nucléaires car ils déterminent ensemble la symétrie ou l'antisymétrie de la fonction d'onde totale des deux noyaux sous l'effet de la permutation de ceux-ci.

Si les noyaux ont un spin  $i$  entier, ils forment un système bosonique dont la fonction d'onde totale doit être symétrique. Si les noyaux ont un spin  $i$  demi-entier, ils forment un système fermionique dont la fonction d'onde totale doit être antisymétrique.

La translation de la molécule n'est pas concernée car le centre de masse du système des deux noyaux est à mi-distance des deux noyaux et ne change pas sous l'effet de la permutation de ceux-ci. De même, la vibration agit sur la distance entre les noyaux qui reste invariante sous leur permutation. Par conséquent, seuls les degrés de liberté de rotation et des spins nucléaires sont à considérer.

La fonction d'onde rotationnelle est une harmonique sphérique de la forme  $Y_{KM}(\theta, \phi)$  où  $K$  est le nombre quantique du moment cinétique de rotation et  $M$  sa projection sur une direction spatiale particulière, alors que les angles  $(\theta, \phi)$  fixent l'orientation de la molécule. Sous l'effet de la permutation des deux noyaux, les angles  $(\theta, \phi)$  deviennent  $(\pi - \theta, \phi + \pi)$  et la fonction d'onde rotationnelle se transforme selon [17]

$$Y_{KM}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^K Y_{KM}(\theta, \phi) \quad (9.275)$$

Par conséquent, la partie rotationnelle de la fonction d'onde totale est symétrique si  $K$  est pair ou antisymétrique si  $K$  est impair.

D'autre part, l'état quantique de chaque noyau est un état propre  $|i, m\rangle$  tel que

$$\hat{\mathbf{r}}^2 |i, m\rangle = \hbar^2 i(i+1) |i, m\rangle \quad \hat{r}_z |i, m\rangle = \hbar m |i, m\rangle \quad \text{avec} \quad m = i, i-1, \dots, -i \quad (9.276)$$

où  $\hat{\mathbf{r}} = (\hat{r}_x, \hat{r}_y, \hat{r}_z)$  est l'opérateur du moment cinétique du spin de ce noyau. Si le spin  $i$  est fixé par la nature du noyau, le nombre quantique  $m$  représente les valeurs de la projection du moment cinétique sur un axe de quantification et il prend  $2i+1$  valeurs. L'espace des états de spin des deux noyaux est donc de dimension égale à  $(2i+1)^2$  et une base en est donnée par tous les états de la forme

$$|i, m\rangle \otimes |i, m'\rangle \quad \text{avec} \quad m, m' = i, i-1, \dots, -i \quad (9.277)$$

Cependant, ces états n'ont pas de symétrie particulière sous la permutation des noyaux. Il est néanmoins possible de changer de base en utilisant les états symétriques

$$|i, m\rangle \otimes |i, m'\rangle + |i, m'\rangle \otimes |i, m\rangle \quad (9.278)$$

et les états antisymétriques

$$|i, m\rangle \otimes |i, m'\rangle - |i, m'\rangle \otimes |i, m\rangle \quad (9.279)$$

Si  $m = m'$ , la combinaison symétrique est la seule possible. Si  $m \neq m'$ , les deux combinaisons symétrique et antisymétrique existent. Par conséquent, l'espace des états de spin nucléaire des deux noyaux se scinde en un sous-espace d'états symétriques qui est de dimension  $(i+1)(2i+1)$  et un autre sous-espace d'états antisymétriques qui est de dimension  $i(2i+1)$ . La somme de ces dimensions est bien égale à  $(2i+1)^2$  comme il se doit.

En conclusion, si les noyaux ont un spin  $i$  entier, ce sont des bosons et leur fonction d'onde totale symétrique est le produit d'une harmonique sphérique avec  $K$  pair et d'un état de spin nucléaire symétrique, ou bien d'une harmonique sphérique avec  $K$  impair et d'un état de spin nucléaire antisymétrique. Par contre, si les noyaux ont un spin  $i$  demi-entier, ce sont des fermions et leur fonction d'onde totale antisymétrique est le produit d'une harmonique sphérique avec  $K$  impair et d'un état de spin nucléaire symétrique, ou bien d'une harmonique sphérique avec  $K$  pair et d'un état de spin nucléaire antisymétrique.

Si l'on suppose qu'un équilibre complet s'établit entre les différents états de spin nucléaire, la fonction de partition combinée de rotation et de spin nucléaire est alors donnée par [3, 18]

$$\text{bosons: } \zeta_{\text{rot-nucl}}^{(\text{B})} = (i+1)(2i+1) \zeta_{K \text{ pair}} + i(2i+1) \zeta_{K \text{ impair}} \quad (9.280)$$

$$\text{fermions: } \zeta_{\text{rot-nucl}}^{(\text{F})} = (i+1)(2i+1) \zeta_{K \text{ impair}} + i(2i+1) \zeta_{K \text{ pair}} \quad (9.281)$$

## 9.11. GAZ DE MOLÉCULES

219

avec

$$\zeta_{K \text{ pair}} = \sum_{K \text{ pair}} (2K+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2T k_B T} K(K+1)} \quad (9.282)$$

$$\zeta_{K \text{ impair}} = \sum_{K \text{ impair}} (2K+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2T k_B T} K(K+1)} \quad (9.283)$$

A haute température, les sommes sur des valeurs paires ou impaires de  $K$  peuvent être approchées par des intégrales et l'on trouve que

$$\zeta_{K \text{ pair}} \simeq \zeta_{K \text{ impair}} \simeq \zeta_{\text{rot, cl}} \quad \text{pour } T \gg \Theta_{\text{rot}} \quad (9.284)$$

en termes de la fonction de partition classique (9.274) pour des noyaux identiques. Par conséquent, la fonction de partition rotationnelle-nucléaire tend dans cette limite vers la même expression pour des molécules bosoniques ou fermioniques:

$$\zeta_{\text{rot-nucl}}^{(\text{B})} \simeq \zeta_{\text{rot-nucl}}^{(\text{F})} \simeq (2i+1)^2 \zeta_{\text{rot, cl}} \quad \text{pour } T \gg \Theta_{\text{rot}} \quad (9.285)$$

où  $\zeta_{\text{rot, cl}}$  est définie par l'éq. (9.274) [18]. La contribution de la rotation et des spins nucléaires à la capacité calorifique est donc donnée par

$$C_{\text{rot-nucl}}^{(\text{B,F})} = N k_B \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \zeta_{\text{rot-nucl}}^{(\text{B,F})} \right) \quad (9.286)$$

Cependant, à basse température, la conversion des états de spin nucléaire les uns dans les autres se ralentit considérablement et peut prendre plusieurs jours. Sur des temps plus courts, seul un équilibre partiel s'établit avec, d'une part, un gaz à l'équilibre de molécules dont les spins nucléaires sont dans des états symétriques et un autre dont les spins nucléaires sont dans des états antisymétriques. Le système est alors un mélange hors d'équilibre de deux gaz à l'équilibre. Comme ce mélange est obtenu par refroidissement, la fraction des molécules dans un type d'états de spin nucléaire ou dans l'autre est déterminée par le rapport d'équilibre complet qui s'est établi rapidement lorsque le gaz était à haute température. L'espèce moléculaire dont le poids statistique est le plus grand à savoir  $(i+1)/(2i+1)$  porte le nom d'*ortho*, tandis que celle dont le poids statistique est le plus petit à savoir  $i/(2i+1)$  porte le nom de *para*. Par conséquent, la fonction de partition du mélange de ces deux espèces moléculaires est donnée par

$$Z = \frac{(\zeta_{\text{ortho}})^{\frac{i+1}{2i+1} N}}{\left(\frac{i+1}{2i+1} N\right)!} \frac{(\zeta_{\text{para}})^{\frac{i}{2i+1} N}}{\left(\frac{i}{2i+1} N\right)!} \quad (9.287)$$

où  $N$  est le nombre total de molécules dans le gaz [19]. En conséquence, la capacité calorifique à volume constant du mélange à basse température vaut

$$C_V = C_{V,\text{trans}} + \frac{i+1}{2i+1} C_{\text{rot, ortho}} + \frac{i}{2i+1} C_{\text{rot, para}} \quad \text{pour} \quad \Theta_{\text{trans}} \ll T \ll \Theta_{\text{rot}} \quad (9.288)$$

où la contribution de la translation prend sa valeur classique  $C_{V,\text{trans}} \simeq 3Nk_B/2$  tant que la température n'est pas plus basse que la valeur  $\Theta_{\text{trans}}$  où la quantification du mouvement translationnel se ferait sentir [19]. D'après l'éq. (9.280),  $C_{\text{rot, ortho}}$  est déterminée par  $\zeta_K$  pair et  $C_{\text{rot, para}}$  par  $\zeta_K$  impair pour des noyaux bosoniques. D'après l'éq. (9.281), c'est l'inverse qu'il faut prendre pour des noyaux fermioniques.

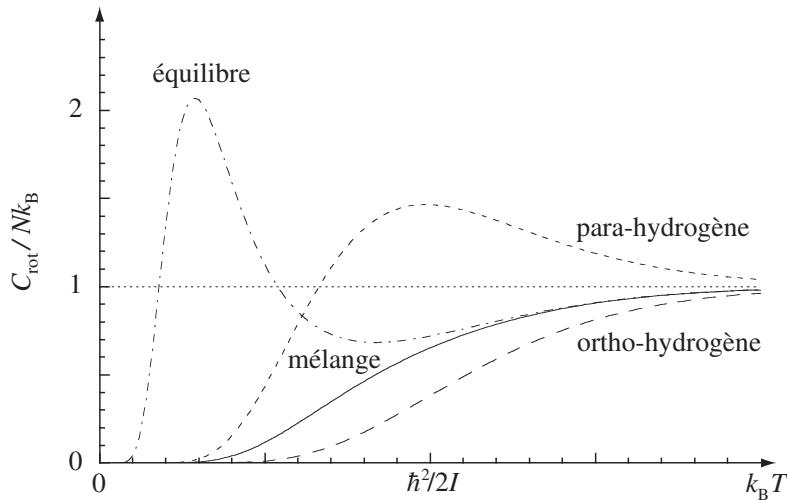


Figure 9.24: Contribution de la rotation et des spins nucléaires à la capacité calorifique en fonction de la température dans un gaz de molécules d'hydrogène  $H_2$ , pour lequel  $\Theta_{\text{rot}} = \hbar^2/(2Ik_B) = 87,6\text{ K}$  [19]. La courbe dite d'équilibre correspond à un gaz dans lequel la conversion est effective entre l'ortho- et le para-hydrogène, de sorte qu'un équilibre complet est établi. La courbe en tirets courts montre la capacité calorifique d'un gaz composé de molécules de para-hydrogène à l'équilibre. La courbe en tirets longs montre celle d'un gaz composé de molécules d'ortho-hydrogène à l'équilibre. La courbe continue montre celle d'un mélange de 75% d'ortho-hydrogène à l'équilibre et de 25% de para-hydrogène à l'équilibre. Dans ce mélange, l'équilibre n'est que partiel parce que la conversion entre l'ortho- et le para-hydrogène est extrêmement lente et prend un temps plus long que le temps de mesure de la capacité calorifique.

Dans le cas du gaz de molécules diatomiques d'hydrogène, les noyaux sont des protons de spin  $i = 1/2$  de sorte qu'ils forment un système fermionique. La contribution de la rotation et des spins nucléaires à la capacité calorifique est alors donnée dans les différentes situations

## 9.11. GAZ DE MOLÉCULES

221

d'après

$$\text{ortho-hydrogène: } C_{\text{rot, ortho}} = Nk_B \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \zeta_{K \text{ impair}} \right) \quad (9.289)$$

$$\text{para-hydrogène: } C_{\text{rot para}} = Nk_B \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \zeta_{K \text{ pair}} \right) \quad (9.290)$$

$$\text{mélange ortho-para: } C_{\text{rot}} = \frac{3}{4} C_{\text{rot, ortho}} + \frac{1}{4} C_{\text{rot, para}} \quad (9.291)$$

$$\text{équilibre complet: } C_{\text{rot}} = Nk_B \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \zeta_{\text{rot-nucl}}^{(\text{F})} \right) \quad (9.292)$$

avec

$$\zeta_{\text{rot-nucl}}^{(\text{F})} = 3 \zeta_{K, \text{impair}} + \zeta_{K, \text{pair}} \quad \text{pour } i = \frac{1}{2} \quad (9.293)$$

d'après l'éq. (9.281). Ces différentes valeurs sont représentées sur la fig. 9.24 en fonction de la température. La capacité calorifique mesurée expérimentalement suit la prédition pour le mélange. Plus les atomes qui composent la molécule sont lourds, plus son moment d'inertie est grand et plus ces effets sont observés à des températures basses.

## 9.11.3 Molécules polyatomiques

Dans le cas de molécules polyatomiques, l'hamiltonien de vibration est donné en première approximation par une somme d'oscillateurs harmoniques décrivant la vibration des modes normaux et dont les valeurs propres sont les suivantes:

$$\epsilon_{\text{vib}} = \epsilon_0 + \sum_{i=1}^f \hbar \omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (9.294)$$

où  $v_i$  est le nombre de quanta de vibration dans le  $i^{\text{e}}$  mode normal. Le nombre de modes normaux de vibration est égal à  $f = 3n - 5$  pour une molécule linéaire composée de  $n$  atomes et  $f = 3n - 6$  pour une molécule non-linéaire.

Par conséquent, la fonction de partition est donnée par

$$\zeta_{\text{vib}} = e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} \prod_{i=1}^f \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar \omega_i}{2 k_B T}} \quad (9.295)$$

La capacité calorifique de vibration vaut donc

$$\frac{C_{\text{vib}}}{Nk_B} = \sum_{i=1}^f \left( \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar \omega_i}{2 k_B T}} \right)^2 \quad (9.296)$$

et elle tend vers la valeur

$$\frac{C_{\text{vib}}}{Nk_B} \simeq f \quad \text{pour} \quad k_B T \gg \max\{\hbar\omega_i\}_{i=1}^f \quad (9.297)$$

Pour un molécule non-linéaire, l'opérateur hamiltonien de rotation prend la forme suivante

$$\hat{h}_{\text{rot}} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_1} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_2} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_3} \quad (9.298)$$

dans le repère des axes principaux d'inertie de la molécule où  $I_1, I_2$  et  $I_3$  sont les trois moments d'inertie correspondants. Dans la limite classique, la fonction de partition de rotation d'une molécule non-linéaire est alors donnée par

$$\zeta_{\text{rot, cl}} = \frac{1}{\sigma h^3} \int e^{-\frac{1}{k_B T} \left( \frac{L_x^2}{2I_1} + \frac{L_y^2}{2I_2} + \frac{L_z^2}{2I_3} \right)} dL_x dL_y dL_z d\cos\theta d\phi d\chi \quad (9.299)$$

où  $0 \leq \theta < \pi$  et  $0 \leq \phi < 2\pi$  sont les angles des coordonnées sphériques, tandis que  $0 \leq \chi < 2\pi$  est celui d'une rotation autour de l'axe fixé par  $(\theta, \phi)$ .  $\sigma$  est le nombre d'orientations physiquement indistinctes de la molécule compte tenu de ses symétries:  $\sigma = 2$  pour  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\sigma = 3$  pour  $\text{NH}_3$ ,  $\sigma = 12$  pour  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Par conséquent,

$$\zeta_{\text{rot, cl}} \simeq \frac{1}{\sigma \hbar^3} (\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2} (2k_B T)^{3/2} \quad \text{pour} \quad T \gg \Theta_{\text{rot}, 1}, \Theta_{\text{rot}, 2}, \Theta_{\text{rot}, 3} \quad (9.300)$$

avec les températures caractéristiques  $\Theta_{\text{rot}, j} = \hbar^2 / (2I_j k_B)$  pour  $j = 1, 2, 3$ . Par conséquent, la contribution à la capacité calorifique de la rotation d'une molécule non-linéaire est égale à

$$\frac{C_{\text{rot}}}{Nk_B} \simeq \frac{3}{2} \quad (9.301)$$

Pour une molécule linéaire, l'hamiltonien de rotation est celui d'un rotateur

$$\hat{h}_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \left( \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \right) \quad (9.302)$$

dont  $I$  est le seul moment d'inertie comme pour une molécule diatomique, de sorte que nous avons ici aussi

$$\frac{C_{\text{rot}}}{Nk_B} \simeq 1 \quad (9.303)$$

En résumé, la capacité calorifique d'un gaz de molécules polyatomiques *non-linéaires* composées de  $n$  atomes est égale à

$$\frac{C_V}{Nk_B} \simeq \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + f = 3 + 3n - 6 = 3n - 3 \quad (9.304)$$

## 9.11. GAZ DE MOLÉCULES

223

à haute température. Pour un gaz de molécules *linéaires*, nous avons

$$\frac{C_V}{Nk_B} \simeq \frac{3}{2} + 1 + f = \frac{3}{2} + 1 + 3n - 5 = 3n - \frac{5}{2} \quad (9.305)$$

à haute température.

La vitesse du son (5.61) dans un gaz dilué de molécules est alors donnée par

$$v_l = \sqrt{\gamma \frac{k_B T}{M}} \quad \text{avec} \quad \gamma = 1 + \frac{Nk_B}{C_V} \quad (9.306)$$

où  $M$  est la masse de la molécule et  $\gamma = C_P/C_V$  est le rapport entre les capacités calorifiques à pression et volume constants. Ce rapport est ici donné pour un gaz parfait qui se caractérise par la relation  $C_P - C_V = Nk_B$ . Pour un gaz composé de molécules, le rapport  $\gamma$  varie avec la température car celle-ci change la valeur de  $C_V$ . A la température ambiante telle que  $\Theta_{\text{rot}} \ll T \ll \Theta_{\text{vib}}$ , ce rapport vaut  $\gamma = 7/5 = 1,4$  pour des molécules linéaires et  $\gamma = 4/3 = 1,333$  pour des molécules non-linéaires en accord avec les observations expérimentales. Aux basses températures telles que  $T \ll \Theta_{\text{rot}}$ , ce rapport tend vers la même valeur  $\gamma = 5/3 = 1,666$  que dans les gaz monoatomiques. Aux températures élevées  $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ , il tend à diminuer puisque  $C_V$  augmente avec la température, comme le montre la fig. 9.23.



## Références

- [1] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Wiley, New York, 1975).
- [2] K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd edition (Wiley, New York, 1987).
- [3] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1972).
- [4] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [5] H. Ibach & H. Lüth, *Solid-State Physics*, 4th edition (Springer, Berlin, 2009).
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1976).
- [7] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, & E. A. Cornell, *Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor*, *Science* **269** (1995) 198.
- [8] K. B. Davis, M.-O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, & W. Ketterle, *Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms*, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 3969.
- [9] S. Chandrasekhar, *An Introduction to the Study of Stellar Structure* (Dover, New York, 1958).
- [10] H. E. Haber & H. A. Weldon, *Thermodynamics of an Ultrarelativistic Ideal Bose Gas*, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 1497.
- [11] L. Landau & E. Lifchitz, *Mécanique des fluides, Physique théorique, tome 6* (Edition MIR, Moscou, 1989).
- [12] G. F. Smoot, *Nobel Lecture: Cosmic microwave background radiation anisotropies: Their discovery and utilization*, *Rev. Mod. Phys.* **79** (2007) 1349.
- [13] R. M. Barnett *et al.* (Particle Data Group), *Particle physics summary*, *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996) 611.

## RÉFÉRENCES

- [14] R. Stedman, L. Almqvist, & G. Nilsson, *Phonon-Frequency Distributions and Heat Capacities of Aluminum and Lead*, Phys. Rev. **162** (1967) 549.
- [15] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, New York, 1976).
- [16] P. W. Atkins, *Chimie physique* (De Boeck Université, Paris, 2000).
- [17] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloë, *Mécanique quantique*, tomes I & II (Hermann, Paris, 1973).
- [18] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer & B. Roulet, *Physique statistique* (Hermann, Paris, 1989).
- [19] G. H. Wannier, *Statistical Physics* (Wiley, New York, 1966).

## Chapitre 10

# MELANGES QUASI-IDEAUX

Ce chapitre est consacré aux mélanges de particules et aux réactions qui peuvent s'y produire. Il s'agit par exemple de gaz idéaux dans un potentiel extérieur qui varie lentement dans l'espace, de solutions diluées, de gaz électroniques dans des semiconducteurs dopés, de systèmes formés d'une surface en contact avec une phase pleine, ou de réactions dans des mélanges gazeux ou des solutions diluées. Tous ces systèmes ont en commun que le potentiel chimique des particules qui les composent y joue un rôle clé.

### 10.1 Gaz idéal dans un potentiel extérieur inhomogène

On considère un système de  $N$  particules qui sont réparties entre plusieurs récipients  $\{\mathcal{R}_a\}_{a=1}^r$  communiquant les uns avec les autres, comme illustré à la fig. 10.1. Les particules y sont soumises à un champ d'énergie potentielle variant entre les différents récipients. Le potentiel extérieur se compose ici de deux contributions:

$$u^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) = u^{(\text{paroi})}(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}) \quad (10.1)$$

où  $u^{(\text{paroi})}(\mathbf{r})$  est le potentiel de la paroi entourant tous les récipients et  $u(\mathbf{r})$  est constant dans chacun des récipients:

$$u^{(\text{paroi})}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathbf{r} \in \mathcal{R}_a \quad (a = 1, 2, \dots, r) \\ \infty & \text{si } \mathbf{r} \notin \mathcal{R}_a \quad (a = 1, 2, \dots, r) \end{cases} \quad \text{et} \quad (10.2)$$

$$u(\mathbf{r}) = u_a \quad \text{si } \mathbf{r} \in \mathcal{R}_a \quad (a = 1, 2, \dots, r) \quad (10.3)$$

Chaque récipient  $\mathcal{R}_a$  est de volume  $V_a$ .

A l'équilibre thermodynamique, les  $N$  particules se distribuent dans les récipients de telle sorte que la température et le potentiel chimique sont uniformes. Les nombres de particules dans chaque récipient sont des variables aléatoires  $\{N_a\}_{a=1}^r$ , alors que leur somme est constante:

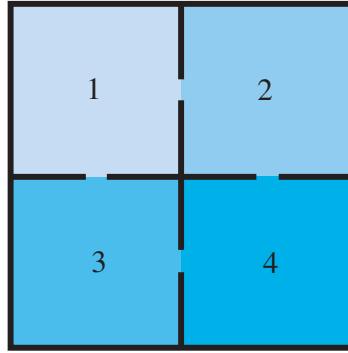


Figure 10.1: Exemple de système composé de plusieurs récipients où le potentiel varie en terrasses de récipient en récipient.

$N = \sum_{a=1}^r N_a$ . Leur distribution de probabilité peut s'obtenir dans l'ensemble canonique à la température  $T$ . Si les ouvertures entre les récipients sont petites, on peut supposer que la fonction de partition du système se factorise selon

$$Z = \prod_{a=1}^r Z_a \quad (10.4)$$

On suppose ici l'établissement d'un *équilibre thermodynamique local* dans chacun des récipients lorsque les nombres de particules qu'ils contiennent prennent les valeurs  $\{N_a\}_{a=1}^r$ . Pour un système classique, la fonction de partition de  $N_a$  particules dans le récipient  $\mathcal{R}_a$  vaut

$$Z_a(u_a) = \frac{e^{-\beta N_a u_a}}{N_a! \Lambda^{3N_a}} \int_{V_a} d\mathbf{r}_1 \int_{V_a} d\mathbf{r}_2 \dots \int_{V_a} d\mathbf{r}_{N_a} e^{-\beta \sum_{1 \leq j < k \leq N_a} u^{(2)}(r_{jk}) + \dots} \quad (10.5)$$

où  $\beta = (k_B T)^{-1}$  et  $\Lambda$  est la longueur d'onde thermique de de Broglie (5.45). Par conséquent, l'énergie libre de Helmholtz est donnée par

$$F = \sum_{a=1}^r F_a \quad (10.6)$$

en termes de l'énergie libre des particules dans chacun des récipients:

$$F_a = -k_B T \ln Z_a(u_a) = N_a u_a - k_B T \ln Z_a(0) \quad (10.7)$$

Le potentiel chimique des particules dans le récipient  $\mathcal{R}_a$  est alors égal à

$$\mu_a = \left( \frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_{T, V_a} = u_a + \mu_0(n_a, T) \quad (10.8)$$

## 10.2. SOLUTION DILUÉE

229

où  $\mu_0$  est le potentiel chimique en l'absence du potentiel  $u_a$ . Ce potentiel chimique est une grandeur intensive qui dépend de la température  $T$  et de la densité de particules  $n_a = N_a/V_a$  dans le récipient  $\mathcal{R}_a$ . Comme les récipients échangent des particules, le potentiel chimique est uniforme à l'équilibre global:

$$\mu = \mu_a \quad \forall a = 1, 2, \dots, r \quad (10.9)$$

Si l'on envisage un système composé d'un très grand nombre de cellules où le potentiel varie de proche en proche de manière quasi continue selon  $u(\mathbf{r})$ , on en déduit que

$$\mu = u(\mathbf{r}) + \mu_0 [n(\mathbf{r}), T] \quad (10.10)$$

où  $n(\mathbf{r})$  est la densité locale de particules et  $\mu_0$  est le potentiel chimique en l'absence de potentiel [1]. Pour que le potentiel chimique  $\mu_0$  puisse être défini localement, il est nécessaire que le temps de relaxation vers un équilibre thermodynamique local dans le volume  $\Delta V$  où la densité de particules vaut  $n(\mathbf{r})$  soit moins long que le temps requis pour atteindre l'équilibre thermodynamique complet correspondant au potentiel chimique global  $\mu$ .

Par exemple, si le système est un gaz idéal monoatomique classique, ce potentiel chimique est donné par l'éq. (5.54) qui s'écrit

$$\mu_0 [n(\mathbf{r}), T] = k_B T \ln [\Lambda^3 n(\mathbf{r})] \quad (10.11)$$

D'après l'éq. (10.10), on peut en conclure que la densité locale de particules dans le potentiel extérieur  $u(\mathbf{r})$  s'exprime selon

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Lambda^3} e^{-\beta[u(\mathbf{r})-\mu]} \quad (10.12)$$

sous la forme d'une distribution de Boltzmann, comme il se doit. Ce potentiel extérieur provient par exemple du champ de gravité ou d'un champ électrique.

## 10.2 Solution diluée

On considère un mélange de deux espèces atomiques ou moléculaires X et Y à l'équilibre thermodynamique. Il s'agit par exemple d'une solution aqueuse de sucre où X sont les molécules d'eau et Y les molécules de sucre. Ces molécules interagissent les unes avec les autres. Une solution est diluée si la concentration des molécules d'une espèce est très petite par rapport à l'autre. Dans ce cas, les molécules majoritaires forment le solvant et les minoritaires le soluté. Dans une solution diluée, les molécules du soluté sont presque toujours entourées exclusivement de molécules du solvant, de sorte que les interactions entre les molécules du soluté peuvent être

supposées négligeables. C'est pour cette raison que ce système peut être traité en partie comme un système quasi idéal (voir fig. 10.2).

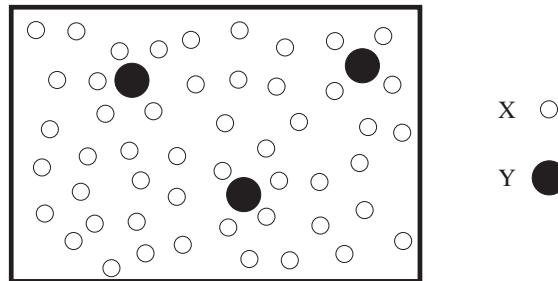


Figure 10.2: Schéma d'une solution diluée composée de quelques particules Y éloignées les unes des autres dans un solvant de particules X.

Pour établir plusieurs de ses propriétés, supposons que l'on ajoute  $N_Y$  molécules de soluté à un solvant de  $N_X$  molécules tout en maintenant constantes la pression et la température. Pour que la solution soit diluée, la condition suivante doit être satisfaite

$$N_X \gg N_Y \gg 1 \quad (10.13)$$

Dans ces conditions, l'énergie libre de Gibbs varie d'après

$$\Delta G = \Delta E - T \Delta S + P \Delta V \quad (10.14)$$

L'augmentation d'entropie peut se calculer en considérant que chacune des  $N_X$  molécules du solvant offre une place disponible pour une molécule Y du soluté. Le nombre de combinaisons possibles est alors égal à

$$\Omega = \binom{N_X}{N_Y} = \frac{N_X!}{N_Y!(N_X - N_Y)!} \quad (10.15)$$

compte tenu du fait que les molécules Y du soluté sont toutes identiques. Si la condition (10.13) est remplie, le nombre (10.15) est approximativement donné par

$$\Omega \simeq \frac{N_X^{N_Y}}{N_Y!} \quad (10.16)$$

de sorte que l'augmentation de l'entropie vaut

$$\Delta S = k_B \ln \Omega = N_Y k_B \ln \frac{e^{N_X}}{N_Y!} \quad (10.17)$$

Par ailleurs, les changements d'énergie  $\Delta E$  et de volume  $\Delta V$  sont proportionnels au nombre de molécules Y ajoutées, de sorte qu'il existe une fonction  $f(T, P)$  indépendante de  $N_X$  telle que

$$\Delta E + P \Delta V = N_Y f(T, P) \quad (10.18)$$

Si  $\mu_0(T, P)$  désigne le potentiel chimique du solvant pur, on en conclut que l'énergie libre de Gibbs de la solution diluée vaut [2]

$$G = N_X \mu_0(T, P) + N_Y f(T, P) - N_Y k_B T \ln \frac{eN_X}{N_Y} \quad (10.19)$$

Pour  $N_Y = 0$ , on retrouve bien l'énergie libre de Gibbs du solvant pur et, de plus, l'expression vérifie la propriété d'extensivité selon laquelle l'énergie libre  $G$  est multipliée par  $\lambda$  si  $N_X$  et  $N_Y$  le sont.

Les potentiels chimiques du solvant et du soluté sont alors donnés par

$$\mu_X = \left( \frac{\partial G}{\partial N_X} \right)_{T, P, N_Y} = \mu_0(T, P) - \frac{N_Y}{N_X} k_B T \quad (10.20)$$

$$\mu_Y = \left( \frac{\partial G}{\partial N_Y} \right)_{T, P, N_X} = f(T, P) + k_B T \ln \frac{N_Y}{N_X} \quad (10.21)$$

En particulier, on constate que le potentiel chimique du soluté augmente comme le logarithme de la densité du soluté dans une solution diluée. Ce comportement est semblable à celui du potentiel chimique (5.54) d'un gaz idéal, ce qui montre qu'une solution diluée et un gaz idéal ont des propriétés communes. Cependant, il faut noter que la fonction  $f(T, P)$  dépend des forces d'interaction entre les molécules du soluté et celles du solvant et cette fonction ne prend donc pas une forme universelle.

### 10.3 Pression osmotique

Soit un système composé de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable qui laisse passer les petites molécules X du solvant, mais non les grosses molécules Y du soluté, comme le montre la fig. 10.3. Le soluté n'est présent que dans le compartiment de droite de volume  $V$ , tandis que le solvant se répartit dans les deux compartiments. La question qui se pose est de déterminer la différence de pression entre les deux compartiments.

A l'équilibre, le potentiel chimique du solvant est partout le même puisque le solvant traverse librement la membrane semi-perméable:

$$\mu_X(T, P_0, 0) = \mu_X(T, P_1, n_Y) \quad (10.22)$$

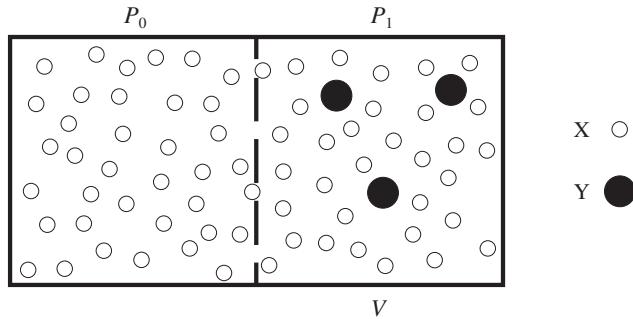


Figure 10.3: Schéma d'une solution composée d'un solvant X et d'un soluté Y dans un récipient de volume  $V$  à la pression  $P_1$  qui est séparé par une membrane semi-perméable d'un autre récipient contenant du solvant pur X à la pression  $P_0$ .

où  $P_0$  est la pression à gauche,  $P_1$  celle à droite et  $n_Y$  est la densité de molécules Y du soluté qui est non nulle seulement dans le compartiment de droite (voir fig. 10.3).

Si l'on suppose que la solution est diluée, on peut ne retenir que les déviations linéaires dans le développement en puissances de  $\Delta P = P_1 - P_0$  et de  $n_Y$  du potentiel chimique:

$$\mu_X(T, P_1, n_Y) \simeq \mu_X(T, P_0, 0) + \left( \frac{\partial \mu_X}{\partial P} \right)_{T, P_0, 0} \Delta P + \left( \frac{\partial \mu_X}{\partial n_Y} \right)_{T, P_0, 0} n_Y \quad (10.23)$$

Comme

$$\left( \frac{\partial \mu_X}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial N_X} = \left( \frac{\partial V}{\partial N_X} \right)_T = \frac{1}{n_X} \quad (10.24)$$

et que

$$\left( \frac{\partial \mu_X}{\partial n_Y} \right)_{T, P} = -\frac{k_B T}{n_X} \quad (10.25)$$

d'après l'éq. (10.20), on trouve que la différence de pression entre les deux compartiments vaut

$$P_1 - P_0 = n_Y k_B T \quad \text{avec} \quad n_Y = \frac{N_Y}{V} \quad (10.26)$$

ce qui est appelé la *pression osmotique* [1, 2]. Par conséquent, la pression osmotique qu'exerce le soluté est positive et proportionnelle à la densité  $n_Y$  de soluté et à la température. Ce comportement est analogue à celui d'un gaz parfait où  $P = n k_B T$ .

## 10.4 Adsorption sur une surface

Un autre système où le concept de potentiel chimique joue un rôle essentiel est celui d'un gaz idéal d'atomes ou de molécules en équilibre avec une surface cristalline sur laquelle ces atomes

## 10.4. ADSORPTION SUR UNE SURFACE

233

ou molécules peuvent s'adsorber en des sites formant un réseau selon la réaction:



Dans le gaz, les atomes ou les molécules sont éloignées les unes des autres et leurs interactions mutuelles sont négligeables. La pression du gaz détermine leur potentiel chimique. Par contre, les atomes ou les molécules adsorbés sur la surface interagissent avec celle-ci par la liaison que ces particules établissent avec elle. La surface étant cristalline, ces liaisons se forment de manière privilégiée à certains sites du réseau cristallin de surface avec une énergie de liaison  $\epsilon_0 < 0$ . Plusieurs types de sites sont possibles selon la structure cristalline de la surface qui présentent des énergies de liaison différentes. Les sites qui sont occupés préférentiellement sont ceux qui offrent le minimum énergétique le plus bas. Le modèle le plus simple ne retient que ceux-ci. De plus, il faut remarquer que les atomes ou les molécules adsorbés sur une surface sont typiquement plus près les uns des autres dans le gaz et ils sont donc susceptibles d'interagir avec leurs voisins au travers d'interactions latérales. En première approximation, ces interactions latérales sont négligées de même que la possibilité que l'adsorbat forme des couches supplémentaires. Dans le modèle d'une monocouche, les micro-états sont déterminés par les nombres d'occupation,  $n_i = 0$  ou  $n_i = 1$ , de chacun des sites  $i = 1, 2, \dots, N_s$  disponibles. Si les interactions latérales sont absentes, l'énergie d'un macro-état où  $N_{\text{ad}}$  atomes ou molécules sont adsorbés sur cette surface est donnée par

$$E = \epsilon_0 N_{\text{ad}} \quad (10.28)$$

Le nombre de micro-états correspondant à ce macro-état vaut

$$\Omega = \binom{N_s}{N_{\text{ad}}} = \frac{N_s!}{N_{\text{ad}}! (N_s - N_{\text{ad}})!} \quad (10.29)$$

de sorte que l'entropie de l'adsorbat s'exprime sous la forme

$$S = k_B \ln \Omega = N_s k_B [-\theta \ln \theta - (1 - \theta) \ln(1 - \theta)] \quad (10.30)$$

en termes du nombre moyen d'occupation des sites de surface:

$$\theta = \frac{\langle N_{\text{ad}} \rangle}{N_s} \quad \text{tel que} \quad 0 \leq \theta \leq 1 \quad (10.31)$$

Par conséquent, l'énergie libre de Helmholtz de l'adsorbat est donnée par

$$F = E - TS = N_s \epsilon_0 \theta - N_s k_B T [-\theta \ln \theta - (1 - \theta) \ln(1 - \theta)] \quad (10.32)$$

et le potentiel chimique des atomes ou molécules adsorbés sur la surface par

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N_{\text{ad}}} \right)_T = \frac{1}{N_s} \left( \frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_T = \epsilon_0 + k_B T \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (10.33)$$

Si l'adsorbat est en équilibre avec le gaz dilué en contact avec la surface, le potentiel chimique (10.33) doit être égal à celui des atomes ou des molécules dans le gaz. Si celui-ci est connu, on obtient alors le nombre moyen d'occupation sous la forme [3]

$$\theta = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_0 - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (10.34)$$

qui est semblable à la distribution de Fermi-Dirac. La raison de cette similitude provient du fait que les sites de surface sont libres ou occupés comme les orbitales d'un système fermionique. Cependant, l'origine physique de cette exclusion est différente. Ici, elle a pour origine le coeur dur des atomes ou des molécules adsorbés sur chaque site qui exclut la possibilité d'une deuxième particule sur le même site. Il s'agit donc d'un effet de l'interaction répulsive à courte distance entre les atomes ou les molécules. Cette répulsion a une énergie bien plus grande que l'énergie de liaison  $|\epsilon_0|$ , ce qui se formule dans le modèle choisi par la définition des micro-états en termes des variables discrètes  $n_i = 0$  ou  $n_i = 1$ .

## 10.5 Réactions dans les mélanges idéaux

Dans un mélange quasi idéal de particules, des réactions peuvent se produire au cours desquelles les espèces en présence se transforment les unes dans les autres ou en de nouvelles espèces. C'est le cas notamment lors de réactions moléculaires comme la formation d'eau à partir de dihydrogène et de dioxygène



la dissociation de molécules diatomiques ou dimériques à haute température



la formation d'un plasma par la réaction d'ionisation



les réactions de nucléosynthèse dans les étoiles, ou encore la création de paires de particule-antiparticule aux températures extrêmes du début de l'univers.

## 10.5. RÉACTIONS DANS LES MÉLANGES IDÉAUX

235

A l'équilibre thermodynamique, il y a autant d'événements réactifs se produisant par unité de temps dans un sens que dans le sens opposé. Toute réaction s'écrit schématiquement sous la forme

$$\sum_{i=1}^c \nu_i X_i \rightleftharpoons \emptyset \quad (10.39)$$

en plaçant toutes les espèces à gauche de l'équation et en introduisant les coefficients stœchiométriques  $\nu_i$  qui sont des entiers positifs ou négatifs donnant les nombres de particules consommées ou produites lors d'un événement réactionnel allant de la gauche vers la droite. Pour exemple, pour la réaction (10.35) de formation d'eau, les coefficients stœchiométriques valent  $\nu_{\text{H}_2} = 2$ ,  $\nu_{\text{O}_2} = 1$  et  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$ .

A l'équilibre, l'énergie libre de Gibbs du système total est à son minimum, de sorte qu'une petite variation de l'état du système ne pourrait pas en modifier la valeur. Si le nombre de particules de la 1<sup>e</sup> espèce changeait de  $\delta N_1$  lors d'une telle variation, les nombres  $N_i$  de chaque espèce seraient modifiés de

$$\delta N_i = \frac{\nu_i}{\nu_1} \delta N_1 \quad (10.40)$$

si  $\nu_1 \neq 0$ . Par conséquent, l'énergie libre de Gibbs varierait de

$$\delta G = \sum_{i=1}^c \nu_i \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P} \frac{\delta N_1}{\nu_1} \quad (10.41)$$

Comme

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P} \quad (10.42)$$

définit le potentiel chimique de l'espèce  $X_i$  et que  $\delta G = 0$  à l'équilibre, on trouve la condition que

$$\sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i = 0 \quad (10.43)$$

à l'équilibre thermodynamique [1].

Si la réaction se produit dans un mélange quasi idéal gazeux de molécules neutres non-relativistes, les potentiels chimiques sont donnés par

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln \frac{P_i}{P^0} \quad (10.44)$$

en termes des pressions partielles  $P_i$  mesurées par rapport à une pression de référence  $P^0$  souvent prise comme la pression atmosphérique standard. Dans ce cas, on obtient la *loi d'action de*

*masse* [1] selon laquelle les pressions partielles se trouvent dans les proportions d'équilibre déterminées par la relation

$$\prod_{i=1}^c \left( \frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i} = K_{\text{eq}} \quad (10.45)$$

où la constante d'équilibre vaut

$$K_{\text{eq}} = e^{-\frac{\sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i^0}{k_B T}} \quad (10.46)$$

De même, on peut considérer des réactions entre plusieurs solutés dans une solution diluée. Le potentiel chimique des solutés est donné d'après l'éq. (10.21) par

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln \frac{[X_i]}{c^0} \quad (10.47)$$

où  $[X_i]$  est la concentration en mole par litre de solution et  $c^0$  est la concentration de référence égale à une mole par litre. Dans ce cas, la loi d'action de masse prend la forme

$$\prod_{i=1}^c \left( \frac{[X_i]}{c^0} \right)^{\nu_i} = K_{\text{eq}} \quad (10.48)$$

avec la constante d'équilibre (10.46).

Pareilles considérations s'appliquent aussi aux électrons et trous dans les semiconducteurs ou aux défauts dans les solides [4, 5].

## 10.6 Equilibre de création de paires particule-antiparticule

A des températures extrêmes plus élevées que celle correspondant à la masse  $m$  au repos des particules,  $T \gtrsim mc^2/k_B$ , des paires particule-antiparticule se créent spontanément lors de réactions comme par exemple la création de paires électron-positron à partir de photons



Si ces paires sont en équilibre avec le rayonnement, la condition (10.43) s'écrit

$$2 \mu_\gamma = \mu_{e^-} + \mu_{e^+} \quad (10.50)$$

Or, le potentiel chimique du gaz de photons est toujours nul,  $\mu_\gamma = 0$ , d'après l'éq. (9.205). Par ailleurs, les électrons et les positrons ont les mêmes propriétés si le système total est électriquement neutre. Par conséquent, ces particules ont le même potentiel chimique et celui-ci doit donc s'annuler:  $\mu_{e^-} = \mu_{e^+} = 0$ .

## 10.6. EQUILIBRE DE CRÉATION DE PAIRES PARTICULE-ANTIPARTICULE 237

Dans la limite  $k_{\text{B}}T \gg mc^2$ , les électrons et les positrons sont ultrarelativistes, de sorte que leur densité est donnée par

$$n_{\text{e}^-} = n_{\text{e}^+} = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2} \left( \frac{k_{\text{B}}T}{\hbar c} \right)^3 \quad (10.51)$$

d'après l'éq. (9.202) et leur densité d'énergie par

$$e_{V,\text{e}^-} = e_{V,\text{e}^+} = \frac{7\pi^2}{120} \frac{(k_{\text{B}}T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (10.52)$$

d'après l'éq. (9.203) avec  $z = 1$  et  $g = 2$  [1]. La comparaison avec la densité de photons (9.214) et leur densité d'énergie (9.209) montre que

$$n_{\text{e}^\pm} = \frac{3}{4} n_\gamma \quad (10.53)$$

$$e_{V,\text{e}^\pm} = \frac{7}{8} e_{V,\gamma} \quad (10.54)$$

à l'équilibre thermodynamique.

Un pareil raisonnement s'applique aussi aux paires neutrino-antineutrino qui se créent lors de réactions telles que



avec  $\ell = \text{e}, \mu, \tau$ . Comme les masses des neutrinos sont plus petites que la masse électronique, ces particules se forment à de plus basses températures. Ces considérations sont fondamentales pour comprendre l'histoire du début de l'univers [6].



## Références

- [1] L. Landau & E. Lifchitz, *Physique statistique, 1e partie, Physique théorique, tome 5* (Edition MIR, Moscou, 1984).
- [2] M. Le Bellac & F. Mortessagne, *Thermodynamique statistique* (Dunod, Paris, 2001).
- [3] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [4] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1976).
- [6] S. Weinberg, *Cosmology* (Oxford University Press, Oxford, 2008).



## Chapitre 11

# LES SYSTEMES NON-IDEAUX

Dans les systèmes non-idéaux, les  $N$  particules ou autres entités qui composent le système sont en interaction comme décrit par l'hamiltonien

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + u^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq N} u^{(2)}(r_{ij}) + \dots \quad (11.1)$$

Dans la limite de systèmes dilués et à haute température, les particules sont éloignées les unes des autres et l'interaction devient négligeable. On s'attend à retrouver les propriétés d'un système idéal dans cette limite. Par conséquent, on doit pouvoir obtenir les propriétés du système non-idéal par des développements en puissances de la densité établis autour des propriétés du système idéal limite. Cette démarche nous offre une première approche dans l'étude des systèmes non-idéaux. Par ailleurs, l'interaction entre les particules est à l'origine de nouveaux comportements de la matière qui se manifestent au travers des transitions de phases. Celles-ci sont aussi présentées dans ce chapitre.

### 11.1 Développement du viriel

Nous considérons le système dans l'ensemble grand-canonical. Dans cet ensemble, la pression  $P$  et la densité  $n$  s'expriment en termes de la fugacité  $z = \exp(\beta\mu)$  (ou, de manière équivalente, du potentiel chimique) et de la température  $T = (k_B\beta)^{-1}$ . Comme pour les gaz quantiques idéaux, la fugacité s'annule avec la densité de sorte que l'on peut développer  $P$  et  $n$  en séries de Taylor de  $z$ , inverser la série de Taylor donnant  $n$  en fonction de  $z$  et l'introduire dans la pression  $P$  pour obtenir  $P$  comme série de Taylor de  $n$ . Cette série de Taylor de  $P$  en fonction de  $n$  est appelée le développement du viriel de l'équation d'état de la pression.

Dans l'ensemble grand-canonical, la pression est donnée par

$$P = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (11.2)$$

en termes de la fonction de partition de l'ensemble grand-canonical

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = 1 + zZ_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3 + \dots \quad (11.3)$$

où  $z = e^{\beta\mu}$  est la fugacité et

$$Z_N \equiv Z(T, V, N) = \text{tr } e^{-\beta\hat{H}_N} \quad (11.4)$$

sont les fonctions de partition canoniques de systèmes de volume  $V$  et contenant un nombre  $N$  de particules.

Par ailleurs, nous savons que la pression joue, en tant que fonction  $P(T, \mu)$  de la température et du potentiel chimique  $\mu$ , le rôle d'un potentiel thermodynamique. En effet, la pression est simplement reliée au grand potentiel thermodynamique selon

$$J(T, V, \mu) = -V P(T, \mu) \quad (11.5)$$

et celle-ci doit obéir à la relation de Gibbs

$$dJ = -SdT - PdV - \langle N \rangle d\mu \quad (11.6)$$

Comme

$$dJ = -V \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\mu dT - V \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T d\mu - PdV \quad (11.7)$$

la densité de particule  $n = \langle N \rangle / V$  est donnée par

$$n = \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T \quad (11.8)$$

et la densité d'entropie  $s_V = S/V$  par

$$s_V = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\mu \quad (11.9)$$

Par conséquent, la densité s'exprime comme

$$n = \frac{1}{V} \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z_N}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N} \quad (11.10)$$

La densité et la pression sont donc données en termes des fonctions de partition  $Z_N$  d'après

$$n = \frac{1}{V} \frac{zZ_1 + 2z^2 Z_2 + 3z^3 Z_3 + \dots}{1 + zZ_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3 + \dots} \quad (11.11)$$

$$P = \frac{k_B T}{V} \ln(1 + zZ_1 + z^2 Z_2 + z^3 Z_3 + \dots) \quad (11.12)$$

## 11.1. DÉVELOPPEMENT DU VIRIEL

243

Les développements en séries de Taylor de ces fonctions sont donc les suivants

$$Vn = Z_1z + 2\left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2\right)z^2 + 3\left(Z_3 - Z_1Z_2 + \frac{1}{3}Z_1^3\right)z^3 + \dots \quad (11.13)$$

$$\frac{PV}{k_B T} = Z_1z + \left(Z_2 - \frac{1}{2}Z_1^2\right)z^2 + \left(Z_3 - Z_1Z_2 + \frac{1}{3}Z_1^3\right)z^3 + \dots \quad (11.14)$$

L'inversion de la série de Taylor pour la densité montre que la fugacité dépend de la densité selon

$$z = c_1n + c_2n^2 + c_3n^3 + \dots \quad (11.15)$$

avec

$$c_1 = \frac{V}{Z_1} \quad (11.16)$$

$$c_2 = \frac{V^2}{Z_1} \left(1 - 2\frac{Z_2}{Z_1^2}\right) \quad (11.17)$$

$$c_3 = \frac{V^3}{Z_1} \left(1 - 5\frac{Z_2}{Z_1^2} + 8\frac{Z_2^2}{Z_1^4} - 3\frac{Z_3}{Z_1^3}\right) \quad (11.18)$$

En introduisant dans la pression, on trouve enfin le développement du viriel suivant

$$\frac{P}{k_B T} = n + B_2n^2 + B_3n^3 + \dots$$

(11.19)

avec les coefficients du viriel [1]

$$\begin{aligned} B_2 &= V \left(\frac{1}{2} - \frac{Z_2}{Z_1^2}\right) \\ B_3 &= V^2 \left(\frac{1}{3} - 2\frac{Z_2}{Z_1^2} + 4\frac{Z_2^2}{Z_1^4} - 2\frac{Z_3}{Z_1^3}\right) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (11.20)$$

Il s'agit d'un résultat remarquable, car l'équation d'état de la pression s'exprime ainsi en termes des fonctions de partition canoniques de systèmes avec seulement deux particules pour les corrections en  $n^2$ , seulement trois particules pour celles en  $n^3$ , et ainsi de suite. On a donc réduit le problème à  $N$  particules en une suite de problèmes plus simples à 2, 3, ... particules. On notera que les coefficients du viriel s'annulent si les fonctions de partition sont celles d'un système idéal:  $Z_N = \frac{\zeta^N}{N!}$ .

Les coefficients du viriel  $B_j$  sont aussi liés au développement en densité du potentiel chimique. En effet, en combinant les éqs. (11.5) et (11.6), on obtient la relation de Gibbs-Duhem

$$SdT - VdP + \langle N \rangle d\mu = 0 \quad (11.21)$$

A température constante, on trouve ainsi  $n d\mu = dP$  de sorte que l'on tire

$$n \beta \frac{\partial \mu}{\partial n} = \beta \frac{\partial P}{\partial n} = 1 + 2B_2 n + 3B_3 n^2 + \cdots + j B_j n^{j-1} + \cdots \quad (11.22)$$

En intégrant, on obtient le développement du viriel pour le potentiel chimique

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln(Kn) + 2B_2 n + \frac{3}{2} B_3 n^2 + \cdots + \frac{j}{j-1} B_j n^{j-1} + \cdots \quad (11.23)$$

avec une constante d'intégration  $K(T)$  dépendant en général de la température. D'après l'éq. (11.15), on peut identifier cette constante comme étant égale à  $K = c_1 = V/Z_1$ .

Il est à noter que les mêmes résultats peuvent aussi être obtenus dans des ensembles autres que l'ensemble grand-canonical.

Le développement du viriel en termes des coefficients (11.20) est général et s'applique aussi aux systèmes quantiques. Dans le cadre quantique, on montre que les coefficients du viriel s'expriment en termes d'interaction et donc de collision entre 2, 3, ... particules. En particulier, le coefficient du viriel  $B_2$  est déterminé, d'une part, par les états liés du potentiel d'interaction entre deux particules et, d'autre part, de l'opérateur quantique de collision entre les deux particules.

## 11.2 Coefficients du viriel dans un système classique

Dans cette section, nous calculerons les coefficients du viriel pour un système classique. Dans la limite classique, les fonctions de partition sont données par

$$Z_{N,\text{cl}} = \frac{g^N}{N! \Lambda^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (11.24)$$

où  $g$  est la multiplicité de spin,

$$\Lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (11.25)$$

est la longueur d'onde de de Broglie thermique et

$$U = \sum_{i=1}^N u^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} u^{(2)}(r_{ij}) + \cdots \quad (11.26)$$

est le potentiel d'interaction total des particules avec les parois du récipient et entre elles.

On suppose ici que le volume  $V$  du récipient est très grand par rapport à la distance moyenne entre les particules et que le potentiel  $u^{(\text{ext})}$  est pratiquement nul dans le volume  $V$

## 11.2. COEFFICIENTS DU VIRIEL DANS UN SYSTÈME CLASSIQUE

245

et croît très rapidement aux bords  $\partial V$  de  $V$  car les parois y sont pratiquement impénétrables à la température considérée. Par conséquent, les fonctions de partition sont données par

$$Z_{N,\text{cl}} = \frac{g^N}{N! \Lambda^{3N}} \int_{V^N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} u^{(2)}(r_{ij})} \quad (11.27)$$

où les intégrales sur les positions des particules ont été restreintes depuis  $\mathbb{R}^3$  à  $V$ . Les trois premières fonctions de partition sont donc

$$Z_{1,\text{cl}} = \frac{g}{\Lambda^3} \int_V d\mathbf{r}_1 = \frac{gV}{\Lambda^3} \quad (11.28)$$

$$Z_{2,\text{cl}} = \frac{1}{2} \left( \frac{g}{\Lambda^3} \right)^2 \int_{V^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-\beta u_{12}} = \frac{1}{2} \left( \frac{g}{\Lambda^3} \right)^2 V \int d\mathbf{r}_{12} e^{-\beta u_{12}} \quad (11.29)$$

$$Z_{3,\text{cl}} = \frac{1}{3!} \left( \frac{g}{\Lambda^3} \right)^3 \int_{V^3} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 e^{-\beta(u_{12}+u_{13}+u_{23})} = \frac{1}{3!} \left( \frac{g}{\Lambda^3} \right)^3 V \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} e^{-\beta(u_{12}+u_{13}+u_{23})} \quad (11.30)$$

⋮

où  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  et  $u_{ij} = u^{(2)}(r_{ij})$ . Nous avons le résultat que

$$\int_{V^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = V \int d\mathbf{r}_{12} = V^2 \quad (11.31)$$

de sorte que

$$\int d\mathbf{r}_{12} = V \quad (11.32)$$

Par conséquent, les deux premiers coefficients du viriel sont donnés dans la limite classique par

$$B_2 = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta u_{12}}) d\mathbf{r}_{12}$$

$$B_3 = \frac{1}{3} \int (1 - e^{-\beta u_{12}})(1 - e^{-\beta u_{13}})(1 - e^{-\beta u_{23}}) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13}$$

⋮

(11.33)

Par ailleurs, le potentiel chimique est donné dans la limite classique par le développement (11.23) avec la constante  $K = \Lambda^3/g$ .

Nous appliquons maintenant ces résultats à des systèmes simples.

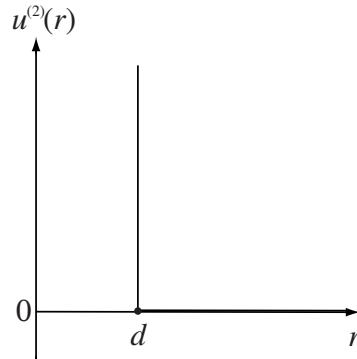


Figure 11.1: Potentiel d’interaction  $u^{(2)}(r)$  entre sphères dures de diamètre  $d$ .

## 11.3 Développement du viriel dans des systèmes simples

### 11.3.1 Système de sphères dures

Le potentiel d’interaction entre des sphères dures identiques est infiniment répulsif si la distance  $r$  entre les centres des sphères est inférieure au diamètre  $d$  des sphères:

$$u^{(2)}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < d \\ 0 & \text{si } r > d \end{cases} \quad (11.34)$$

Ce potentiel est représenté sur la fig. 11.1.

Dans ce cas, le deuxième coefficient du viriel est donné par

$$\begin{aligned} B_2 &= \frac{1}{2} \int [1 - e^{-\beta u(r)}] dr = \frac{1}{2} \int_0^\infty [1 - e^{-\beta u(r)}] 4\pi r^2 dr \\ &= 2\pi \int_0^d r^2 dr = \frac{2\pi}{3} d^3 \end{aligned} \quad (11.35)$$

Plusieurs coefficients du viriel sont connus [1]. Pour un gaz de sphères dures, l’équation d’état de la pression admet donc le développement du viriel suivant

$$\frac{P}{k_B T} = n + \frac{2\pi d^3}{3} n^2 + \frac{5\pi^2 d^6}{18} n^3 + \dots \quad (11.36)$$

On constate que les coefficients du viriel sont indépendants de la température. En effet, l’hamiltonien du système se réduit à l’énergie cinétique

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (11.37)$$

## 11.3. DÉVELOPPEMENT DU VIRIEL DANS DES SYSTÈMES SIMPLES

247

car les collisions sont instantanées, de sorte que l'équation d'état de l'énergie totale moyenne est donnée par

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (N \rightarrow \infty) \quad (11.38)$$

La température ne change donc pas la géométrie des trajectoires dans l'espace des positions, seulement les vitesses avec lesquelles elles sont parcourues.

Le système de sphères dures permet de comprendre les effets d'une interaction répulsive entre les particules. Ce système présente notamment une transition de phases fluide-solide comme nous le verrons plus loin.

### 11.3.2 Système avec potentiel en puits carré

Pour comprendre les effets d'une interaction attractive, considérons un modèle simple dans lequel les particules interagissent par le potentiel en puits carré suivant:

$$u(r) = u^{(2)}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < d \\ -\epsilon & \text{si } d < r < \lambda d \\ 0 & \text{si } \lambda d < r \end{cases} \quad (11.39)$$

avec  $\lambda > 1$ . L'interaction reste infiniment répulsive pour  $r < d$  comme dans le cas des sphères dures, mais il existe une cuvette de potentiel d'une profondeur d'énergie  $\epsilon$  dans une couche de largeur  $(\lambda - 1)d$  autour des sphères. Le deuxième coefficient du viriel est alors donné par

$$\begin{aligned} B_2 &= 2\pi \int_0^\infty [1 - e^{-\beta u(r)}] r^2 dr \\ &= 2\pi \left[ \int_0^d r^2 dr + \int_d^{\lambda d} (1 - e^{\beta \epsilon}) r^2 dr \right] \\ &= \frac{2\pi}{3} d^3 \left[ 1 + (\lambda^3 - 1) \left( 1 - e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} \right) \right] \end{aligned} \quad (11.40)$$

Ce modèle en puits carré montre que le deuxième coefficient du viriel peut devenir négatif à basse température en accord avec les observations expérimentales (voir fig. 11.2).

Un résultat semblable est obtenu pour le potentiel plus réaliste de Lennard-Jones

$$u(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (11.41)$$

La table 2.1 donne les valeurs des paramètres des modèles (11.39) et (11.41) pour différents gaz. On observe que les deux potentiels donnent des valeurs consistantes pour le minimum  $-\epsilon$  du potentiel de liaison ainsi que pour le diamètre du coeur répulsif.

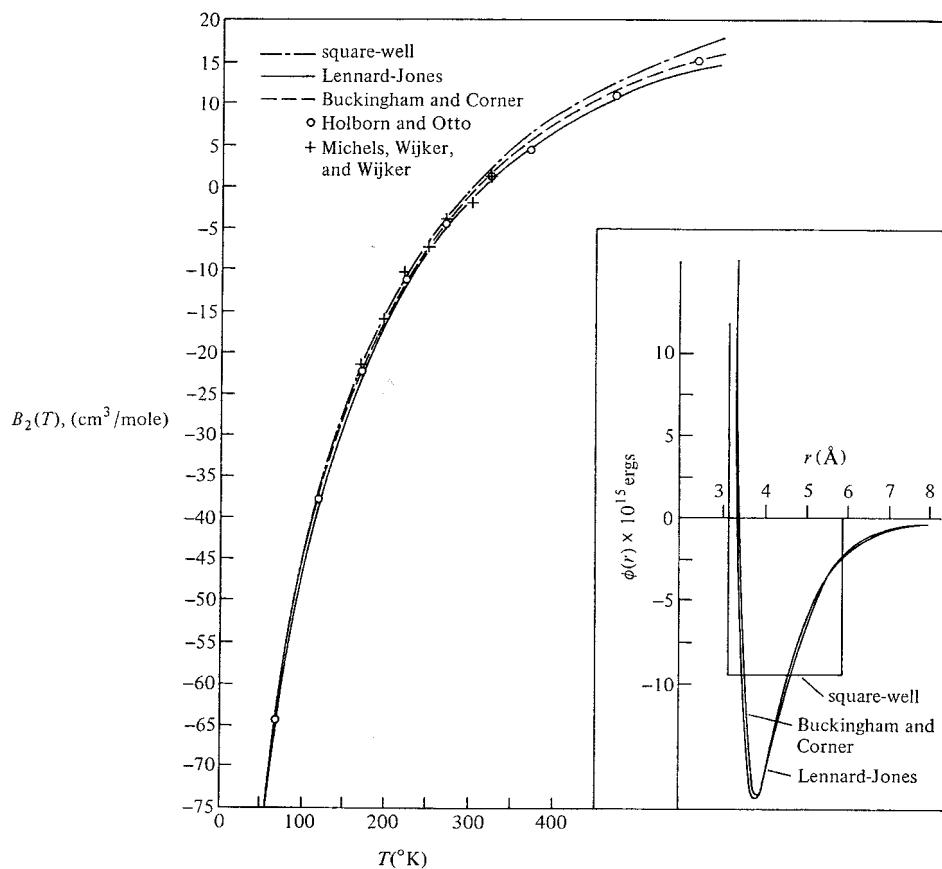


Figure 11.2: Deuxième coefficient du viriel en fonction de la température dans l'argon et comparé avec la prédiction de différents potentiels. Tiré de la référence [1].

## 11.4. MÉTHODE DE CALCUL NUMÉRIQUE DE LA PRESSION

249

Table 2.1. Valeurs des paramètres des modèles du potentiel en puits carré et de Lennard-Jones obtenues pour différents gaz par ajustement de  $B_2(T)$  en fonction de  $T$  [1].

	pot. en puits carré	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)	pot. de L.-J.	
	$d(\text{\AA})$	$\lambda$	$\sigma(\text{\AA})$	$\frac{\epsilon_{\text{LJ}}}{k_B}$ (K)
Ar	3.067	1.70	93.3	3.504
Kr	3.278	1.68	136.5	3.827
Xe	3.592	1.64	198.5	4.099
CH <sub>4</sub>	3.355	1.60	142.5	3.783
N <sub>2</sub>	3.277	1.58	95.2	3.745

En principe, la connaissance d'un nombre suffisant de coefficients du viriel et la resommation de la série en puissances de la densité doit permettre de reproduire les singularités analytiques donnant lieu aux transitions de phases du système.

## 11.4 Méthode de calcul numérique de la pression

Des méthodes numériques sont disponibles pour étudier les propriétés de systèmes plus denses et plus complexes et pour mettre en évidence leurs transitions de phases.

Le mouvement des atomes peut être simulé sur ordinateur grâce à la méthode de *dynamique moléculaire* qui consiste à intégrer numériquement les équations de Newton de  $N$  particules en interaction:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (11.42)$$

où  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  désigne la force d'interaction binaire entre deux particules séparées par un vecteur  $\mathbf{r}$ :

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}} \quad (11.43)$$

L'intégration numérique s'effectue par pas de temps  $\Delta t$ . On utilise souvent l'algorithme de Verlet selon lequel la trajectoire se construit par itérations en incrémentant successivement les vitesses  $\{\mathbf{v}_i\}_{i=1}^N$  des particules puis les positions  $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^N$  à chaque pas de l'intégration autant de fois que nécessaire:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) + \mathbf{F}_i \Delta t / m \quad (11.44)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) \Delta t \quad (11.45)$$

où  $\mathbf{F}_i = \sum_{j(\neq i)} \mathbf{F}[\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)]$  avec  $i = 1, 2, \dots, N$ . Les ordinateurs actuels permettent des simulations de systèmes de l'ordre du million d'atomes. Pour éviter les effets de bord qui sont de l'ordre de  $N^{-1/3}$ , on utilisera des conditions aux bords périodiques dans ces simulations. La méthode de dynamique moléculaire permet ainsi de calculer en principe les propriétés d'équilibre du système. Si le système est ergodique, une moyenne d'équilibre peut se concevoir comme une moyenne temporelle de l'observable en question sur une longue trajectoire du système

$$\langle A \rangle_{\text{cl}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\Gamma_t) dt \quad (11.46)$$

où  $\Gamma_t$  désigne la trajectoire au temps  $t$  du système de  $N$  particules dans son espace des phases  $\mathbb{R}^{6N}$  obtenue par intégration numérique des équations de Newton (11.42).

En particulier, une formule très utile pour obtenir la pression par simulation numérique est la suivante [2]

$$P = nk_B T + \frac{1}{6V} \left\langle \sum_{i \neq j=1}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle_{\text{cl}} \quad (11.47)$$

## 11.5 Les transitions de phases

Une transition de phases est un changement dans les comportements thermodynamiques d'un système macroscopique sous l'effet d'une modification de certaines variables comme la température, la pression, les densités de particules, etc... A la transition de phases, certaines grandeurs thermodynamiques ou leurs dérivées subissent des discontinuités [3].

On parlera de

**transition du 1er ordre:** si certaines grandeurs thermodynamiques comme l'entropie ou la densité qui sont données par des dérivées premières des potentiels thermodynamiques sont discontinues. La discontinuité de l'entropie est associée à ce que l'on appelle la chaleur latente. Les transitions avec chaleur latente sont donc du 1er ordre.

**transition du 2e ordre:** si certaines grandeurs thermodynamiques comme les capacités calorifiques ou les compressibilités qui sont données par des dérivées secondes des potentiels thermodynamiques s'annulent ou tendent vers l'infini à la transition, alors que les dérivées premières y restent continues. Lors de ces transitions, le système passe continûment d'une phase à l'autre sans coexistence des deux phases. Les transitions du 2e ordre n'ont pas de chaleur latente.

**transition d'ordre supérieur:** si les potentiels thermodynamiques sont continus et si certaines de leurs dérivées d'ordre supérieur à deux s'annulent ou tendent vers l'infini. Ces transitions sont aussi appelées des transitions multicritiques. Un point critique d'ordre  $p$  est un point où  $p$  phases deviennent identiques.

Il existe une très grande variété de transitions de phases. Parmi les systèmes idéaux, nous avons déjà rencontré la condensation de Bose-Einstein qui est du 1er ordre. Dans la suite, nous étudions des transitions dues aux interactions entre les particules.

## 11.6 Transition gaz-liquide

### 11.6.1 Équation d'état de van der Waals

Pour décrire la transition gaz-liquide dans un fluide, il faut prendre en compte les effets d'interaction entre les atomes ou les molécules qui composent le fluide. Comme la transition se manifeste par un comportement singulier des grandeurs thermodynamiques, il est nécessaire d'aller au-delà d'un développement fini en puissances de la densité du fluide. En langage technique, on parlera de resommation (partielle) de la série de Taylor donnant la pression  $P$  en fonction de la densité  $n$ . Une manière d'effectuer une telle resommation est de développer une **théorie de champ moyen** selon laquelle chaque particule du fluide évolue dans un potentiel effectif  $u_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  dû aux autres particules. La fonction de partition prend alors la forme approximative suivante:

$$\begin{aligned} Z_{\text{cl}} &= \frac{1}{N!} \left( \frac{g}{\Lambda^3} \right)^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \\ &\simeq \frac{1}{N!} \left[ \frac{g}{\Lambda^3} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} e^{-\beta u_{\text{eff}}(\mathbf{r})} \right]^N \end{aligned} \quad (11.48)$$

Le potentiel effectif a deux effets:

- (1) Le premier effet est dû au coeur répulsif des particules et est appelé effet de volume exclu.

A cause de la partie répulsive du potentiel d'interaction entre les particules, le volume effectivement disponible au déplacement d'une  $N$  ème particule est égal à  $V - V_0$  où  $V_0$  est le volume exclu. Ce volume  $V_0$  multiplié par le nombre total  $N$  de particules doit satisfaire

$$NV_0 = \frac{N(N-1)}{2} \frac{4\pi d^3}{3} \quad (11.49)$$

de sorte que

$$V_0 \simeq N \frac{2\pi d^3}{3} \equiv Nb \quad (11.50)$$

- (2) Le second effet est dû à l'interaction attractive de chaque particule avec ses voisines, le nombre de particules voisines étant proportionnel à la densité  $n$ . Dans la fonction de partition, le facteur dû aux interactions peut ainsi s'écrire

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} &= \int_{V^N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} u^{(2)}(r_{ij})} \\ &\simeq (V - V_0)^N e^{\beta Nna} \end{aligned} \quad (11.51)$$

où  $a$  est un coefficient positif donnant l'énergie d'interaction attractive entre les particules.

Par conséquent, la fonction de partition est donnée par

$$Z_{\text{cl}} \simeq \frac{1}{N!} \left[ \frac{g}{\Lambda^3} (V - V_0) e^{\beta na} \right]^N \quad (11.52)$$

où  $g$  est la multiplicité des états quantiques internes de la particule. L'énergie libre de Helmholtz est alors

$$F = -k_B T \ln Z_{\text{cl}} = -\frac{N^2}{V} a - N k_B T \ln \frac{e g (V - Nb)}{N \Lambda^3} \quad (11.53)$$

La pression est donc

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -\frac{N^2}{V^2} a + \frac{N k_B T}{V - Nb} \quad (11.54)$$

et l'on obtient l'équation d'état de van der Waals

$$\left( P + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) = N k_B T \quad (11.55)$$

qui se réduit à l'équation d'état des gaz parfaits dans la limite d'un système idéal où  $a = b = 0$ . La table 1.1 donne les valeurs des coefficients  $a$  et  $b$  pour différentes substances.

Table 1.1. Valeurs des coefficients  $a$  et  $b$  de l'équation d'état de van der Waals (11.55) près de la transition gaz-liquide pour différentes substances [4].

	$a$ (Pa m <sup>6</sup> /mole <sup>2</sup> )	$b$ (m <sup>3</sup> /mole)
He	0.00346	$2.37 \times 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	0.0247	$2.66 \times 10^{-5}$
O <sub>2</sub>	0.138	$3.18 \times 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	0.141	$3.91 \times 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	0.364	$4.27 \times 10^{-5}$
H <sub>2</sub> O	0.553	$3.05 \times 10^{-5}$

## 11.6. TRANSITION GAZ-LIQUIDE

253

Si on introduit le volume moléculaire  $v = V/N$ , l'équation de van der Waals devient

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (11.56)$$

Par ailleurs, le potentiel chimique est donné par

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{F}{N} + Pv = \frac{vk_B T}{v - b} - \frac{2a}{v} - k_B T \ln \frac{eg(v - b)(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (11.57)$$

dans un fluide décrit par l'équation d'état de van der Waals. De plus, on notera que, si l'équation de van der Waals est développée en puissances de la densité  $n = N/V$ , le deuxième coefficient du viriel est donné par  $B_2 = b - a/(k_B T)$  d'après l'éq. (11.19).

### 11.6.2 Diagramme d'états

Nous étudions ici la transition gaz-liquide grâce à l'équation d'état de van der Waals. La figure 11.3 montre les isothermes de la pression en fonction du volume moléculaire.

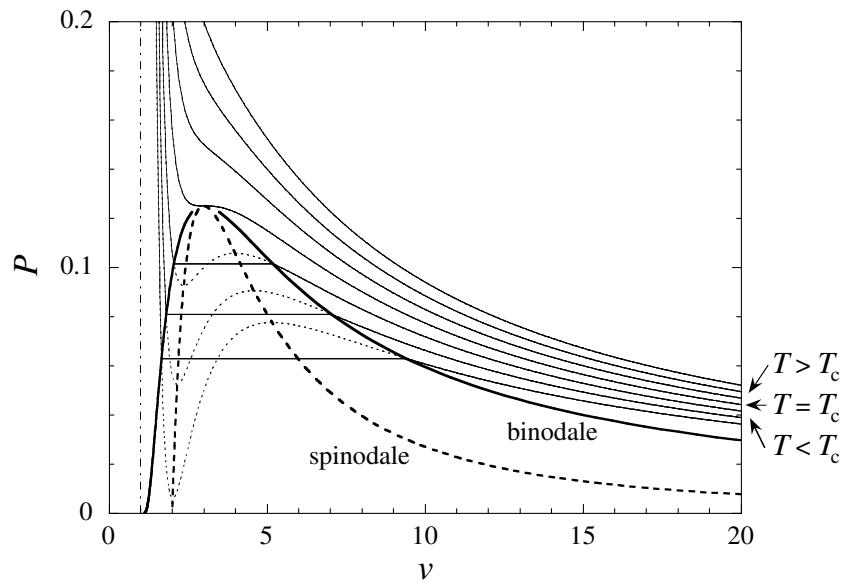


Figure 11.3: Isothermes de la pression  $P$  en fonction du volume moléculaire  $v$  pour l'équation d'état de van der Waals.

On observe l'existence d'une température critique en-dessous de laquelle la pression présente un minimum et un maximum où  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$ . Or, la stabilité mécanique est assurée tant que

la compressibilité isotherme est positive

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \geq 0 \quad (11.58)$$

Autrement dit, la condition de stabilité mécanique est

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T < 0 \quad (11.59)$$

La région où cette condition est violée est limitée par la courbe spinodale située en  $\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0$ . Comme la pression se déduit de l'énergie libre moléculaire  $f = F/N$  d'après

$$P = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad (11.60)$$

la condition de stabilité mécanique s'écrit encore

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T > 0 \quad (11.61)$$

c'est-à-dire que l'énergie libre doit être minimum vis-à-vis du changement de volume moléculaire à température fixée.

Pour l'équation d'état de van der Waals, la courbe spinodale de limite de l'instabilité est donc située en

$$\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{2a}{v^3} - \frac{k_B T}{(v-b)^2} = 0 \quad (11.62)$$

ou encore

$$\text{spinodale: } v^3 - \frac{2a}{k_B T} (v-b)^2 = 0 \quad (11.63)$$

qui est la courbe en pointillé sur la fig. 11.3.

Cette courbe culmine au **point critique** où le maximum de l'isotherme coïncide avec son minimum. Au point critique, non seulement l'éq. (11.62) est vérifiée mais encore l'équation obtenue en annulant la dérivée seconde de la pression

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0 \end{cases} \quad (11.64)$$

On en déduit que la valeur au point critique du volume moléculaire vaut

$$v_c = 3b \quad (11.65)$$

## 11.6. TRANSITION GAZ-LIQUIDE

255

tandis que la température critique est donnée par

$$k_B T_c = \frac{8a}{27b} \quad (11.66)$$

et la pression critique par

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (11.67)$$

Si on définit les variables thermodynamiques réduites par

$$\tilde{v} = \frac{v}{v_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \tilde{P} = \frac{P}{P_c} \quad (11.68)$$

l'équation d'état de van der Waals prend la forme

$$\left( \tilde{P} + \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) \left( \tilde{v} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tilde{T} \quad (11.69)$$

qui devrait s'appliquer à toutes les transitions gaz-liquide quelle que soit la nature des molécules. Ce résultat est appelé la loi des états correspondants, selon laquelle le comportement des variables thermodynamiques réduites est semblable près de la transition gaz-liquide pour des substances différentes.

En-dessous de la température critique, il se produit une transition gaz-liquide, alors qu'au-dessus, la distinction entre gaz et liquide n'existe pas et on parle simplement d'un fluide.

On peut se demander ce qui se passe lorsque le volume moléculaire change dans un système maintenu à une température  $T < T_c$  et comment se produit le passage d'une phase à l'autre.

A la transition, on peut supposer que la phase gazeuse coexiste avec la phase liquide. L'équilibre thermodynamique de la coexistence entre les deux phases se traduit par l'égalité entre les potentiels chimiques des deux phases:

$$\mu_G = \mu_L \quad (11.70)$$

car une molécule ne peut avoir de préférence pour une phase plutôt que l'autre si les deux phases coexistent.

Or, nous avons la relation de Gibbs-Duhem

$$d\mu = -s dT + v dP \quad (11.71)$$

liant les variations du potentiel chimique à l'entropie  $s = S/N$  et au volume  $v = V/N$  moléculaires. Si on intègre cette relation le long d'une courbe isotherme  $dT = 0$  entre un état gazeux G et un autre liquide L, on trouve

$$\int_L^G d\mu = - \int_L^G s \underbrace{dT}_{=0} + \int_L^G v dP \quad (11.72)$$

et donc

$$\mu_G - \mu_L = \int_L^G v dP \quad (11.73)$$

Si les états  $G$  et  $L$  coexistent, l'égalité (11.70) des potentiels chimiques implique que

$$\int_L^G v dP = 0 \quad (11.74)$$

Après une intégration par parties, on obtient que

$$(v P)_G - (v P)_L = \int_L^G P dv \quad (11.75)$$

L'équilibre mécanique assure que  $P_G = P_L = P_{\text{éq}}$  de sorte que

$$P_{\text{éq}}(v_G - v_L) = \int_L^G P dv \quad (11.76)$$

Cette condition est à la base de la construction de Maxwell selon laquelle la zone de coexistence est déterminée par la ligne droite horizontale à  $P = P_{\text{éq}}$  assurant l'égalité

$$\text{aire}_I = \text{aire}_{II} \quad (11.77)$$

comme le montre la fig. 11.4.

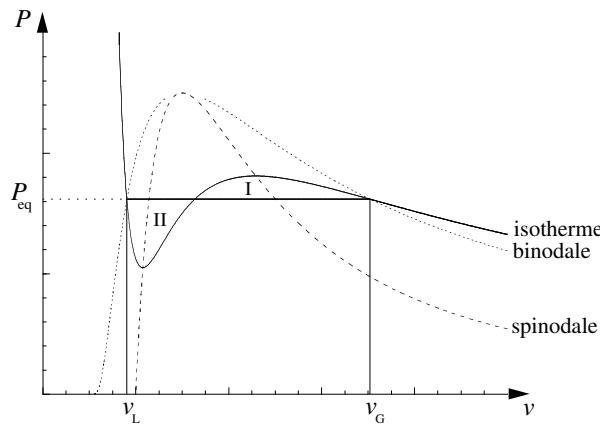


Figure 11.4: Construction de Maxwell pour la détermination des volumes moléculaires  $v_L$  et  $v_G$  lors de la coexistence entre les phases liquide et gazeuse.

En effet, le membre de gauche de l'éq. (11.76) est égal à l'aire du rectangle de hauteur  $P_{\text{éq}}$  entre  $v_L$  et  $v_G$ , tandis que le membre de droite de (11.76) est l'aire de l'isotherme entre  $v_L$  et

## 11.6. TRANSITION GAZ-LIQUIDE

257

$v_G$ . La différence entre les deux membres de l'éq. (11.76) est donc égale à la différence entre les aires des lobes I et II entre l'isotherme et l'horizontale à  $P_G = P_L = P_{\text{éq}}$ . L'égalité (11.77) de ces aires détermine les valeurs de  $v_L$  et de  $v_G$  qui forment la **courbe binodale** qui délimite la zone de coexistence sur la fig. 11.3.

Les fractions  $x_L$  et  $x_G = 1 - x_L$  des molécules dans chacune des deux phases se déterminent alors d'après

$$V = N v = N x_L v_L + N x_G v_G \quad (11.78)$$

de sorte que

$$x_L = \frac{v_G - v}{v_G - v_L} \quad (11.79)$$

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} \quad (11.80)$$

dans la zone de coexistence. La discontinuité de l'entropie moléculaire entre les deux phases se détermine de la manière suivante. Comme

$$s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_v \quad \text{et} \quad P = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \quad (11.81)$$

nous avons que

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = - \frac{\partial^2 f}{\partial v \partial T} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (11.82)$$

et par conséquent

$$\Delta s = s_G - s_L = \int_L^G \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \int_L^G \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (11.83)$$

Pour l'équation d'état de van der Waals, on trouve que

$$\Delta s = s_G - s_L = \int_L^G \frac{k_B}{v - b} dv = k_B \ln \frac{v_G - b}{v_L - b} > 0 \quad (11.84)$$

La **chaleur latente** est définie comme

$$l \equiv T \Delta s \quad (11.85)$$

La transition gaz-liquide est donc une transition du 1er ordre qui se termine au point critique où  $v_G = v_L$  et  $\Delta s = 0$ . La transition devient donc du 2e ordre au point critique.

La pression des états de coexistence entre les deux phases se détermine par l'**équation de Clapeyron**

$$\frac{dP_{\text{coexistence}}}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{l}{T \Delta v} \quad (11.86)$$

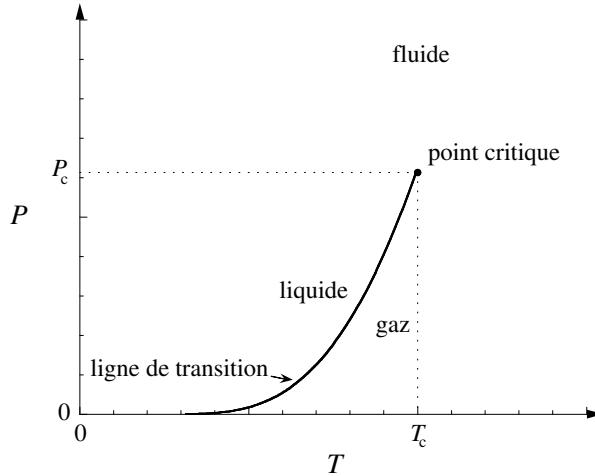


Figure 11.5: Courbe de coexistence entre les phases liquide et gazeuse dans le plan de la pression en fonction de la température. Cette courbe est obtenue en résolvant l'équation de Clapeyron.

En effet, le long de la ligne de transition, la relation de Gibbs-Duhem (11.71) s'établit dans chacune des deux phases:

$$d\mu_G = -s_G dT + v_G dP \quad (11.87)$$

$$d\mu_L = -s_L dT + v_L dP \quad (11.88)$$

dont la différence donne

$$d\Delta\mu = -\Delta s dT + \Delta v dP \quad (11.89)$$

avec  $\Delta s \equiv s_G - s_L$  et  $\Delta v \equiv v_G - v_L$ . Comme  $\Delta\mu = 0$  le long de la ligne de transition, on obtient l'équation de Clapeyron (11.86). Le diagramme d'états de la pression en fonction de la température est représenté sur la fig. 11.5. La ligne de coexistence se termine par le point critique où le gaz se confond avec le liquide. Dans la mesure où le volume moléculaire de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase gazeuse,  $v_G \gg v_L$ , on peut utiliser l'approximation suivante:

$$\Delta v \simeq v_G = \frac{k_B T}{P} \quad (11.90)$$

de sorte que l'équation de Clapeyron devient

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l P}{k_B T^2} \quad (11.91)$$

qui s'intègre pour donner:

$$P = P_c \exp\left(-\frac{l}{k_B T}\right) \quad (11.92)$$

où  $P_c$  est la pression critique où la chaleur latente  $l$  s'annule. Dans ces conditions, la chaleur latente peut s'interpréter comme l'énergie de liaison d'une molécule à ses proches voisines au niveau de la surface du liquide.

## 11.7 Transition fluide-solide

La transition fluide-solide peut être illustrée grâce au système de sphères dures. En effet, ce système subit à haute densité une transition de phases depuis la phase fluide jusqu'à une phase solide. La figure 11.6 montre la pression en fonction de la densité dans un gaz de sphères dures. Cette pression a été calculée numériquement par dynamique moléculaire [5, 6]. La densité atteint la valeur maximale

$$n_0 = \frac{\sqrt{2}}{d^3} \quad (11.93)$$

lorsque les sphères se touchent et forment un réseau cubique à faces centrées. A cette densité, la pression est infinie. La transition fluide-solide se produit dans l'intervalle de densité:

$$\frac{n_F}{n_0} = 0.667 \pm 0.003 \quad (11.94)$$

$$\frac{n_S}{n_0} = 0.736 \pm 0.003 \quad (11.95)$$

où la pression vaut

$$\frac{P_{FS}}{n_0 k_B T} = 8.27 \pm 0.13 \quad (11.96)$$

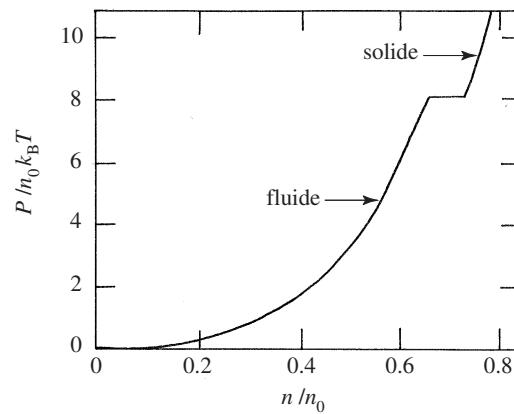


Figure 11.6: Pression en fonction de la densité dans un gaz de sphères dures. Adapté des références [5, 6].

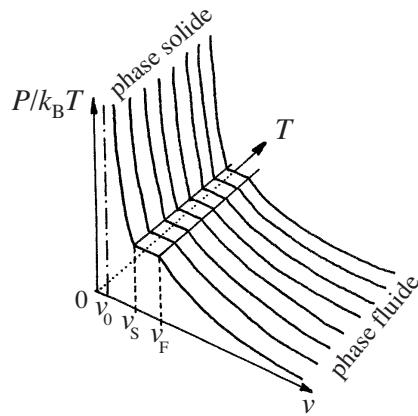


Figure 11.7: Diagramme des phases du système de sphères dures dans l'espace de la pression divisée par l'énergie thermique  $P/k_B T$  en fonction du volume moléculaire  $v = 1/n$  et de la température  $T$ . La principale observation est ici que le diagramme est invariant sous une transformation  $T \rightarrow \lambda T$ .

On notera qu'il n'existe pas de transition gaz-liquide dans le système de sphères dures à cause de l'absence d'interaction attractive entre les sphères. Pour ce système, l'équation d'état de l'énergie est donnée par  $E = 3Nk_B T/2$  comme pour un gaz idéal. Par conséquent, le diagramme des phases est le même à toute température (voir fig. 11.7). Le modèle des sphères dures permet de comprendre la transition fluide-solide, mais pas la distinction entre les transitions gaz-solide et liquide-solide, ni l'existence d'un point triple en raison de l'absence d'interaction attractive.

## 11.8 Transitions magnétiques

Les systèmes magnétiques sont composés de moments dipolaires magnétiques parallèles au spin des particules et en interaction mutuelle. Différents types d'interaction sont possibles comme l'interaction magnétique dipolaire entre les dipôles magnétiques des noyaux, ou bien l'interaction de Heisenberg entre spins électroniques due à l'interaction d'échange qui explique le ferromagnétisme.

Dans le phénomène de ferromagnétisme, tous les dipôles magnétiques pointent dans la même direction créant ainsi un champ magnétique au sein de l'aimant. Lorsque la température augmente, les fluctuations thermiques perturbent l'alignement des dipôles et l'aimantation diminue jusqu'à une température critique où elle disparaît. Au-dessus de la température critique, le système est dans une phase paramagnétique qui présente une aimantation seulement en

## 11.8. TRANSITIONS MAGNÉTIQUES

261

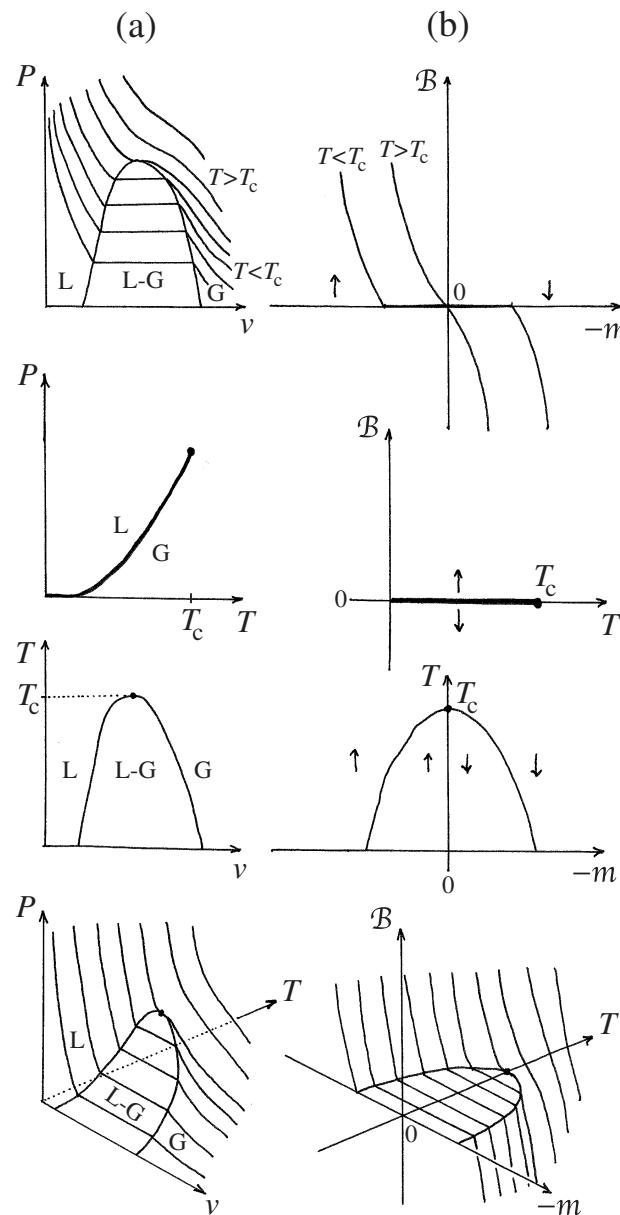


Figure 11.8: Analogies entre les diagrammes d'états des transitions (a) gaz-liquide et (b) para-ferromagnétique.

présence d'un champ magnétique externe. Il existe une correspondance entre la transition para-ferromagnétique et la transition gaz-liquide comme le montrent la table 1.2 et la fig. 11.8.

Table 1.2. Correspondance entre les transitions gaz-liquide (GL) et para-ferromagnétique (FP).  $v = V/N$  et  $s = S/N$  désignent le volume et l'entropie moléculaires, tandis que  $m = M/N$  est la magnétisation par dipôle et  $\mathcal{B}$  le champ magnétique externe. Pour les systèmes magnétiques,  $f(T, m)$  représente l'énergie libre par dipôle à l'exclusion de l'énergie du champ magnétique externe.  $g(T, \mathcal{B}) = f(T, m) - \mathcal{B}m$  est la transformée de Legendre de l'énergie libre  $f$ .

transition GL	transition FP
$v$	$-m$
$P$	$\mathcal{B}$
$df = -s dT - P dv$	$df = -s dT + \mathcal{B} dm$
$dg = -s dT + v dP$	$dg = -s dT - m d\mathcal{B}$

Un modèle de ferromagnétisme est donné par l'hamiltonien de Heisenberg

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{a \neq b} J_{ab} \hat{\mathbf{S}}_a \cdot \hat{\mathbf{S}}_b - \frac{\mu}{s} \sum_a \mathcal{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}_a \quad (11.97)$$

où  $\mu$  est le moment magnétique associé aux spins  $\hat{\mathbf{S}}_a = (\hat{S}_{x,a}, \hat{S}_{y,a}, \hat{S}_{z,a})$  de longueur  $s$  et  $\mathcal{B} = (\mathcal{B}_x, \mathcal{B}_y, \mathcal{B}_z)$  est le champ magnétique extérieur en Tesla.  $J_{ab}$  sont les constantes de couplage entre les spins  $a$  et  $b$ . On suppose que les spins se trouvent fixés aux noeuds d'un réseau régulier et que seuls les spins premiers voisins sont couplés, de sorte que  $J_{ab} = J$  si  $a$  et  $b$  sont premiers voisins et  $J_{ab} = 0$  sinon. L'énergie est minimum lorsque les spins sont parallèles si  $J > 0$ .

En principe, les propriétés thermodynamiques s'obtiennent dans l'ensemble canonique en calculant l'énergie libre

$$G(T, \mathcal{B}, N) = -k_B T \ln Z(T, \mathcal{B}, N) \quad (11.98)$$

avec la fonction de partition

$$Z(T, \mathcal{B}, N) = \text{tr } e^{-\beta \hat{H}} \quad (11.99)$$

En particulier, l'aimantation ou magnétisation est donnée par

$$\mathbf{M} = - \left( \frac{\partial G}{\partial \mathcal{B}} \right)_T = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{B}} = \frac{\mu}{s} \sum_a \langle \mathbf{S}_a \rangle \quad (11.100)$$

et l'entropie par

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\mathcal{B}} \quad (11.101)$$

## 11.8. TRANSITIONS MAGNÉTIQUES

263

En général, le calcul exact de la fonction de partition est compliqué à cause des interactions entre les spins et il est nécessaire d'effectuer une approximation de champ moyen.

Une théorie du champ moyen de la transition para-ferromagnétique a été développée au début du XX<sup>e</sup> siècle par Curie, Langevin et Weiss. La théorie du champ moyen consiste à supposer que chaque spin voit un champ effectif  $\mathcal{B}_{\text{eff}}$  qui est la combinaison du champ externe  $\mathcal{B}$  et du champ créé par tous les autres spins. L'hamiltonien serait alors de la forme

$$\hat{H} \simeq -\frac{\mu}{s} \sum_a \mathcal{B}_{\text{eff}} \cdot \hat{\mathbf{S}}_a \quad (11.102)$$

avec

$$\mathcal{B}_{\text{eff}} = \mathcal{B} + \frac{s}{\mu} \sum_{b(\neq a)} J_{ab} \langle \hat{\mathbf{S}}_b \rangle \quad (11.103)$$

Le problème se réduit à considérer d'abord le comportement des spins sans interaction dans un champ externe  $\mathcal{B}_{\text{eff}}$ . Dans l'ensemble canonique, la fonction de partition du système décrit par l'hamiltonien (11.102) est donnée par

$$Z = \text{tr } e^{-\beta \hat{H}} = \sum_{\sigma_1=-s}^{+s} \dots \sum_{\sigma_N=-s}^{+s} e^{\frac{\mu \mathcal{B}_{\text{eff}}}{k_B T_s} (\sigma_1 + \dots + \sigma_N)} = \left( \sum_{\sigma=-s}^{+s} e^{\frac{\mu \mathcal{B}_{\text{eff}}}{k_B T_s} \sigma} \right)^N \quad (11.104)$$

Pour un système de spins  $s = \frac{1}{2}$ , nous avons donc

$$Z = \left( 2 \cosh \frac{\mu \mathcal{B}_{\text{eff}}}{k_B T} \right)^N \quad (11.105)$$

Comme le champ effectif  $\mathcal{B}_{\text{eff}}$  est fixé, nous obtenons l'énergie libre

$$G = -k_B T \ln Z(T, \mathcal{B}_{\text{eff}}, N) = -N k_B T \ln \left( 2 \cosh \frac{\mu \mathcal{B}_{\text{eff}}}{k_B T} \right) \quad (11.106)$$

La magnétisation est donc ici égale à

$$M = - \left( \frac{\partial G}{\partial \mathcal{B}_{\text{eff}}} \right)_T = N \mu \tanh \frac{\mu \mathcal{B}_{\text{eff}}}{k_B T} \quad (11.107)$$

D'après l'expression (11.100), tous les spins se comportant de la même façon, leur valeur moyenne vaut donc

$$\langle \mathbf{S}_a \rangle \simeq \frac{s}{\mu} \frac{\mathbf{M}}{N} \quad (11.108)$$

Dans un réseau cubique, chaque spin possède 6 premiers voisins. En général, chaque spin possède  $z$  premiers voisins de sorte que

$$\mathcal{B}_{\text{eff}} = \mathcal{B} + z \frac{s}{\mu} J \langle \mathbf{S}_a \rangle = \mathcal{B} + z J \frac{s^2}{\mu^2} \frac{\mathbf{M}}{N} \quad (11.109)$$

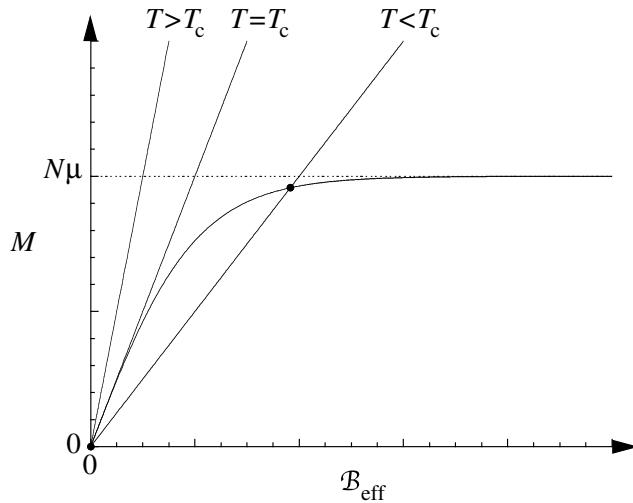


Figure 11.9: Représentation des fonctions de Langevin (11.107) et d'auto-consistance (11.110).

En fixant l'orientation, la magnétisation est alors reliée au champ effectif par

$$M = \frac{N\mu^2}{zJ_S^2}(\mathcal{B}_{\text{eff}} - \mathcal{B}) \quad (11.110)$$

qui doit être combinée avec la relation de Langevin (11.107) pour déterminer la magnétisation. On supposera dorénavant qu'il n'y a pas de champ extérieur \$\mathcal{B} = 0\$. Les deux fonctions (11.107) et (11.110) sont représentées sur la fig. 11.9.

On constate que la droite (11.110) présente trois intersections avec la fonction de Langevin (11.107) lorsque la température est suffisamment basse. Une intersection se trouve à la valeur nulle de la magnétisation et les deux autres à des valeurs non-nulles qui correspondent donc à un état ferromagnétique. Par contre, à haute température, seule l'intersection à magnétisation nulle subsiste et l'état est alors paramagnétique. Dans la phase paramagnétique, les spins sont orientés dans toutes les directions et leur magnétisation moyenne s'annule, de sorte que le champ magnétique effectif se réduit au champ externe. D'après l'équation (11.107), on obtient alors la loi de Langevin du paramagnétisme

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu\mathcal{B}}{k_B T} \quad (11.111)$$

La température critique entre les deux phases est donnée par l'énergie d'interaction entre un spin et ses premiers voisins

$$k_B T_c = zJ_S^2 \quad (11.112)$$

## 11.8. TRANSITIONS MAGNÉTIQUES

265

En l'absence de champ extérieur, il y a une brisure spontanée de la symétrie sphérique et la transition est du 2e ordre. A cette transition, la susceptibilité magnétique est obtenue d'après

$$\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial \mathcal{B}} \right)_T = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{B}^2} \right)_T \quad (11.113)$$

et elle diverge comme

$$\chi_T \sim \frac{1}{T - T_c} \quad \text{pour} \quad T > T_c \quad (11.114)$$

alors que la magnétisation s'annule à la température critique selon

$$M \sim (T_c - T)^{1/2} \quad \text{pour} \quad T < T_c \quad (11.115)$$

Ces comportements critiques sont ceux prédicts par la théorie du champ moyen de Curie, Langevin et Weiss. Par l'analogie entre les transitions para-ferromagnétique et gaz-liquide décrite ci-dessus, on constate qu'il s'agit des mêmes exposants critiques que ceux de la théorie de van der Waals qui est aussi une théorie de champ moyen.



## Références

- [1] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row, New York, 1976).
- [2] J.-P. Hansen & I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 3rd edition (Elsevier, Amsterdam, 2006).
- [3] P. Papon, J. Leblond & P. H. E. Meijer, *Physique des transitions de phases* (Dunod, Paris, 1999).
- [4] L. Pauling, *General Chemistry* (Freeman, San Francisco, 1970).
- [5] W. G. Hoover & F. H. Ree, *Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres*, J. Chem. Phys. **49** (1968) 3609.
- [6] J. A. Barker & D. Henderson, *What is “liquid”? Understanding the states of matter*, Rev. Mod. Phys. **48** (1976) 587.



## Chapitre 12

# IRREVERSIBILITE ET PROPRIETES DE TRANSPORT

Ce chapitre est une introduction à la mécanique statistique de non-équilibre. Le but de la mécanique statistique de non-équilibre est de décrire les processus évolutifs comme la relaxation vers l'équilibre thermodynamique, ainsi que les processus de transport lorsqu'un système est soumis à des flux d'énergie ou de matière ou à des perturbations temporelles extérieures. Dans ces cas, le système se trouve hors d'équilibre car au moins une des conditions selon lesquelles la température, la pression et les potentiels chimiques sont uniformes à l'équilibre, n'est plus satisfaite, permettant ainsi l'apparition de flux d'énergie ou de matière.

### 12.1 Irréversibilité et production d'entropie

D'après la deuxième loi de la thermodynamique, l'entropie d'un système évolue dans le temps sous l'effet de deux contributions, d'une part, par l'échange d'entropie avec son environnement

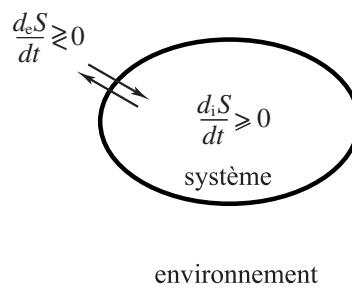


Figure 12.1: Représentation schématique du bilan d'entropie dans un système de non-équilibre en contact éventuel avec un environnement.

et, d'autre part, par la production d'entropie au sein même du système:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} \quad (12.1)$$

(voir fig. 12.1). Cette dernière quantité est toujours non négative notamment à cause de la dissipation de l'énergie fournie par les contrôles extérieurs macroscopiques vers les degrés de liberté microscopiques qui sont incontrôlables par leur dynamique propre:

$$\frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (12.2)$$

La deuxième loi permet de faire la distinction entre les états d'équilibre et les états de non-équilibre. En effet, la production d'entropie s'annule à l'équilibre thermodynamique alors qu'elle est positive hors d'équilibre:

$$\text{état d'équilibre: } \frac{d_i S}{dt} = 0 \quad (12.3)$$

$$\text{état de non-équilibre: } \frac{d_i S}{dt} > 0 \quad (12.4)$$

Dans un état de non-équilibre, de l'entropie est produite au sein du système et de l'énergie utile est donc dissipée par des processus irréversibles.

Il existe plusieurs types d'états de non-équilibre selon le système considéré:

- Si le système est isolé, il n'échange rien avec son environnement de sorte que  $\frac{d_e S}{dt} = 0$  et

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (12.5)$$

Dans ce cas, l'entropie ne décroît jamais. Si aucune force dépendant du temps ne s'exerce sur le système isolé et s'il est préparé dans un certain état initial hors d'équilibre, l'entropie augmente progressivement durant un régime transitoire pour tendre vers un maximum où la production d'entropie s'annule asymptotiquement lorsque  $t \rightarrow +\infty$ . Un système isolé effectue donc une relaxation vers un état stationnaire d'équilibre. Dans un système isolé, la question qui se pose est de comprendre comment la dynamique microscopique peut induire un tel processus de relaxation.

- Si le système est fermé ou ouvert, il est en contact avec son environnement et il peut donc échanger de l'énergie ou de la matière avec lui. Par conséquent, il peut acquérir de l'entropie venant de l'environnement ou bien évacuer de l'entropie qui serait produite en son sein vers l'extérieur. Ainsi,  $\frac{d_e S}{dt}$  peut être négatif ou positif. Si aucune force dépendant

## 12.2. LA MICRORÉVERSIBILITÉ

271

du temps ne s'exerce sur le système, il peut atteindre un état stationnaire de non-équilibre après un régime transitoire dans la limite  $t \rightarrow +\infty$ . Dans cet état stationnaire de non-équilibre, l'entropie du système reste constante au cours du temps,  $\frac{dS}{dt} = 0$ , de sorte que

$$\frac{d_e S}{dt} = -\frac{d_i S}{dt} < 0 \quad (12.6)$$

et l'entropie qui est produite au sein du système est évacuée vers l'environnement.

- Il existe aussi les systèmes sur lesquels s'exerce une force dépendant du temps comme un forçage périodique ou autre. Cette force accomplit un travail mécanique sur le système et une partie de cette énergie est dissipée en chaleur. Ici aussi, la deuxième loi de la thermodynamique détermine les limitations dues à la dissipation d'énergie.

La deuxième loi de la thermodynamique exprime l'asymétrie temporelle des phénomènes naturels et les limitations sur nos possibilités d'en contrôler tous les degrés de liberté sans qu'un prix ne soit payé. Cette flèche du temps thermodynamique se confronte aux lois de la mécanique microscopique qu'elle soit classique ou quantique.

## 12.2 La microréversibilité

### 12.2.1 Le cas de l'équation de Newton

Dans la vision contemporaine de la physique, les systèmes sont composés d'atomes qui obéissent aux lois de la mécanique classique ou quantique. Or les équations du mouvement microscopique comme les équations de Newton ou de Schrödinger sont symétriques sous le renversement du temps si les interactions sont électromagnétiques.

Pour un système classique isolé, les  $N$  atomes de masse  $m$  suivent des trajectoires  $\{\mathbf{r}_a(t)\}_{a=1}^N$  qui sont des solutions des équations de Newton

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_a}{dt^2} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (a = 1, 2, \dots, N) \quad (12.7)$$

où  $U$  est le potentiel d'interaction avec les parois du récipient et entre les atomes. Le renversement du temps est la transformation

$$\Theta : \quad \begin{cases} t \rightarrow -t \\ \mathbf{r}_a \rightarrow \mathbf{r}_a \\ \dot{\mathbf{r}}_a \rightarrow -\dot{\mathbf{r}}_a \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} t \rightarrow -t \\ \mathbf{r}_a \rightarrow \mathbf{r}_a \\ \mathbf{p}_a \rightarrow -\mathbf{p}_a \end{cases} \quad (12.8)$$

qui inverse les vitesses  $\dot{\mathbf{r}}_a$  ou les impulsions  $\mathbf{p}_a = m\dot{\mathbf{r}}_a$  sans changer les positions. Il s'agit d'une involution car  $\Theta^2 = 1$ . Le renversement du temps laisse inchangées les équations de Newton

car les accélérations ne changent pas de signe puisque qu'elles sont données par les dérivées secondes des positions vis-à-vis du temps. Par ailleurs, la force qui s'exerce sur un atome est aussi invariante sous le renversement du temps puisqu'elle ne dépend que des positions. Cette propriété de symétrie porte le nom de *microréversibilité*.<sup>1</sup>

Trop souvent, la symétrie d'une équation est confondue avec la symétrie de ses solutions. Pour mettre en évidence la différence entre les deux, considérons l'espace des phases du système, c'est-à-dire l'espace des positions et des vitesses (ou des positions et des impulsions). Cet espace contient tous les états physiquement distincts du système mécanique. Deux points différents de cet espace représentent donc deux états qu'une mesure expérimentale doit pouvoir distinguer. La symétrie sous renversement des équations du mouvement signifie que, si une trajectoire  $T$  est une solution des équations, alors la trajectoire réverse  $T' = \Theta(T)$  est aussi une solution des équations. Cependant, ceci n'implique pas que la trajectoire réverse  $T' = \Theta(T)$  coïncide avec la trajectoire  $T$  considérée de prime abord comme illustré sur la fig. 12.2.

Dans le cas où ces trajectoires sont distinctes  $T' = \Theta(T) \neq T$ , la sélection d'une des deux – disons  $T$  – par le choix de conditions initiales implique que l'autre trajectoire  $T' = \Theta(T)$  n'est pas suivie par l'évolution temporelle. Une brisure de symétrie sous renversement du temps est alors induite par la sélection des conditions initiales du système. Ainsi, on constate que les équations du mouvement ne décrivent pas seulement l'unique trajectoire effectivement réalisée à nos yeux, mais l'entièreté de toutes les trajectoires possibles du système qu'elles soient celle de notre univers ou non. C'est le prix payé par le schéma newtonien pour exprimer la symétrie de microréversibilité, une notion inconcevable pour la physique prénewtonienne qui ne considérait que la seule évolution temporelle effectivement réalisée dans notre monde. L'espace des phases est l'ensemble de tous les états qui peuvent en principe être librement préparés en laboratoire pour servir de conditions initiales possibles. Comme les solutions des équations de Newton restent contenues dans l'espace des phases, celui-ci contient aussi l'ensemble de tous les états qui seront visités au cours de l'évolution temporelle à partir du point de conditions initiales. L'espace des phases permet d'exprimer la symétrie sous renversement du temps des lois de la

---

<sup>1</sup>Aux hautes énergies, les interactions nucléaires fortes et faibles interviennent aussi. Or les interactions nucléaires faibles ont une densité hamiltonienne qui n'est pas symétrique sous le renversement du temps. La théorie quantique des champs relativistes a montré que deux autres transformations doivent être adjointes au renversement du temps  $\Theta$  pour retrouver la symétrie de la densité hamiltonienne, à savoir l'inversion spatiale appelée la parité  $\Pi$  et la conjugaison de charge  $C$  qui transforme les particules en antiparticules. La symétrie complète  $C\Pi\Theta$  est donc aux systèmes subnucléaires, ce que la microréversibilité est aux systèmes atomiques et moléculaires. Aux très grandes échelles, les équations de la relativité générale décrivant la force de gravité sont symétriques sous le renversement du temps  $\Theta$  tant que les effets de dissipation d'énergie restent négligeables dans le tenseur énergie-impulsion.

## 12.2. LA MICRORÉVERSIBILITÉ

273

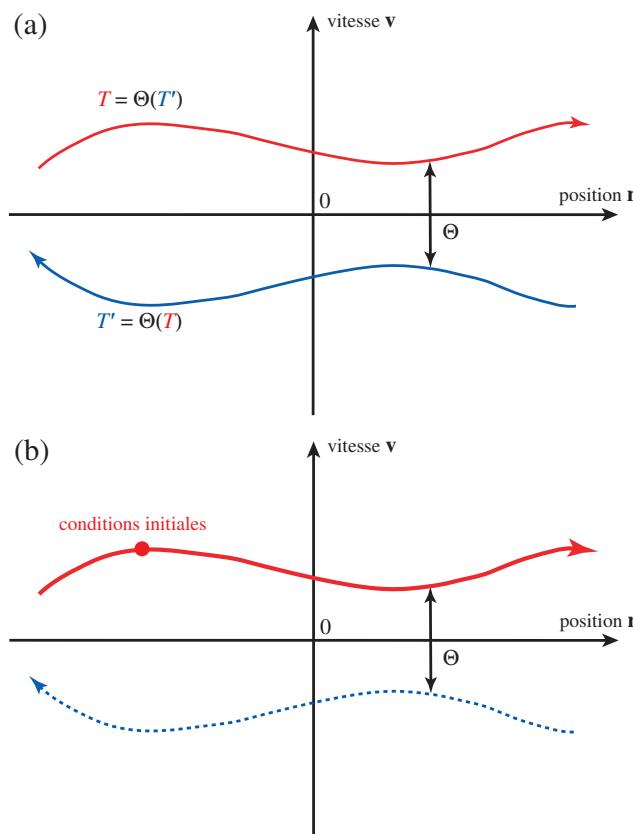


Figure 12.2: (a) Représentation schématique de l'espace des phases d'un système mécanique classique et de l'action du renversement du temps  $\Theta$ . (b) Illustration de l'effet de la sélection d'une trajectoire par des conditions initiales et de la brisure de symétrie qu'il peut en résulter si la trajectoire réverse est physiquement distincte de la trajectoire sélectionnée.

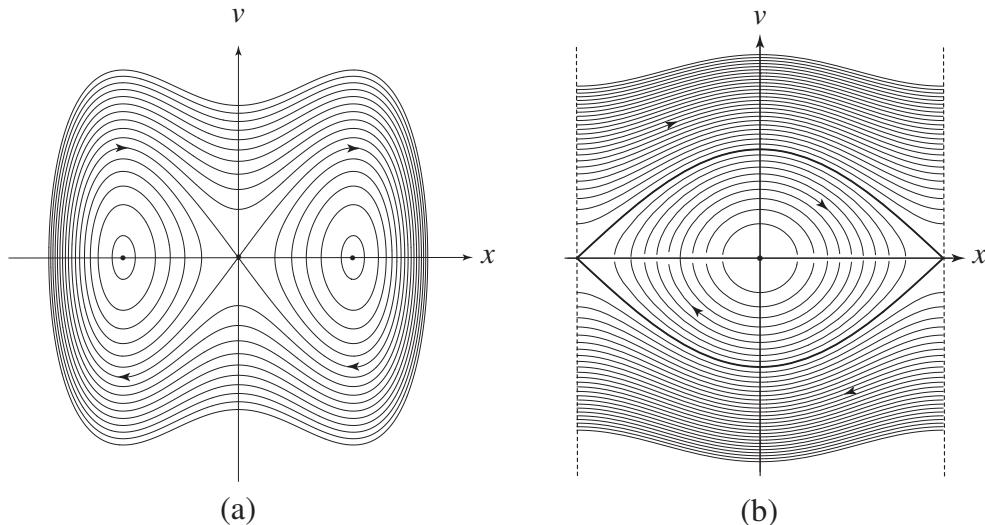


Figure 12.3: (a) Portrait de phase du système mécanique d'une particule dans un double puits. (b) Portrait de phase du pendule simple.

mécanique pour les systèmes microscopiques, mais cette symétrie n'implique pas nécessairement la symétrie des solutions des équations du mouvement. En général, les solutions d'une équation ont des symétries plus basses que les symétries de l'équation elle-même. C'est le phénomène de brisure de symétrie qui est bien connu en physique de la matière condensée.

L'énergie d'une particule se déplaçant dans un double puits est donnée par

$$E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{a}{2} x^2 + \frac{b}{4} x^4 \quad (12.9)$$

avec  $a > 0$  and  $b > 0$ . Son portrait de phase est représenté sur la fig. 12.3a dans le plan de la position  $x$  et de la vitesse  $v = \dot{x}$ . Il est symétrique sous la parité, c'est-à-dire le renversement de l'espace:

$$\Pi(x, v) = (-x, -v) \quad (12.10)$$

qui est aussi une involution car  $\Pi^2 = 1$ . Cependant, la sélection d'une trajectoire oscillant à énergie négative dans un des deux puits brise la symétrie de parité car la trajectoire sélectionnée est physiquement distincte de son image dans le miroir du renversement de l'espace  $x \rightarrow -x$  par l'origine. Cette brisure de symétrie se produit spontanément dans les aimants lors de la transition para-ferromagnétique, par exemple.

Dans le cas du pendule simple avec une masse  $m$  à l'extrémité d'une tige de longueur  $l$  se

## 12.2. LA MICRORÉVERSIBILITÉ

275

déplaçant dans le champ de gravité d'accélération  $g$ , l'énergie est donnée par

$$E = \frac{1}{2} m l^2 v^2 - mgl \cos x \quad (12.11)$$

en termes de l'angle  $-\pi < x \leq +\pi$  et la vitesse angulaire  $v = \dot{x}$ . Le portrait de phase est représenté sur la fig. 12.3b où l'on observe sa symétrie sous renversement du temps

$$\Theta(x, v) = (x, -v) \quad (12.12)$$

qui correspond à la réflexion par rapport à l'axe horizontal  $Ox$ . Dans ce système, il existe deux familles de trajectoires génériques: les oscillations autour de la position d'équilibre stable  $x = v = 0$  à basse énergie et les rotations dans le sens anti-horlogique ou horlogique à haute énergie. Ces deux familles sont séparées par les deux orbites homoclines attachées au point d'équilibre instable qui est atteint par ces orbites dans un sens ou dans l'autre. Les oscillations sont décrites par des trajectoires qui sont symétriques sous le renversement du temps. Cependant, les rotations brisent la symétrie sous renversement du temps puisqu'une rotation dans le sens horlogique est physiquement distincte d'une rotation dans le sens anti-horlogique.

En résumé, le phénomène de brisure de symétrie sous le renversement du temps peut déjà se manifester pour les équations de Newton qui obéissent à la propriété de microréversibilité car les solutions d'une équation n'ont pas nécessairement toutes les symétries de l'équation.

### 12.2.2 Le cas de l'équation de Liouville

Il en est de même pour l'équation de Liouville de la mécanique statistique:

$$\partial_t p(\Gamma, t) = \{H(\Gamma), p(\Gamma, t)\} \quad (12.13)$$

où  $\{\cdot, \cdot\}$  est le crochet de Poisson,  $\Gamma = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$  est un point de l'espace des phases et l'hamiltonien du système est donné par

$$H(\Gamma) = \sum_{a=1}^N \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (12.14)$$

L'équation de Liouville est symétrique sous le renversement du temps (12.8) car l'hamiltonien présente cette symétrie:

$$H(\Gamma) = H(\Theta\Gamma) \quad (12.15)$$

ce qui implique que l'équation de Liouville est symétrique.<sup>2</sup> Il ne peut en être autrement puisque l'évolution temporelle de la densité de probabilité  $p(\Gamma, t)$  est induite par les équations

---

<sup>2</sup>En effet, si  $p(\Gamma, t)$  est une solution de l'équation de Liouville,  $p(\Theta\Gamma, -t)$  en est aussi une. Cette symétrie résulte du fait que le crochet de Poisson change de signe sous renversement du temps alors que la fonction hamiltonienne reste invariante. Ainsi,  $\Theta\{H(\Gamma), p(\Gamma, t)\} = -\{H(\Gamma), p(\Theta\Gamma, t)\}$  et  $\partial_t p(\Theta\Gamma, -t) = \{H(\Gamma), p(\Theta\Gamma, -t)\}$ .

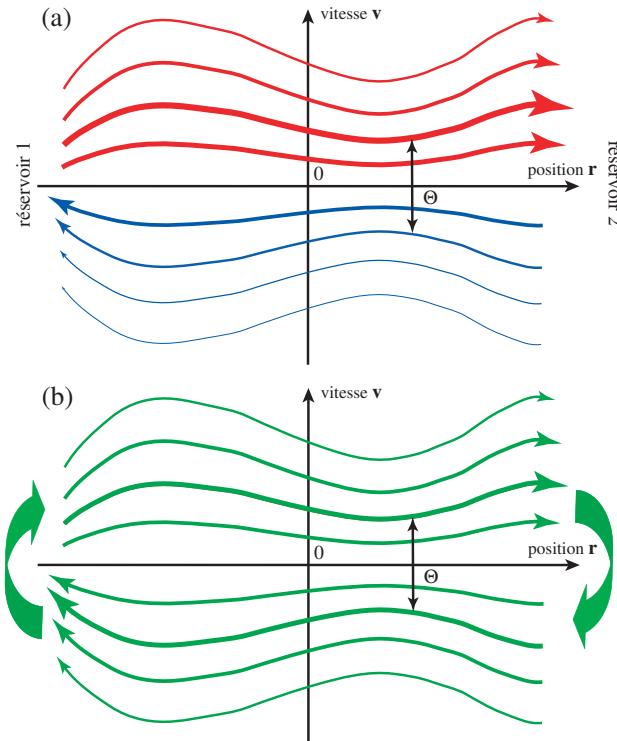


Figure 12.4: (a) Portrait de phase schématique d'un système ouvert avec des particules se déplaçant entre deux réservoirs dans des conditions de non-équilibre où le potentiel chimique du réservoir No. 1 à gauche est plus élevé que celui du réservoir No. 2 à droite. (b) Portrait de phase du même système déconnecté des deux réservoirs et après avoir subi une relaxation vers l'état d'équilibre décrit par une distribution de probabilité symétrique sous renversement du temps.

de Newton (12.7). La solution de l'équation de Liouville est obtenue en donnant un poids de probabilité à chaque trajectoire qui est solution des équations de Newton, c'est-à-dire en sélectionnant les conditions initiales avec un poids de probabilité donné par la distribution de probabilité initiale  $p(\Gamma, t_0)$ .

Considérons une résistance électrique connectée à deux réservoirs de particules chargées et établissons une différence de potentiel chimique entre les deux réservoirs. Après des comportements transitoires, la résistance atteint un état décrit par une distribution de probabilité qui est une solution stationnaire de l'équation de Liouville. Cette distribution de non-équilibre décrit l'arrivée à des temps aléatoires de particules chargées en provenance du réservoir de gauche ou de celui de droite. Dans la résistance, ces particules suivent alors des trajectoires qui sont schématiquement représentées sur la fig. 12.4a. Si un courant électrique moyen s'établit de

## 12.3. RELAXATION VERS L'ÉQUILIBRE DANS UN SYSTÈME ISOLÉ

277

gauche à droite dans la résistance, les trajectoires se dirigeant dans la direction moyenne du courant ont un poids de probabilité plus élevé que les trajectoires réverses correspondantes, comme la fig. 12.4a le montre. Par conséquent, la distribution de probabilité stationnaire de non-équilibre n'est pas symétrique sous le renversement du temps:

$$p_{\text{non}\bar{\text{e}}\text{q}}(\Gamma) \neq p_{\text{non}\bar{\text{e}}\text{q}}(\Theta\Gamma) \quad (12.16)$$

La distribution réverse décrirait la situation où la différence de potentiel électrique et le courant électrique moyen entre les deux réservoirs seraient opposés. Il s'agit donc d'une solution stationnaire de l'équation de Liouville qui brise la symétrie sous renversement du temps. Pareils états stationnaires peuvent se concevoir en considérant une résistance de taille finie entre deux réservoirs arbitrairement grands entre lesquels la différence de potentiel ne change que sur une échelle de temps bien plus longue que les échelles de temps qui sont propres à la résistance.

Si la différence de potentiel s'annule ou si la résistance est déconnectée des réservoirs, les particules subissent une relaxation vers un état d'équilibre thermodynamique qui est symétrique sous le renversement du temps:

$$p_{\text{éq}}(\Gamma) = p_{\text{éq}}(\Theta\Gamma) \quad (12.17)$$

comme c'est le cas par exemple pour la distribution canonique à la température inverse  $\beta$ :

$$p_{\text{éq}}(\Gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\Gamma)} \quad (12.18)$$

La symétrie sous renversement du temps des états stationnaires d'équilibre a pour conséquent le *principe de bilan détaillé* selon lequel les trajectoires et leur image sous le renversement du temps sont équiprobables à l'équilibre thermodynamique.

**Remarque:** Si un système de charges électriques est plongé dans un champ magnétique extérieur  $\mathbf{B}$ , la symétrie sous renversement du temps s'étend en inversant aussi le signe du champ magnétique extérieur. En effet, les charges électriques dans les bobines externes créant le champ magnétique changent de direction sous l'effet du renversement du temps ce qui inverse le signe de  $\mathbf{B} \rightarrow -\mathbf{B}$ .

## 12.3 Relaxation vers l'équilibre dans un système isolé

### 12.3.1 La propriété de mélange dynamique

Si le raisonnement ci-dessus permet de comprendre que la microréversibilité est compatible avec l'existence de processus qui présentent une asymétrie sous le renversement du temps, il

est nécessaire d'analyser la dynamique propre à chaque système pour déterminer les conditions sous lesquelles la relaxation vers l'équilibre est possible.

Cette relaxation ne peut pas être conçue dans le sens d'une convergence forte

$$p(\Gamma, t) \rightarrow_{t \rightarrow \infty} p_{\text{éq}}(\Gamma) \quad (12.19)$$

en chacun des points de l'espace des phases à cause du théorème de Liouville selon lequel  $dp/dt = 0$  le long des trajectoires. La relaxation est néanmoins concevable comme une convergence faible pour les valeurs moyennes des observables:

$$\langle A \rangle_t = \int p(\Gamma, t) A(\Gamma) d\Gamma \rightarrow_{t \rightarrow \infty} \langle A \rangle_{\text{éq}} = \int p_{\text{éq}}(\Gamma) A(\Gamma) d\Gamma \quad (12.20)$$

Il s'agit en fait de la **propriété de mélange dynamique** définie par Gibbs en 1902 avec l'image d'une goutte d'encre qui est mélangée dans l'eau par un écoulement purement hydrodynamique. Si un tel écoulement se déroule dans l'espace physique tridimensionnel, il peut aussi être envisagé dans l'espace des phases de dimension  $6N$  d'un système de  $N$  particules. Cette idée a été établie sur des bases rigoureuses dans la théorie ergodique qui s'est développée dans les années 1920-1930 et par la suite. La dynamique d'un système mélangeant est telle qu'un volume dans une couche d'énergie  $H(\Gamma) = E$  de l'espace des phases évolue dans le temps en formant de longs filaments qui remplissent de manière quasi uniforme cette couche d'énergie, tout en conservant le volume en vertu du théorème de Liouville.

La propriété de mélange dynamique permet de comprendre comment l'entropie d'un système isolé peut tendre vers sa valeur d'équilibre. En effet, parmi les observables, on trouve les fonctions indicatrices de cellules disjointes  $\{C_i\}$  définies dans l'espace des phases et le couvrant tout entier. La probabilité de trouver le système dans une de ces cellules est égale à la valeur moyenne de sa fonction indicatrice. Or celle-ci évolue dans le temps vers sa valeur d'équilibre si le système est mélangeant:

$$P_i(t) = \int_{C_i} p(\Gamma, t) d\Gamma \rightarrow_{t \rightarrow \infty} P_{i,\text{éq}} = \int_{C_i} p_{\text{éq}}(\Gamma) d\Gamma \quad (12.21)$$

Par conséquent, l'entropie du système définie en partitionnant l'espace des phases en cellules disjointes converge vers sa valeur d'équilibre si le système est mélangeant:

$$S(t) = -k_B \sum_i P_i(t) \ln P_i(t) \rightarrow_{t \rightarrow \infty} S_{\text{éq}} = -k_B \sum_i P_{i,\text{éq}} \ln P_{i,\text{éq}} \quad (12.22)$$

Ce résultat fut établi par Gibbs en 1902. Comme une dynamique mélangeante a tendance à étaler la distribution de probabilité sur toute une couche d'énergie de l'espace des phases à mesure que le temps s'écoule, l'entropie tend à augmenter ce qui s'interprète comme un accroissement du désordre dans l'espace des phases.

### 12.3.2 Dynamiques chaotiques

L'irréversibilité dans le sens de la relaxation (12.22) est ainsi comprise par la disparition des corrélations statistiques depuis les grandes échelles vers les petites échelles dans l'espace des phases. En conséquence, les corrélations statistiques disparaissent entre les événements temporellement séparés, ce qui est le propre de la propriété de mélange dynamique. Cette perte de corrélation est compatible avec une évolution microscopique hamiltonienne et réversible. Les travaux récents ont montré qu'une sensibilité aux conditions initiales, ou chaos dynamique, est un mécanisme pour un mélange des trajectoires dans l'espace des phases, entraînant une perte rapide des corrélations statistiques. Les propriétés irréversibles peuvent ainsi se comprendre en détail dans les systèmes chaotiques.

Un exemple d'un système mélangeant est donné par la transformation du boulanger qui pétrit sa pâte à pain. Pour décrire la possibilité du transport de particules sur de grandes distances comme c'est le cas dans le processus de diffusion, le modèle du multiboulanger peut être conçu dans lequel une particule se déplace sur une chaîne de carrés. La particule saute d'un point à l'autre sur la chaîne selon une dynamique déterministe qui consiste à étirer par un facteur deux le carré où se trouve la particule, à le couper en deux et à replacer les deux moitiés sur les carrés premiers voisins (voir fig. 12.5a).

*L'application du multiboulanger s'écrit*

$$\phi(x, y, l) = \begin{cases} \left(2x, \frac{y}{2}, l-1\right) & 0 \leq x \leq \frac{1}{2} \\ \left(2x-1, \frac{y+1}{2}, l+1\right) & \frac{1}{2} < x \leq 1 \end{cases} \quad (12.23)$$

avec  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$  et  $l \in \mathbb{Z}$  [1]. Son espace des phases se compose donc d'une infinité de carrés comme le montre la fig. 12.5a. Elle est réversible et préserve les aires des carrés. La distribution de probabilité invariante est uniforme dans chaque carré. Sa dynamique est chaotique car elle est caractérisée par un exposant de Lyapounov positif:  $\lambda = \ln 2$ . Cette application est une simplification de la dynamique d'une particule dans un gaz de Lorentz où chaque particule effectue des collisions élastiques sur des obstacles formant un réseau. Ces obstacles peuvent être des disques durs comme sur la fig. 12.5b ou des trous de potentiels comme sur la fig. 12.5c. Il s'agit de modèles proposés par Lorentz en 1905 pour comprendre le mouvement classique des électrons dans le réseau des ions constituant un solide cristallin. Les électrons étant près de deux mille fois plus légers que les ions, ces derniers peuvent être considérés comme quasiment immobiles. Dans le modèle à disques durs de la fig. 12.5b, la particule est en mouvement rectiligne uniforme entre chaque collision élastique sur un disque.

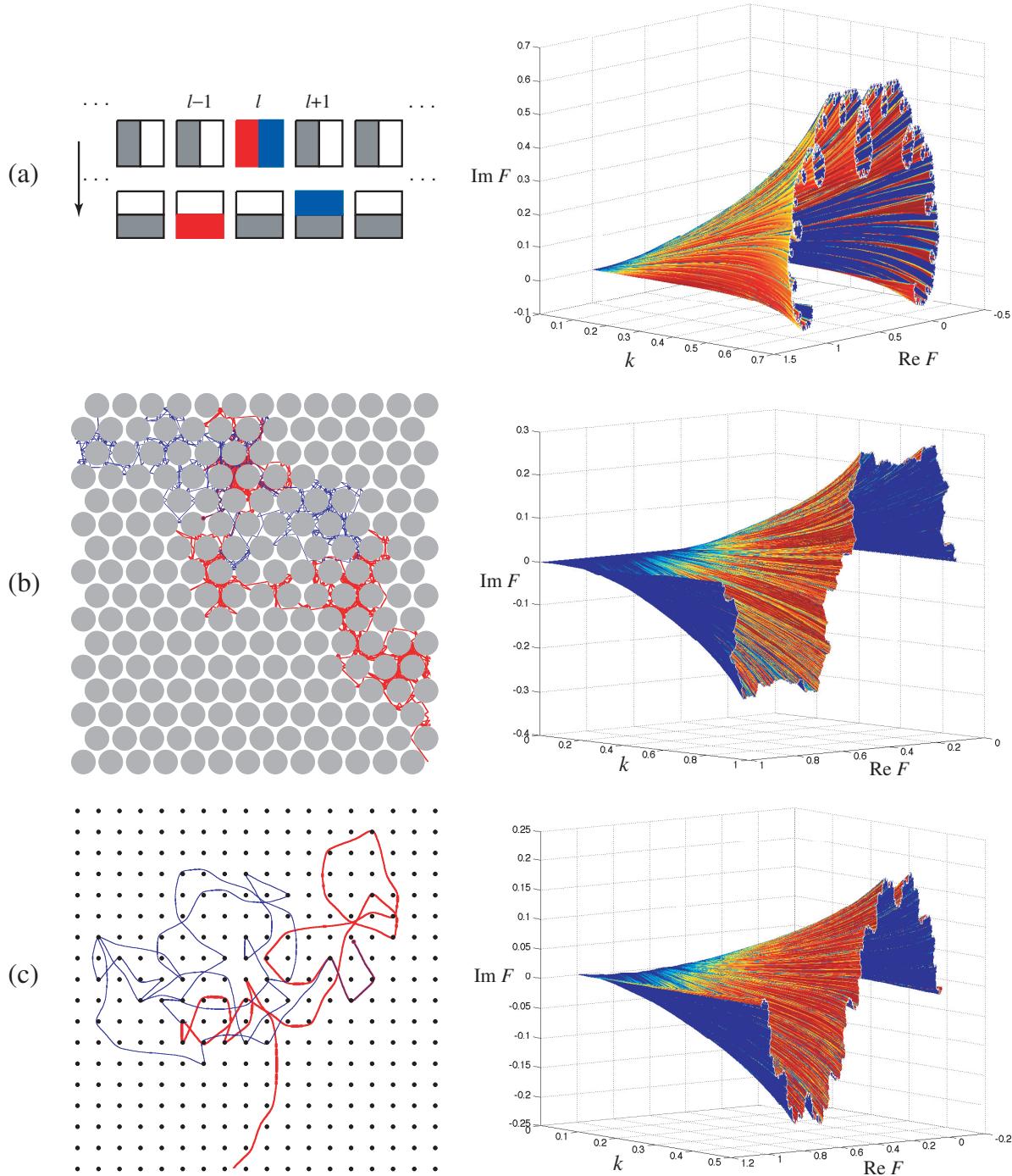


Figure 12.5: Plusieurs modèles de diffusion déterministe avec la fonction cumulative  $(\text{Re } F_k, \text{Im } F_k)$  de leurs modes diffusifs en fonction du nombre d'onde  $k$ : (a) L'application  $\phi$  du multiboulanger; (b) Le gaz de Lorentz où une particule effectue des collisions élastiques sur des disques durs formant un réseau triangulaire; (c) Le gaz de Lorentz où une particule se déplace dans un réseau carré de potentiels de Yukawa:  $U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^2} \exp(-\alpha \|\mathbf{r} - \mathbf{l}\|)/\|\mathbf{r} - \mathbf{l}\|$ . Tiré des références [1, 2].

## 12.3. RELAXATION VERS L'ÉQUILIBRE DANS UN SYSTÈME ISOLÉ

281

Lors d'une telle collision, la direction perpendiculaire au point d'impact sur le bord du disque fait un angle égal avec la direction incidente et la direction de sortie, comme dans une réflexion spéculaire. L'énergie cinétique de la particule est conservée tout le long de la trajectoire. L'espace des phases du mouvement à énergie fixée est de dimension trois qui reprend les deux dimensions spatiales et l'angle de vitesse. La trajectoire est univoquement déterminée par la position et la vitesse de la particule à chacune de ses collisions avec les disques. La position d'une collision est localisée par l'angle  $\theta \in [0, 2\pi[$  que fait le point d'impact sur le bord du disque. La vitesse à la collision peut être déterminée par l'angle  $\varphi \in [-\pi/2, +\pi/2]$  de la vitesse de sortie avec la direction perpendiculaire au bord du disque au point d'impact. De plus, il est nécessaire de connaître l'indice  $\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^2$  sur le réseau du disque où la collision se produit. La dynamique des collisions élastiques successives est alors déterminée par une certaine application

$$(\theta_{n+1}, \varphi_{n+1}, \mathbf{l}_{n+1}) = \Phi(\theta_n, \varphi_n, \mathbf{l}_n) \quad (12.24)$$

qui préserve les aires des rectangles  $(\theta, \varphi, \mathbf{l}) \in [0, 2\pi[\otimes[-\pi/2, +\pi/2]\otimes\mathbb{Z}^2$  [1]. Comme les collisions élastiques sont défocalisantes, la dynamique classique de ces modèles est chaotique, ce qui engendre un mouvement diffusif de marche aléatoire pour la particule dans le réseau. Ces modèles ont été étudiés en détail et ils sont connus pour présenter une dynamique mélangeante. Le modèle du multiboulanger (12.23) offre une simplification de l'application (12.24) et il permet d'illustrer aisément les principales propriétés d'une dynamique déterministe sous-jacente à un processus irréversible.

La densité de probabilité de trouver une particule en  $(x, y, l)$  évolue dans le temps selon

$$p_{t+1}(x, y, l) = p_t [\phi^{-1}(x, y, l)] \quad (12.25)$$

en fonction du temps discret  $t \in \mathbb{Z}$ . Cette transformation de la densité de probabilité définit l'opérateur de Frobenius-Perron selon

$$p_{t+1}(x, y, l) = \hat{P} p_t(x, y, l) \quad (12.26)$$

Pour un système à temps continu, l'opérateur de Frobenius-Perron serait défini en intégrant l'équation de Liouville  $\partial_t p = \hat{L}p$  sur un intervalle de temps  $t$ :  $\hat{P}^t = e^{\hat{L}t}$ .

Pour le modèle du multiboulanger, on peut construire explicitement les modes diffusifs qui gouvernent la relaxation vers l'équilibre thermodynamique. La probabilité  $P_t(l)$  que la particule se trouve au temps  $t$  dans le carré No.  $l$  est donnée en intégrant la densité de probabilité sur ce carré:

$$P_t(l) = \int_0^1 dx \int_0^1 dy p_t(x, y, l) \quad (12.27)$$

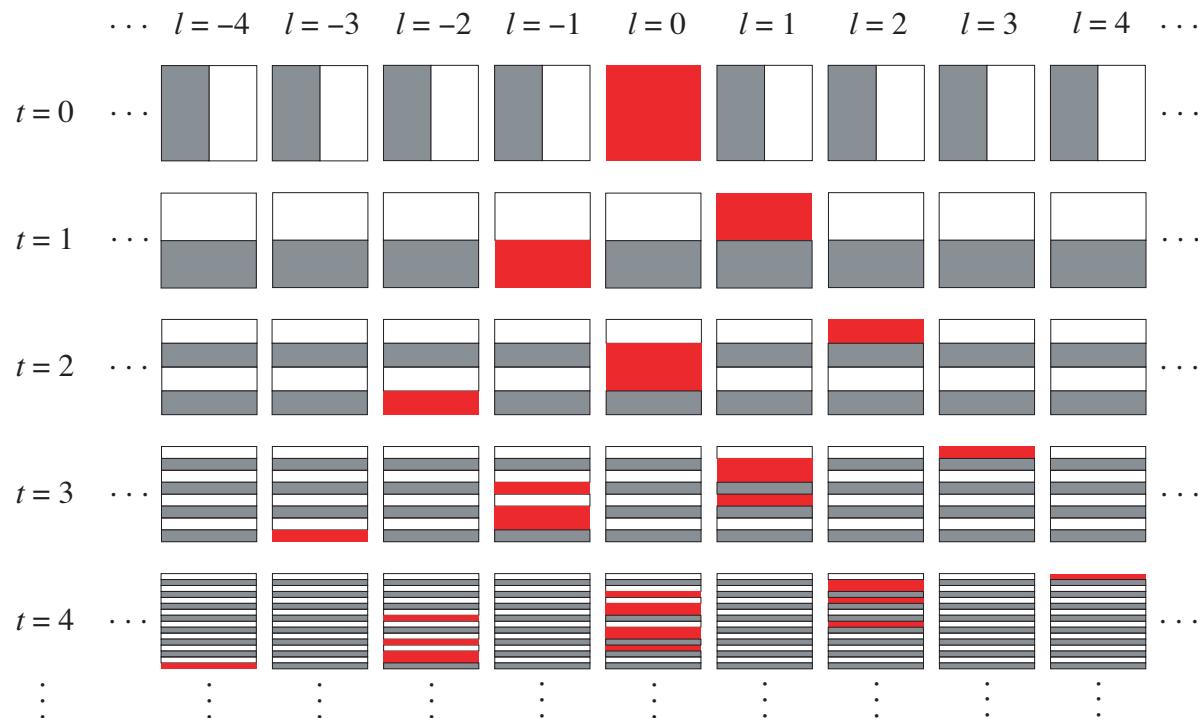


Figure 12.6: Action de l'application du multiboulanger (12.23) sur une portion de son espace des phases en partant d'une densité de probabilité concentrée sur le carré  $l = 0$ .

## 12.3. RELAXATION VERS L'ÉQUILIBRE DANS UN SYSTÈME ISOLÉ

283

Aux temps longs et positifs, la densité (12.25) est étirée dans chaque carré en une densité formée d'une collection de filaments horizontaux qui ont une densité quasi uniforme dans la direction  $x$  (voir fig. 12.6). A chaque itération, la probabilité d'occuper le carré  $l$  est alors divisée en deux et se retrouve d'après l'application du multiboulanger (12.23) moitié-moitié sur les deux carrés  $l \pm 1$ :

$$P_{t+1}(l) = \frac{1}{2} P_t(l+1) + \frac{1}{2} P_t(l-1) \quad (12.28)$$

comme dans une marche aléatoire. On peut résoudre cette équation linéaire si l'on suppose que

$$P_t(l) \sim e^{s_k t} e^{ikl} \quad (12.29)$$

On obtient alors la relation de dispersion

$$s_k = \ln \cos k = -\frac{k^2}{2} - \frac{k^4}{12} + \dots \quad \text{avec} \quad k \in ]-\pi, +\pi[ \quad (12.30)$$

donnant le taux de relaxation  $-s_k$  des modes de nombre d'onde  $k$ . Ces modes sont à caractère diffusif car le taux de relaxation s'annule comme le carré de l'inverse de leur longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/k$ . Une relation de dispersion de la forme  $s_k = -Dk^2 + O(k^4)$  permet d'identifier le coefficient de diffusion

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle (l_t - l_0)^2 \rangle = \frac{1}{2} \quad (12.31)$$

Ce résultat est en accord avec le fait que la particule a des probabilités égales à 50% de sauter à gauche et à droite de sorte que son mouvement est celui d'une marche aléatoire caractérisée par le coefficient de diffusion (12.31). Dans ce système, une itération de l'application (12.23) suffit à faire perdre à la particule la mémoire du saut qu'elle a effectué précédemment parce que la direction du saut est déterminée par la moitié sur laquelle se trouve la particule sans plus de détail sur sa position dans la direction  $x$ . La solution générale de l'éq. (12.28) se reconstruit alors par superposition linéaire de ses solutions particulières:

$$P_t(l) = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dk}{2\pi} c_k e^{s_k t} e^{ikl} \quad (12.32)$$

en termes de coefficients  $c_k$  fixés par les conditions initiales  $\{P_0(l)\}_{l=-\infty}^{+\infty}$  d'après

$$c_k = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} P_0(l) e^{-ikl} \quad (12.33)$$

En plus des modes diffusifs, il existe des modes cinétiques de relaxation de la densité de probabilité à l'intérieur des carrés constituant l'espace des phases du multiboulanger [1]. Il

est remarquable que tous ces modes peuvent se construire comme le seraient les états propres généralisés de l'opérateur liouvillien d'un système à temps continu:

$$\hat{L} \psi_k^{(n)} = s_k^{(n)} \psi_k^{(n)} \quad (12.34)$$

où  $s_k^{(n)}$  est la valeur propre correspondant à l'état propre  $\psi_k^{(n)}$ . La solution de l'équation de Liouville peut alors s'écrire sous la forme:

$$p_t(x, y, l) = \sum_n \int \frac{dk}{2\pi} c_k^{(n)} e^{s_k^{(n)} t} e^{ikl} \psi_k^{(n)}(x, y) \quad (12.35)$$

Pour un opérateur du type de celui de Frobenius-Perron ou de Liouville, les états propres généralisés ne sont pas donnés par des fonctions comme c'est le cas dans les problèmes aux valeurs propres rencontrés par ailleurs en mécanique quantique, mais par des distributions de Schwartz qu'il est nécessaire d'intégrer dans l'espace des phases une fois ou plusieurs fois pour les représenter comme des fonctions [1].

Les valeurs propres généralisées des modes diffusifs et cinétiques du multiboulanger sont données par

$$s_k^{(n)} = \ln \cos k - n \ln 2 \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \text{et} \quad k \in ]-\pi, +\pi[ \quad (12.36)$$

Pour  $n = 0$ , on retrouve les modes diffusifs décrits par les distributions  $\psi_k^{(0)}(x, y)$ . Comme l'application du multiboulanger étire les distributions dans la direction instable  $x$ , on doit s'attendre à des distributions uniformes dans cette direction, mais singulière dans la direction stable  $y$ . Pour représenter une telle distribution singulière, il est nécessaire de l'intégrer dans la direction  $y$  pour obtenir une fonction, appelée fonction cumulative

$$F_k(y) = \int_0^y dy' \psi_k^{(0)}(x, y') \quad (12.37)$$

qui est donc constante selon  $x$ . Comme ces fonctions décrivent des modes de Fourier, elles sont complexes et se répètent de façon quasipériodique multipliées par le facteur  $\exp(ikl)$  dans les carrés  $l$  successifs. Ces fonctions sont représentées sur la fig. 12.5 dans le plan complexe de leur parties réelle et imaginaire et ceci en fonction du nombre d'onde  $k$  pour l'application du multiboulanger (12.23), ainsi que pour deux versions du gaz de Lorentz [1]. Dans le plan complexe ( $\text{Re } F_k, \text{Im } F_k$ ), ces fonctions engendrent des courbes fractales de dimension de Hausdorff donnée par

$$\dim_H[F_k] = 1 + \frac{D}{\lambda} k^2 + O(k^4) \quad (12.38)$$

## 12.3. RELAXATION VERS L'ÉQUILIBRE DANS UN SYSTÈME ISOLÉ

285

où  $D$  est le coefficient de diffusion et  $\lambda$  l'exposant de Lyapounov [2]. Le caractère fractal des modes diffusifs trouve son origine dans la dynamique chaotique sous-jacente. Ces fonctions décrivent une relaxation vers les temps positifs et elles sont donc associées à une direction temporelle privilégiée. Les fonctions correspondant à l'autre direction temporelle sont obtenue par la transformation de renversement du temps du multiboulanger

$$\Theta(x, y, l) = (1 - y, 1 - x, l) \quad (12.39)$$

qui permute les directions instable  $x$  et stable  $y$ . En fait, une décomposition (12.35) en modes à décroissance exponentielle n'est valable que pour les temps positifs  $t > 0$  et ne peut être utilisée que pour étudier la limite  $t \rightarrow +\infty$ . Pour les temps négatifs et l'autre limite  $t \rightarrow -\infty$ , il est nécessaire d'utiliser un autre jeu de valeurs propres généralisées obtenues par le renversement du temps qui change le signe de ces valeurs propres:  $s_k \rightarrow -s_k$ . Les états propres correspondants sont alors uniformes dans la direction  $y$  et singuliers dans la direction  $x$  et ils sont donc physiquement distincts de ceux utilisés dans la limite  $t \rightarrow +\infty$ . La séparation de l'évolution temporelle liouvillienne en deux semigroupes, l'un pour les temps positifs et l'autre pour les temps négatifs, est en relation directe avec la brisure de la symétrie sous renversement du temps pour les états propres correspondants. En effet, ceux-ci décrivent le comportement asymptotique de la distribution de probabilité soit aux temps longs positifs  $t \rightarrow +\infty$  avec étirement dans la direction  $x$ , soit aux temps longs négatifs  $t \rightarrow -\infty$  avec étirement dans l'autre direction  $y$ .

Une brisure de la symétrie sous renversement du temps se manifeste donc hors d'équilibre au niveau de la description statistique de l'évolution temporelle liouvillienne. Dans un système mélangeant comme le multiboulanger, les modes diffusifs ainsi construits dans l'espace de phase permettent de comprendre la relaxation vers l'état d'équilibre thermodynamique, ainsi que la croissance de l'entropie (12.22) vers sa valeur d'équilibre sur la base de la dynamique microscopique [1, 3]. De façon générale, la propriété de mélange dynamique assure que les fonctions de corrélations temporelles s'annulent aux temps longs

$$\langle [A(t) - \langle A \rangle] [B(0) - \langle B \rangle] \rangle \rightarrow_{t \rightarrow \infty} 0 \quad (12.40)$$

ce qui est fondamental pour que les propriétés irréversibles de transport soient bien définies.

La propriété de mélange dynamique peut aussi se concevoir dans les systèmes quantiques. Cependant, si le système contient un nombre fini de particules isolées dans un récipient borné, le spectre d'énergie est discret par l'effet de la quantification. En conséquence, toute évolution temporelle d'un tel système présente des oscillations quasipériodiques qui perdurent indéfiniment,

même si elles sont de faible amplitude vis-à-vis d'une décroissance aux premiers instants de l'évolution. Pour qu'un système quantique ait la propriété de mélange dynamique, il faut donc qu'il soit d'extension infinie  $V \rightarrow \infty$  et qu'il contienne un nombre infini de particules  $N \rightarrow \infty$  à une certaine densité finie  $n = N/V$ . Sous ces conditions, le spectre d'énergie devient continu de même que le spectre des fréquences de Bohr  $\omega = (E_m - E_n)/\hbar$  de l'opérateur liouvillien quantique, ce qui permet l'existence de décroissances exponentielles dans les systèmes quantiques infinis. Les propriétés irréversibles de transport peuvent donc être définies dans cette classe de systèmes quantiques [4].

## 12.4 Diffusion

La diffusion est le plus simple des processus irréversibles de transport. Il se produit dans les mélanges de particules quand les particules d'une espèce diffusent parmi les particules des autres espèces. Dans une solution suffisamment diluée, la concentration du soluté peut être si petite par rapport à celle du solvant que les particules du soluté se rencontrent très rarement. Cependant, elles effectuent des collisions très fréquentes avec les molécules du solvant de sorte qu'elles suivent un mouvement de marche aléatoire. Les particules du soluté peuvent ainsi être considérées comme indépendantes les unes des autres. C'est le cas dans le gaz de Lorentz où une particule très légère comme un électron effectue des collisions élastiques avec un réseau d'obstacles représentant les ions d'un solide cristallin. C'est aussi le cas pour le mouvement brownien de particules colloïdales en suspension dans l'eau. Ces particules ont un diamètre de l'ordre du micromètre et peuvent être observées sous un microscope optique qui grossit mille fois. On y observe leur agitation incessante et leur déplacement selon une marche aléatoire qui constitue un exemple simple de processus stochastique. Le mouvement brownien a permis à Einstein et Perrin d'établir définitivement la validité de l'hypothèse atomique par leurs travaux théoriques et expérimentaux entre 1905 et 1908 [5, 6].

### 12.4.1 Diffusion macroscopique et loi de Fick

Au niveau macroscopique, la diffusion d'un soluté dans un solvant est décrit en partant de la loi de conservation locale des particules du soluté. Si  $n(\mathbf{r}, t)$  est la densité du soluté au point  $\mathbf{r}$  à l'instant  $t$  et  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  est la densité de courant correspondante, nous avons l'équation de continuité

$$\partial_t n + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (12.41)$$

La diffusion se produit déjà dans un milieu au repos sans écoulement hydrodynamique. Le courant se dirige depuis les régions à forte concentration vers celles où la concentration est plus

basse en obéissant à la *loi de Fick*

$$\mathbf{j} = -D \nabla n \quad (12.42)$$

où  $D$  est le *coefficient de diffusion*. En subsituant dans l'équation de continuité et en supposant que le coefficient de diffusion est uniforme et indépendant de la densité elle-même comme c'est le cas dans une solution diluée où la concentration du solvant est uniforme, on obtient l'*équation de diffusion*:

$$\partial_t n = D \nabla^2 n \quad (12.43)$$

Cette équation aux dérivées partielles est linéaire et elle se résoud dans un milieu infini en considérant des solutions particulières sous la forme de modes de Fourier:

$$n(\mathbf{r}, t) \sim e^{s_{\mathbf{k}} t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (12.44)$$

Si la diffusion se produit dans un domaine fini avec des conditions aux bords spécifiques, il serait nécessaire de considérer d'autres modes adaptés à la géométrie du domaine et à ces conditions. En remplaçant les solutions particulières (12.44) dans l'équation (12.43), on trouve la relation de dispersion caractéristique de la diffusion:

$$s_{\mathbf{k}} = -D \mathbf{k}^2 \quad (12.45)$$

Le taux de décroissance exponentielle du mode de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et d'autant plus lent que sa longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/\|\mathbf{k}\|$  est grande:  $-s_{\mathbf{k}} = D(2\pi/\lambda)^2$ . Ce taux s'annule dans la limite des grandes longueurs d'onde, ce qui est en accord avec la conservation du nombre total de particules du soluté. La solution générale de l'équation (12.43) peut alors s'écrire comme une superposition linéaire des solutions particulières (12.44):

$$n(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} c_{\mathbf{k}} e^{s_{\mathbf{k}} t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (12.46)$$

avec des coefficients déterminés par la transformée de Fourier de la densité initiale d'après

$$c_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} n(\mathbf{r}', 0) \quad (12.47)$$

On trouve finalement que

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) n(\mathbf{r}', 0) \quad (12.48)$$

avec

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{(4\pi D t)^{d/2}} \exp \left[ -\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{4Dt} \right] \quad (12.49)$$

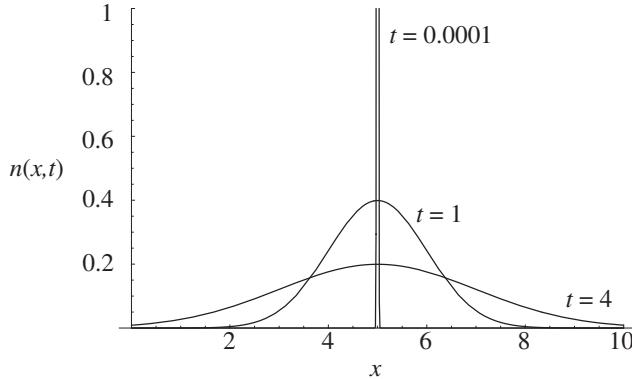


Figure 12.7: Représentation de la solution (12.49) de l'équation de diffusion pour un système unidimensionnel à mesure que le temps s'écoule à partir de l'instant initial quand la densité est un delta de Dirac centré sur l'endroit où les particules de soluté ont été initialement introduites dans le milieu.

Cette fonction est représentée en une dimension  $d = 1$  sur la fig. 12.7 à plusieurs instants successifs. À l'instant initial, la limite de cette fonction est un delta de Dirac:  $\lim_{t \rightarrow 0} K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . L'élargissement de la fonction au cours du temps est caractéristique de la diffusion des particules de soluté dans le solvant.

Pour interpréter cette expression, supposons qu'il n'existe qu'une seule particule de soluté dans la solution. Dans ce cas, la densité  $n(\mathbf{r}, t)$  représente la densité de probabilité que la particule se trouve à la position  $\mathbf{r}$  au temps  $t$ . Si la particule est initialement à la position  $\mathbf{r}_0$ , la densité initiale est représentée par un delta de Dirac,  $n(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ , dans l'éq. (12.48). Par conséquent, la solution  $n(\mathbf{r}, t)$  de l'équation de diffusion est donnée par la fonction (12.49) avec  $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_0$ . Cette fonction est donc la densité de probabilité conditionnelle que la particule se soit déplacée depuis sa position initiale  $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}'$  jusqu'au point  $\mathbf{r}_t = \mathbf{r}$  durant l'intervalle de temps  $t$ . Il s'agit d'une distribution de probabilité gaussienne de moyenne nulle et de variances égales à

$$\langle (x_t - x_0)^2 \rangle = 2Dt \quad \langle (y_t - y_0)^2 \rangle = 2Dt \quad \langle (z_t - z_0)^2 \rangle = 2Dt \quad (12.50)$$

dans chacune des directions spatiales. On observe que la particule se déplace comme la racine carrée  $\sqrt{t}$  du temps écoulé  $t$  parce que son mouvement est sans cesse interrompu par des collisions avec les molécules du solvant. Sinon elle se déplacerait en mouvement rectiligne uniforme, encore appelé mouvement balistique, comme  $\langle (x_t - x_0)^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle t^2$ . Si on pouvait observer la position de la particule, le coefficient de diffusion se mesurerait en effectuant la

statistique de ses déplacements d'après

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle (x_t - x_0)^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_0)^2 \rangle \quad (12.51)$$

en dimension  $d = 3$ .

### 12.4.2 Mouvement brownien

Ce phénomène a été observé et décrit pour la première fois par le botaniste Robert Brown en 1827 avec un microscope optique. Il observa l'agitation incessante de fines particules organiques ou inorganiques se déplaçant ainsi dans de l'eau [7]. Le mouvement brownien s'observe sous un grossissement de mille fois, en particulier, dans une goutte de lait où des particules de graisse d'un diamètre de 0,5 à 3  $\mu\text{m}$  sont en suspension dans de l'eau. La figure 12.8 montre un mouvement brownien d'une particule micrométrique observés vers 1908 par Jean Perrin [6]. La question de l'origine de ce phénomène est restée sans réponse jusqu'au début du XXe siècle quand les travaux d'Einstein et de Smoluchowski ont apporté une explication claire en termes de la théorie cinétique de la chaleur. Selon ce qui n'était à l'époque qu'une théorie, la matière est composée d'atomes qui sont en mouvement d'agitation thermique. Cette hypothèse atomique était contestée encore au début du XXe siècle par des scientifiques tenant de la conception macroscopique d'une matière apparemment continue et qui rejetaient l'hypothèse atomique comme superflue parmi les hypothèses utiles.

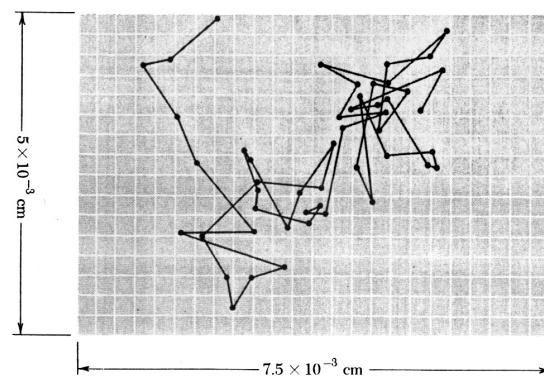


Figure 12.8: Mouvement brownien d'un grain de mastic dans une solution aqueuse observé par Jean Perrin et ses collaborateurs de 30 s en 30 s par microscopie optique vers 1908 [6].

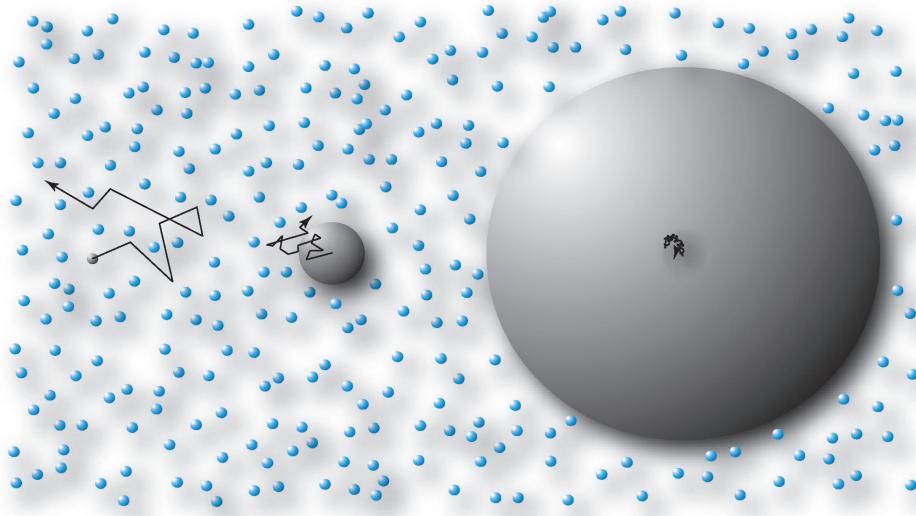


Figure 12.9: Illustration de l'universalité des fluctuations thermiques pour des particules de différentes tailles en suspension dans un solvant depuis les molécules elles-mêmes jusqu'à une bille d'un diamètre de l'ordre du centimètre en passant par les particules colloïdales d'un diamètre de l'ordre du micromètre.

La théorie cinétique de la chaleur suppose que les atomes et les molécules qui composent la matière sont en agitation thermique à cause de leur énergie cinétique qui est d'autant plus grande que la température est élevée. Comme ces molécules ont une taille finie et interagissent les unes avec les autres, elles rentrent en collisions et leur mouvement est hautement aléatoire. Aucune particule en suspension dans un fluide qu'elle soit d'une taille moléculaire ou centimétrique n'échappe à cette agitation. Les fluctuations thermiques sont donc universelles dans la matière à une température différente du zéro absolu. Une particule colloïdale d'un diamètre micrométrique a une taille intermédiaire entre les molécules pour lesquelles l'agitation thermique est intense et les particules centimétriques qui sont si grosses que leurs fluctuations sont négligeables sans être absentes (voir fig. 12.9).

Dans la situation schématiquement représentée sur la fig. 12.10a d'une suspension aqueuse de particules colloïdales dans le champ de gravité d'accélération verticale  $g$ , ces particules descendent sous l'effet de la force de gravité  $\mathbf{F}_g$ . Tant qu'elles sont éloignées du fond du récipient et si les fluctuations restent négligeables, leur vitesse de descente est reliée à la force de gravité par l'équation de Newton:

$$m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\zeta \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{F}_g \quad \text{avec} \quad \mathbf{F}_g = -mg \mathbf{u}_z \quad (12.52)$$

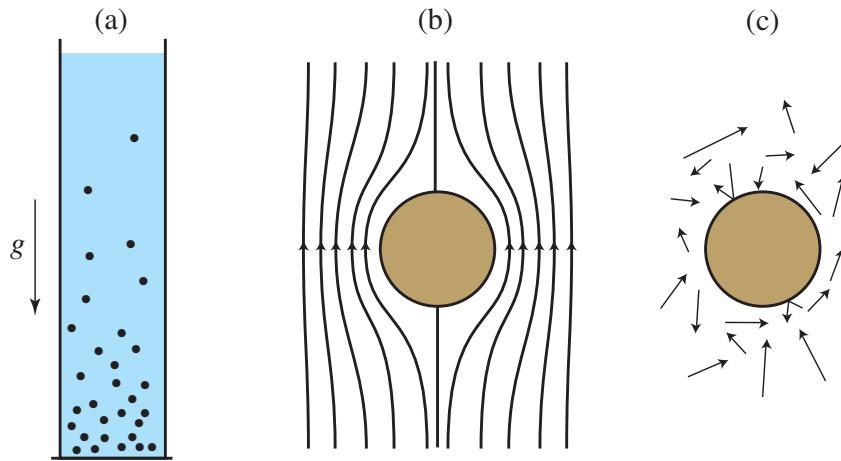


Figure 12.10: (a) Schéma montrant des particules colloïdales en suspension dans une solution aqueuse contenue dans un récipient en présence du champ de gravité terrestre d'accélération  $g$ . (b) Ecoulement hydrodynamique laminaire autour d'une particule sphérique descendant à vitesse constante sous l'effet de la gravité. (c) Représentation schématique de cet écoulement au niveau microscopique où les molécules d'eau effectuent des collisions avec la particule.

où  $m$  est la masse d'une particule colloïdale et  $\zeta$  le coefficient du frottement dû à la viscosité du fluide environnant. Pour une particule sphérique de rayon  $a$  se déplaçant en régime laminaire dans un fluide de viscosité de cisaillement  $\eta$  (voir fig. 12.10b), les travaux de Stokes en hydrodynamique avaient montré que la force de frottement est proportionnelle à la vitesse de la particule au travers du coefficient de frottement

$$\zeta = 6 \pi a \eta \quad (12.53)$$

Après une période transitoire sur un temps de l'ordre de  $t_{\text{trans}} = m/\zeta$ , la particule sphérique descend à la vitesse moyenne constante

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{\zeta} \mathbf{F}_g = -\frac{mg}{\zeta} \mathbf{u}_z \quad (12.54)$$

Arrivé au fond du récipient la particule rebondit sur la paroi. Sa vitesse est alors suffisamment petite pour que les effets de l'agitation thermique se manifestent pleinement. Sa hauteur subit les fluctuations thermiques et adopte une distribution de probabilité d'équilibre donnée par la distribution de Boltzmann à la température  $T$  dans le potentiel de la gravité

$$n_{\text{eq}}(z) \sim \exp \left[ -\frac{U_g(z)}{k_B T} \right] \quad \text{avec} \quad U_g(z) = mgz \quad (12.55)$$

Or la valeur de la constante de Boltzmann n'était pas connue à la fin du XIXe siècle et on cherchait à la déterminer dans différents phénomènes. La loi des gaz parfaits s'énonçait alors pour des quantités de matière exprimées en moles selon

$$PV = \mathcal{N}RT \quad \text{avec la constante des gaz parfaits} \quad R = 8,314510 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (12.56)$$

où  $\mathcal{N}$  est le nombre de moles dans le volume  $V$ . Le nombre d'Avogadro était sensé relier cette constante à celle de Boltzmann d'après

$$R = N_A k_B \quad (12.57)$$

L'observation directe de la distribution de probabilité (12.55) par comptage des particules colloïdales à différentes hauteurs offre donc un moyen de mesurer le nombre d'Avogadro, ce qui permit à Jean Perrin d'en obtenir une mesure indépendante [6].

Pour tenir compte de la force de gravité dans l'équation de diffusion (12.43), il est nécessaire de la modifier en lui ajoutant un terme de dérive. La densité de courant s'écrit alors

$$\mathbf{j} = -D \nabla n + \mathbf{V} n \quad (12.58)$$

avec la vitesse de dérive  $\mathbf{V} = \mathbf{F}_g/\zeta = -(mg/\zeta)\mathbf{u}_z$  et l'équation de diffusion devient

$$\partial_t n + \mathbf{V} \cdot \nabla n = D \nabla^2 n \quad (12.59)$$

Or, la densité de courant s'annule à l'équilibre thermodynamique pour la densité (12.55) qui est alors une solution stationnaire de l'équation (12.59). On en déduit la *relation d'Einstein* entre le coefficient de diffusion et le coefficient de frottement:

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (12.60)$$

puisque  $\mathbf{F}_g = -\nabla U_g$  pour le potentiel  $U_g = mgz$ . Cette relation offre une autre manière de mesurer le nombre d'Avogadro en la combinant avec les éqs. (12.53) et (12.57)

$$N_A = \frac{RT}{6\pi a \eta D} \quad (12.61)$$

où le coefficient de diffusion est celui qui est directement mesuré avec (12.51) en observant les trajectoires aléatoires d'une particule brownienne comme sur la fig. 12.8. Cette méthode proposée par Einstein permet de confirmer la valeur du nombre d'Avogadro. La concordance des valeurs du nombre d'Avogadro mesurées dans différents phénomènes – en particulier, dans le mouvement brownien où l'agitation thermique particule colloïdale rend l'hypothèse atomique

particulièrement évidente – réussit à convaincre la communauté scientifique dans son ensemble de la réalité des atomes vers 1908 [6].

Ces résultats ouvriront la voie à l'étude de nombreux processus stochastiques dus aux fluctuations thermiques et moléculaires. Des fluctuations thermiques portant le nom de bruit de Johnson-Nyquist sont aussi observées dans les circuits électriques dans les années vingt. La théorie des processus stochastiques se développe sur la base de la théorie des probabilités dans les années trente et elle est appliquée à la description de toute sorte de phénomènes sur les échelles plus grandes que la taille des atomes, c'est-à-dire à partir du nanomètre. De ce point de vue, tous ces travaux marquent le début des nanosciences vers les développements les plus récents concernant les macromolécules, les moteurs moléculaires ou les circuits électroniques nanométriques.

### 12.4.3 Processus de diffusion par sauts

Les techniques actuelles de microscopie par effet tunnel électronique permettent d'observer des atomes ou des molécules adsorbés sur une surface cristalline et de suivre leurs déplacements au cours du temps. Sur la surface, ces particules occupent des sites privilégiés où leur liaison à la surface est plus forte qu'ailleurs. A cause des fluctuations thermiques, ces particules sautent entre les sites voisins en un mouvement de marche aléatoire.

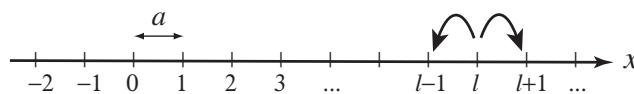


Figure 12.11: Marche aléatoire unidimensionnelle par sauts entre des sites discrets.

Pour simplifier, considérons un mouvement unidimensionnel. On suppose que la particule peut occuper des sites localisés autour des positions  $x = al$  avec  $l \in \mathbb{Z}$  et  $a$  la distance entre les sites premiers voisins (voir fig. 12.11). Le processus est déterminé par la connaissance du taux de transition  $w$  entre deux sites voisins. On supposera que la probabilité est égale que le saut se fasse à gauche ou à droite. La probabilité  $P(l, t)$  que la particule se trouve sur le site No.  $l$  au temps  $t$  évolue dans le temps en obéissant à l'équation maîtresse:

$$\frac{dP(l, t)}{dt} = w P(l - 1, t) + w P(l + 1, t) - 2w P(l, t) \quad (12.62)$$

Le premier terme est le gain de probabilité dû aux sauts  $l - 1 \rightarrow l$  qui se produisent par unité de temps, tandis que le deuxième est le gain dû aux sauts  $l + 1 \rightarrow l$ . Le dernier terme est la

perte de probabilité par unité de temps due aux sauts  $l \rightarrow l \pm 1$  par lesquels la particule quitte le site  $l$  où elle se trouve. On remarquera que ce terme de perte est tel que la probabilité totale  $\sum_{l=-\infty}^{+\infty} P(l, t) = 1$  reste toujours conservée.

Comme l'équation (12.62) est linéaire, elle se résoud de la même façon que l'équation de diffusion (12.43) en considérant les solutions particulières:

$$P(l, t) \sim e^{s_k t} e^{ikal} \quad (12.63)$$

dont la relation de dispersion est ici donnée par

$$s_k = -4w \sin^2 \frac{ka}{2} = -w a^2 k^2 + O(k^4) \quad (12.64)$$

Par conséquent, le coefficient de diffusion de ce processus de saut vaut

$$D = w a^2 \quad (12.65)$$

Pour confirmer ce résultat, on peut considérer que le processus est observé sur des échelles si grandes que les positions discrètes  $x = al$  se fondent dans le continu de  $x \in \mathbb{R}$ . On introduit alors la densité de probabilité que la particule se trouve en  $x$  au temps  $t$  selon

$$P(l, t) = a p(x, t) \quad \text{avec} \quad x = al \quad (12.66)$$

La densité de probabilité est normalisée d'après  $\int_{-\infty}^{+\infty} dx p(x, t) = 1$  car les sites sont séparés de  $\Delta x = a$ . Pour obtenir l'équation d'évolution de cette densité de probabilité, on développe les probabilités d'occuper les sites voisins de  $x = al$  en puissances de la distance  $a$  entre les sites:

$$P(l \pm 1, t) = a p(x \pm a, t) = a \left[ p(x, t) \pm a \partial_x p(x, t) + \frac{a^2}{2} \partial_x^2 p(x, t) + O(a^3) \right] \quad (12.67)$$

Après substitution dans l'équation maîtresse (12.62), on obtient l'équation de diffusion

$$\partial_t p = D \partial_x^2 p \quad \text{avec} \quad D = w a^2 \quad (12.68)$$

dans la limite où  $a \rightarrow 0$  et  $w = D/a^2 \rightarrow \infty$ . Le processus stochastique par saut est donc bien équivalent à un processus de diffusion sur les grandes échelles spatiales.

#### 12.4.4 Processus de diffusion avec dérive

Supposons que les taux de transition vers la gauche ou vers la droite soient inégaux dans le modèle unidimensionnel de la fig. 12.11, par exemple à cause d'un champ électrique qui entraîne

la particule préférentiellement dans une direction plutôt que l'autre. La marche aléatoire unidimensionnelle par sauts entre des sites discrets est alors biaisée dans cette direction privilégiée vers laquelle une vitesse de dérive s'installe.

L'équation maîtresse prend ici la forme suivante

$$\frac{dP(l,t)}{dt} = w_+ P(l-1,t) + w_- P(l+1,t) - (w_+ + w_-) P(l,t) \quad (12.69)$$

Si l'on considère les solutions particulières (12.63), la relation de dispersion est maintenant donnée par

$$s_k = (w_+ + w_-)(\cos ka - 1) - i(w_+ - w_-) \sin ka \quad (12.70)$$

qui est de la forme

$$s_k = -i V k - D k^2 + O(k^3) \quad (12.71)$$

avec la vitesse de dérive

$$V = (w_+ - w_-) a \quad (12.72)$$

et le coefficient de diffusion

$$D = \frac{1}{2} (w_+ + w_-) a^2 \quad (12.73)$$

Dans la limite du continu, on obtient l'équation de diffusion avec dérive donnée par

$$\partial_t p + V \partial_x p = D \partial_x^2 p \quad (12.74)$$

qui est comparable à l'éq. (12.59).

Le processus de sauts décrit par l'équation maîtresse (12.69) peut être simulé par l'algorithme de Gillespie qui fait appel à un générateur pseudo-aléatoire d'une variable distribuée uniformément sur l'intervalle unité [8]. Cet algorithme engendre une trajectoire aléatoire  $l(t)$  du processus par répétition des étapes décrites ci-dessous après un choix de condition initiale  $l(0)$  au temps  $t = 0$ :

- (1) Un premier nombre aléatoire distribué uniformément dans l'intervalle unité est tiré,  $x \in [0, 1]$ , pour déterminer le temps de la prochaine transition:

$$t \rightarrow t + \Delta t \quad \text{avec} \quad \Delta t = -\frac{1}{w_+ + w_-} \ln x \quad (12.75)$$

En effet, les temps d'attente  $\Delta t$  entre les transitions ont une distribution exponentielle de temps moyen d'attente  $\langle \Delta t \rangle = (w_+ + w_-)^{-1}$ .

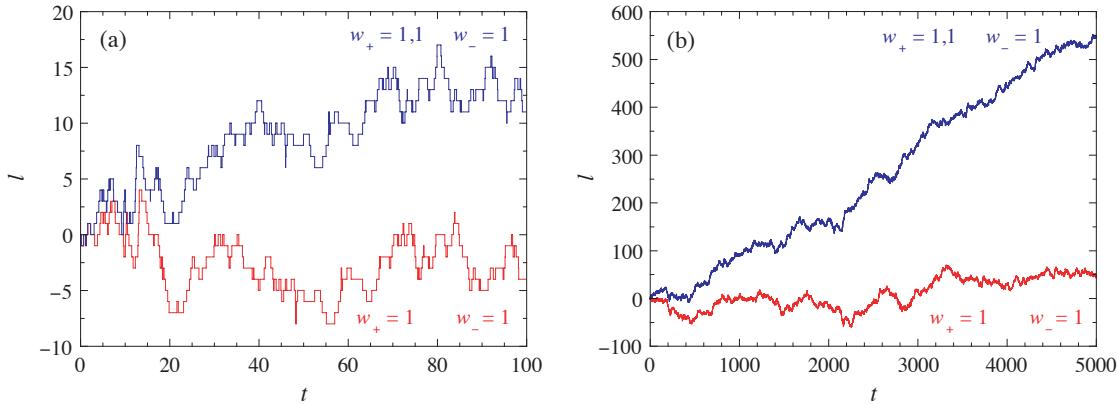


Figure 12.12: Simulation du processus de diffusion par sauts avec l'algorithme de Gillespie pour deux jeux de valeurs des taux de transition: (a) les premiers sauts; (b) les trajectoires sur un intervalle de temps plus long. La graine du générateur pseudo-aléatoire est la même pour les deux trajectoires ce qui explique la similitude des fluctuations des deux trajectoires.

(2) Un second nombre aléatoire distribué uniformément dans l'intervalle unité est tiré,  $y \in [0, 1]$ , pour déterminer si le saut s'effectue vers l'avant ou vers l'arrière:

$$l \rightarrow l + 1 \quad \text{si} \quad 0 \leq y \leq \frac{w_+}{w_+ + w_-} \quad (12.76)$$

$$l \rightarrow l - 1 \quad \text{si} \quad \frac{w_+}{w_+ + w_-} < y \leq 1 \quad (12.77)$$

(3) On retourne à l'étape (1) tant que le temps final n'est pas atteint.

La figure 12.12 montre un exemple d'une telle simulation pour une marche aléatoire biaisée avec les taux de transition  $w_+ = 1.1$  et  $w_- = 1$ , ainsi que pour une autre non-biaisée avec  $w_+ = w_- = 1$ .

Dans le cas d'une marche aléatoire biaisée, la vitesse de dérive et le coefficient de diffusion sont donnés par

$$V = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \langle x_t - x_0 \rangle \quad (12.78)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle (x_t - x_0 - \langle x_t - x_0 \rangle)^2 \rangle \quad (12.79)$$

Comme expliqué plus haut, la vitesse de dérive est due à une force  $F$  s'exerçant sur la particule. La vitesse de dérive est alors reliée à cette force par  $V = F/\zeta$  où  $\zeta$  est le coefficient de frottement. On définit aussi le *coefficient de mobilité*:

$$\mu = \frac{1}{\zeta} = \frac{D}{k_B T} \quad (12.80)$$

qui permet d'écrire  $V = \mu F$ .

### 12.4.5 Équation différentielle stochastique

Lorsqu'une trajectoire aléatoire est observée sur de grandes échelles spatiales et temporelles, la nature discrète ou continue des pas successifs de la marche aléatoire ne sont plus visibles et la trajectoire apparaît continue dans l'espace et le temps. La marche aléatoire peut alors se représenter comme une solution d'une équation différentielle stochastique de la forme:

$$\frac{dx}{dt} = V + v(t) \quad (12.81)$$

où  $V$  est la vitesse de dérive qui est constante et  $v(t)$  est une vitesse fluctuante donnée par un bruit blanc gaussien. Un bruit gaussien se caractérise univoquement par la donnée de sa moyenne et de sa fonction d'autocorrélation qui sont ici pris selon

$$\langle v(t) \rangle = 0 \quad (12.82)$$

$$\langle v(t) v(t') \rangle = 2 D \delta(t - t') \quad (12.83)$$

Il s'agit d'un bruit blanc car la transformée de Fourier de ce bruit

$$\tilde{v}(\omega) = \int dt e^{-i\omega t} v(t) \quad (12.84)$$

présente un spectre de puissance qui est uniforme en fréquence. En effet, la fonction d'autocorrélation de la transformée de Fourier est donnée par

$$\langle \tilde{v}(\omega) \tilde{v}(\omega') \rangle = 4 \pi D \delta(\omega + \omega') \quad (12.85)$$

avec  $\tilde{v}^*(\omega) = \tilde{v}(-\omega)$ . Le spectre de puissance prend donc la valeur uniforme:

$$\langle |\tilde{v}(\omega)|^2 \rangle = \frac{4 \pi D}{\Delta\omega} \quad (12.86)$$

sur des intervalles  $\Delta\omega$  de fréquence. On parle de bruit coloré si le spectre de puissance n'est pas uniforme en fréquence.

L'équation différentielle stochastique (12.81) peut se résoudre par intégration:

$$x_t = x_0 + Vt + \int_0^t dt' v(t') \quad (12.87)$$

de sorte que

$$\langle x_t - x_0 \rangle = Vt \quad (12.88)$$

$$\langle (x_t - x_0 - \langle x_t - x_0 \rangle)^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle v(t') v(t'') \rangle = 2 D t \quad (12.89)$$

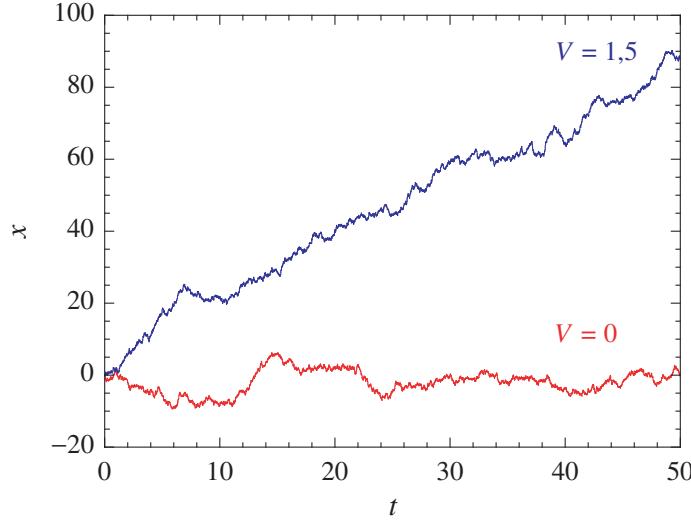


Figure 12.13: Simulation de l'équation différentielle stochastique (12.81) par discréétisation du temps sous la forme (12.92) pour  $V = 0$  et  $V = 1,5$ . Dans les deux cas, le coefficient de diffusion est pris égal à  $D = 2$  et le pas de temps vaut  $\Delta t = 0,01$ .

On vérifie ainsi que  $V$  est bien la vitesse moyenne de dérive et  $D$  le coefficient de diffusion.

L'équation différentielle stochastique (12.81) peut être utilisée pour simuler fort aisément une marche aléatoire en discréétisant le temps en pas constant  $\Delta t$  et en approchant la trajectoire par  $x_n \simeq x(n\Delta t)$  avec  $n \in \mathbb{Z}$ . La vitesse fluctuante est approchée de même par  $v_n \simeq v(n\Delta t)$  et le delta de Dirac devient un delta de Kronecker d'après  $\delta(t - t') \simeq \delta_{nn'}/\Delta t$ . Les équations (12.82) et (12.83) sont alors remplacées par les approximations suivantes:

$$\langle v_n \rangle = 0 \quad (12.90)$$

$$\langle v_n v_{n'} \rangle = \frac{2D}{\Delta t} \delta_{nn'} \quad (12.91)$$

Par conséquent, la vitesse discréétisée  $\{v_n\}$  forme une suite de variables aléatoires indépendantes distribuées selon une gaussienne de moyenne nulle et de variance égale à  $2D/\Delta t$ . La solution s'obtient donc par l'itération

$$x_{n+1} = x_n + V \Delta t + \sqrt{2D\Delta t} G_n \quad (12.92)$$

où  $\{G_n\}$  est une suite de variables aléatoires normales indépendantes de moyenne nulle et de variance unité:

$$p(G_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{G_n^2}{2}\right) \quad (12.93)$$

## 12.5. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT AUTRES QUE LA DIFFUSION

299

pour tout  $n \in \mathbb{Z}$ . La figure 12.13 montre deux exemples de marches aléatoires engendrées par un tel algorithme.

Une remarque importante est que l'équation de diffusion avec dérive (12.74) est associée à l'équation différentielle stochastique (12.81). Il s'agit en effet de deux façons de décrire le même processus stochastique, soit au niveau d'une trajectoire aléatoire en utilisant l'équation différentielle stochastique, soit en termes de la densité de probabilité  $p(x, t)$  de trouver la particule à la position  $x$  au temps  $t$ . Ces deux équations décrivent deux aspects complémentaires d'un seul et même processus stochastique. Pour un système mécanique déterministe, ces deux aspects complémentaires sont ceux qui sont décrits, d'une part, par les équations de Newton ou d'Hamilton

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \{\Gamma, H\} \quad (12.94)$$

au niveau d'une trajectoire individuelle  $\Gamma(t)$  et, d'autre part, par l'équation de Liouville

$$\partial_t p = \{H, p\} \quad (12.95)$$

au niveau de la densité de probabilité  $p(\Gamma, t)$  de trouver le système au point  $\Gamma$  de son espace des phases au temps  $t$ . Ces deux équations décrivent le même processus de deux manières strictement équivalentes.

## 12.5 Propriétés de transport autres que la diffusion

Il existe plusieurs propriétés de transport autres que la diffusion comme la conductivité électrique dans les électrolytes, les métaux ou les semiconducteurs; la conductivité de chaleur dans les solides et les fluides; ou encore les viscosités de cisaillement et de volume dans les fluides. Ces propriétés sont à l'origine de la dissipation d'énergie et donc de production d'entropie lorsque ces matériaux sont parcourus par des courants ou subissent des mouvements internes.

En particulier, la viscosité de cisaillement est une propriété de transport de quantité de mouvement dans les fluides. Cette viscosité est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la pression tangentielle à une couche de fluide et le gradient de vitesse qu'elle y induit selon

$$\frac{\Delta F}{\Delta x \Delta y} = \eta \frac{\Delta v_x}{\Delta z} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (12.96)$$

(voir fig. 12.14). A 300 K et la pression atmosphérique, la viscosité de cisaillement vaut  $\eta = 1,85 \times 10^{-5} \text{ N s/m}^2$  dans l'air,  $\eta = 0,857 \times 10^{-3} \text{ N s/m}^2$  dans l'eau et  $\eta = 1,34 \text{ N s/m}^2$  dans la glycérine [9].

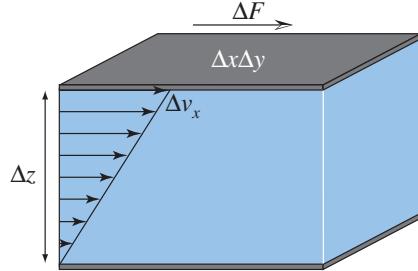


Figure 12.14: Couche de fluide entre deux plaques rigides mis en mouvement parallèlement l'une à l'autre par la force  $\Delta F$  s'exerçant tangentiellement à la plaque supérieure d'aire  $\Delta x \Delta y$ . Le fluide est un écoulement laminaire de gradient  $\frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{\Delta v_x}{\Delta z}$ .

Dans tout volume  $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$  du fluide où le gradient de vitesse est uniforme, l'énergie dissipée est le travail effectué par la force tangentielle  $\Delta F$  pour maintenir l'écoulement à la vitesse  $\Delta v_x$  au niveau de la plaque supérieure:

$$T \frac{d_i S}{dt} = \Delta F \Delta v_x = \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\Delta F}{\Delta x \Delta y} \frac{\Delta v_x}{\Delta z} = \Delta V \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2 \geq 0 \quad (12.97)$$

ce qui donne la production d'entropie due à la viscosité de cisaillement.

Cette propriété est connue depuis les travaux de Navier en 1822 et de Stokes en 1845 à l'origine historique de la mécanique des fluides. A l'échelle macroscopique, un fluide est décrit comme un milieu continu en mouvement. Pour un fluide incompressible, le champ de vitesse  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  obéit à la condition d'incompressibilité  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  ainsi qu'à l'équation de Navier-Stokes

$$\rho(\partial_t \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (12.98)$$

où  $\rho = mn$  est la densité de masse,  $P$  la pression et  $\eta$  la viscosité de cisaillement. Si la densité de masse et la pression sont des propriétés déterminées par la mécanique statistique d'équilibre, la viscosité se calcule en mécanique statistique de non-équilibre par une formule analogue à l'éq. (12.51) pour le coefficient de diffusion. La viscosité est ainsi donnée par

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ n=N/V}} \frac{1}{2tVk_B T} \langle [G_{xy}(t) - G_{xy}(0)]^2 \rangle_{\text{éq}} \quad (12.99)$$

en termes du moment d'Helfand

$$G_{xy}(t) = \sum_{j=1}^N p_{xj}(t) y_j(t) \quad (12.100)$$

## 12.5. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT AUTRES QUE LA DIFFUSION

301

qui représente le centre dans la direction  $y$  de la quantité de mouvement selon la direction  $x$  pour le système des  $N$  particules du fluide [1, 10]. Contrairement à la diffusion dans une solution diluée qui concerne le mouvement de particules individuelles de soluté dans le solvent, la viscosité est une propriété collective qui implique le fluide dans son ensemble, ce qui explique la présence de la somme sur les particules dans le moment d'Helfand (12.100) pour la viscosité.

Les autres propriétés de transport comme la viscosité de volume, la conductivité de chaleur ou la conductivité électrique se calculent par des formules analogues [1, 10].



## Références

- [1] P. Gaspard, *Chaos, Scattering, and Statistical Mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [2] P. Gaspard, I. Claus, T. Gilbert, & J. R. Dorfman, *Fractality of the Hydrodynamic Modes of Diffusion*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1506.
- [3] J. R. Dorfman, P. Gaspard, & T. Gilbert, *Entropy production of diffusion in spatially periodic deterministic systems*, Phys. Rev. E **66** (2002) 026110.
- [4] W. Thirring, *Quantum Mechanics of Large Systems* (Springer, New York, 1983).
- [5] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement* (Dover, New York, 1956).
- [6] J. Perrin, *Les atomes* (Gallimard, Paris, 1970).
- [7] R. Brown, *Existence of active molecules in organic and inorganic bodies*, Philosophical Magazine **4** (1828) 161.
- [8] D. T. Gillespie, *A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions*, J. Comput. Phys. **22** (1976) 403; *Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions*, J. Phys. Chem. **81** (1977) 2340.
- [9] P. A. Thompson, *Compressible-fluid dynamics* (McGraw-Hill, New York, 1972).
- [10] E. Helfand, *Transport Coefficients from Dissipation in a Canonical Ensemble*, Phys. Rev. **119** (1960) 1.



# Conclusions et perspectives

Comme nous l'avons vu tout au long de ce cours, la mécanique statistique étudie les systèmes dans des états décrits par des ensembles statistiques et des distributions de probabilité. Ces états de la matière sont parmi les plus généraux qui existent car ils incluent en particulier les états thermiques ou ceux des systèmes ouverts échangeant de l'énergie et de la matière avec leur environnement. Pour cette raison entre autres, la mécanique statistique joue un rôle fondamental en physique. Elle offre une description beaucoup plus générale et plus proche de la réalité physique que les descriptions strictement microscopiques qui effectuent une analyse cartésienne sans en faire la synthèse. La mécanique statistique permet notamment de faire le pont avec les équations macroscopiques établissant ainsi un lien avec le monde tel qu'il est observé autour de nous et dans les télescopes.

La mécanique statistique offre aussi une compréhension de phénomènes qui dépendent de manière essentielle des corrélations entre les particules composant un système. Des exemples de tels phénomènes sont les transitions de phases d'équilibre et les instabilités de non-équilibre qui expliquent comment la matière peut former d'elle-même de nouvelles structures. Ces phénomènes échappent à la démarche étroitement réductionniste car celle-ci consiste à étudier des particules isolées qui ne manifestent pas les effets dus à leur statistique quantique ou à leurs interactions. A cet égard, nous avons vu que les corrélations dues aux statistiques quantiques peuvent engendrer des interactions effectives répulsives pour les fermions et attractives pour les bosons. Dans ce dernier cas, les bosons peuvent même subir une transition de phases en l'absence de toute force d'interaction par le seul effet de leur statistique quantique. Sans connaissance des statistiques quantiques, un pareil phénomène serait sans doute attribué à une force moléculaire bien compliquée.

La mécanique statistique nous apprend que le chemin est long et plein de surprises depuis le microscopique jusqu'au macroscopique, depuis les équations supposées fondamentales jusqu'à leurs conséquences. Elle nous offre de nouveaux schémas de pensée qui ouvrent des perspectives novatrices et apportent des principes fondamentaux pour notre compréhension de la matière

et des structures qu'elle forme. La structuration de la matière fait souvent intervenir des mécanismes d'instabilité et de brisure de symétrie qui se manifestent, à l'équilibre, lors de transitions de phases ou, hors d'équilibre, dans des instabilités comme l'instabilité convective de Rayleigh-Bénard ou d'autres encore. A l'équilibre, on parle d'auto-assemblage et, loin de l'équilibre, d'auto-organisation. Ces instabilités introduisent des échelles caractéristiques d'énergie, de longueur ou de temps dans le système et elles découpent les degrés de liberté en-dessous de ces échelles caractéristiques, de ceux contrôlant les grandes échelles. Pareils mécanismes d'instabilité et de brisure de symétrie se manifestent aussi en physique des hautes énergies et en cosmologie. Typiquement, une instabilité se poursuit jusqu'à atteindre une saturation qui stabilise une certaine structure émergente, selon le schéma général

instabilité → saturation → structure

La saturation est souvent due aux non-linéarités inhérentes au système étudié et les structures émergent alors par un mécanisme de rétroaction. Ces nouveaux principes de structuration permettent aujourd'hui de comprendre de manière unifiée toute une série de phénomènes semblables depuis la physique jusqu'aux sciences humaines.

# Table des matières

<b>1 THEORIE DES PROBABILITÉS</b>	<b>23</b>
1.1 Statistique . . . . .	23
1.2 Probabilité . . . . .	24
1.3 Distributions multivariées . . . . .	28
1.4 Axiomes de la théorie des probabilités . . . . .	32
1.5 Processus aléatoires . . . . .	34
1.6 Loi des grands nombres . . . . .	36
1.7 Théorème de la limite centrale . . . . .	38
1.8 Les grandes déviations . . . . .	40
1.9 Générateurs pseudo-aléatoires . . . . .	43
1.10 Méthodes de Monte Carlo . . . . .	43
<b>2 DESCRIPTION STATISTIQUE EN MECANIQUE CLASSIQUE</b>	<b>47</b>
2.1 Mécanique classique . . . . .	47
2.1.1 Les observables et leur évolution temporelle . . . . .	47
2.1.2 Symétries continues et lois de conservation . . . . .	48
2.1.3 Hamiltonien . . . . .	49
2.1.4 Invariance sous renversement du temps . . . . .	50
2.2 Motivations pour une description statistique . . . . .	51
2.3 Équation de Liouville . . . . .	56
2.4 Constantes du mouvement et état d'équilibre . . . . .	60
2.5 Fonctions de distribution à plusieurs particules . . . . .	60
<b>3 DESCRIPTION STATISTIQUE EN MECANIQUE QUANTIQUE</b>	<b>65</b>
3.1 Mécanique quantique . . . . .	65
3.1.1 Les observables et leur évolution temporelle . . . . .	65
3.1.2 Invariance sous renversement du temps . . . . .	67

3.2 L'opérateur-densité . . . . .	68
3.3 Évolution temporelle de l'opérateur-densité . . . . .	70
3.4 Densité des états d'énergie . . . . .	71
3.5 Fonction de Wigner . . . . .	75
<b>4 L'ENSEMBLE MICROCANONIQUE</b>	<b>81</b>
4.1 Moyenne temporelle en mécanique classique et ergodicité . . . . .	81
4.2 La moyenne temporelle en mécanique quantique . . . . .	82
4.3 Distribution microcanonique . . . . .	84
4.4 Echange d'énergie entre deux parties d'un système . . . . .	86
4.5 Introduction de la notion d'entropie . . . . .	88
4.6 Changement adiabatique de volume . . . . .	90
4.7 Changement adiabatique du nombre de particules . . . . .	93
4.8 Fluctuations de l'énergie . . . . .	96
4.9 Fluctuations du nombre de particules . . . . .	97
4.10 Fluctuations du volume . . . . .	100
4.11 Distribution en énergie de Boltzmann . . . . .	102
4.12 Distribution en énergie et en nombre de particules . . . . .	104
4.13 Distribution en énergie et en volume . . . . .	106
<b>5 L'ENSEMBLE CANONIQUE</b>	<b>111</b>
5.1 Distribution canonique . . . . .	111
5.2 Lien avec la thermodynamique . . . . .	112
5.3 Opérateur-densité de l'ensemble canonique . . . . .	115
5.4 Capacité calorifique et fluctuations d'énergie . . . . .	116
5.5 Limite classique . . . . .	116
5.6 Gaz idéal monoatomique dans la limite classique . . . . .	118
5.7 Mélange de plusieurs gaz idéaux monoatomiques . . . . .	120
5.8 Forces effectives à température fixée . . . . .	123
5.8.1 Force entre ion et dipôle permanent fluctuant . . . . .	123
5.8.2 Force entre des dipôles permanents fluctuants . . . . .	124
5.8.3 Force entre un dipôle induit et un dipôle permanent fluctuant . . . . .	125
5.8.4 Forces entre dipôles induits . . . . .	125

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	309
<b>6 L'ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE</b>	<b>129</b>
6.1 Distribution grand-canonical . . . . .	129
6.2 Lien avec la thermodynamique . . . . .	131
6.3 Opérateur-densité de l'ensemble grand-canonical . . . . .	133
6.4 Fluctuations du nombre de particules . . . . .	134
6.5 Fluctuations d'énergie . . . . .	136
<b>7 L'ENSEMBLE ISOBARE-ISOTHERME</b>	<b>141</b>
7.1 Distribution isobare-isotherme . . . . .	141
7.2 Lien avec la thermodynamique . . . . .	142
7.3 Fluctuations de volume . . . . .	145
7.4 Fluctuations d'énergie . . . . .	145
<b>8 LA LIMITÉ THERMODYNAMIQUE ET L'EQUIVALENCE DES ENSEMBLES</b>	<b>151</b>
8.1 Equivalence pour la thermodynamique . . . . .	151
8.2 Non-équivalence pour les fluctuations moléculaires . . . . .	153
8.3 L'entropie . . . . .	155
8.4 L'entropie de mélange de Gibbs . . . . .	159
8.5 La troisième loi de la thermodynamique . . . . .	160
<b>9 LES SYSTEMES IDEAUX</b>	<b>165</b>
9.1 Gaz non-relativistes quantiques idéaux . . . . .	165
9.2 Formulation dans l'ensemble grand-canonical . . . . .	168
9.3 Nombre moyen d'occupation . . . . .	171
9.4 Lien avec la thermodynamique . . . . .	173
9.5 Développements en puissances de la densité . . . . .	175
9.6 Gaz de fermions idéal, non-relativiste . . . . .	182
9.7 Gaz de bosons idéal, non-relativiste . . . . .	190
9.8 Gaz relativistes quantiques idéaux . . . . .	197
9.8.1 Particules relativistes . . . . .	197
9.8.2 Fermions relativistes . . . . .	199
9.8.3 Bosons relativistes . . . . .	202
9.8.4 Particules ultrarelativistes . . . . .	203
9.9 Gaz de photons . . . . .	204

9.10 Gaz de phonons . . . . .	206
9.11 Gaz de molécules . . . . .	210
9.11.1 Molécules diatomiques hétéronucléaires . . . . .	211
9.11.2 Molécules diatomiques homonucléaires . . . . .	217
9.11.3 Molécules polyatomiques . . . . .	221
<b>10 MELANGES QUASI-IDEAUX</b>	<b>227</b>
10.1 Gaz idéal dans un potentiel extérieur inhomogène . . . . .	227
10.2 Solution diluée . . . . .	229
10.3 Pression osmotique . . . . .	231
10.4 Adsorption sur une surface . . . . .	232
10.5 Réactions dans les mélanges idéaux . . . . .	234
10.6 Equilibre de création de paires particule-antiparticule . . . . .	236
<b>11 LES SYSTEMES NON-IDEAUX</b>	<b>241</b>
11.1 Développement du viriel . . . . .	241
11.2 Coefficients du viriel dans un système classique . . . . .	244
11.3 Développement du viriel dans des systèmes simples . . . . .	246
11.3.1 Système de sphères dures . . . . .	246
11.3.2 Système avec potentiel en puits carré . . . . .	247
11.4 Méthode de calcul numérique de la pression . . . . .	249
11.5 Les transitions de phases . . . . .	250
11.6 Transition gaz-liquide . . . . .	251
11.6.1 Équation d'état de van der Waals . . . . .	251
11.6.2 Diagramme d'états . . . . .	253
11.7 Transition fluide-solide . . . . .	259
11.8 Transitions magnétiques . . . . .	260
<b>12 IRREVERSIBILITE ET PROPRIETES DE TRANSPORT</b>	<b>269</b>
12.1 Irréversibilité et production d'entropie . . . . .	269
12.2 La microréversibilité . . . . .	271
12.2.1 Le cas de l'équation de Newton . . . . .	271
12.2.2 Le cas de l'équation de Liouville . . . . .	275
12.3 Relaxation vers l'équilibre dans un système isolé . . . . .	277
12.3.1 La propriété de mélange dynamique . . . . .	277

*TABLE DES MATIÈRES*

311

12.3.2 Dynamiques chaotiques . . . . .	279
12.4 Diffusion . . . . .	286
12.4.1 Diffusion macroscopique et loi de Fick . . . . .	286
12.4.2 Mouvement brownien . . . . .	289
12.4.3 Processus de diffusion par sauts . . . . .	293
12.4.4 Processus de diffusion avec dérive . . . . .	294
12.4.5 Équation différentielle stochastique . . . . .	297
12.5 Propriétés de transport autres que la diffusion . . . . .	299





ÉVALUATION  
DES ENSEIGNEMENTS  
PAR LES ÉTUDIANTS



# ÉVALUATION DES ENSEIGNEMENTS

Dès le quadrimestre terminé,  
évaluez vos enseignements

Une évaluation  
à plusieurs dimensions

Pour :

- Donner une rétroaction à vos enseignants
- Proposer des améliorations
- Participer à l'évolution des enseignements
- Valoriser les activités d'enseignement

Portant sur :

- La conception de l'enseignement
- Le déroulement des séances
- L'évaluation des apprentissages (examen)
- La prestation des enseignants

## VOTRE AVIS COMpte !

→ <https://www.ulb.be/fr/qualite/l-evaluation-des-enseignements-par-les-etudiants>

L'évaluation institutionnelle des enseignements est organisée par l'ULB.  
Elle a lieu dès que les enseignements sont terminés.  
Elle se déroule en deux campagnes d'enquête en ligne après les sessions de janvier et de juin.

L'étudiant répond anonymement à un questionnaire pour chaque enseignement auquel il a participé. Chaque questionnaire est analysé et les résultats sont envoyés aux enseignants et à la commission pédagogique facultaire.

La participation de l'ensemble des étudiants et des enseignants est indispensable pour l'amélioration des programmes

# Le label FSC : la garantie d'une gestion responsable des forêts

## Les Presses Universitaires de Bruxelles s'engagent !

Les PUB impriment depuis de nombreuses années les syllabus sur du papier recyclé. Les différences de qualité constatées au niveau des papiers recyclés ont cependant poussé les PUB à se tourner vers un papier de meilleure qualité et surtout porteur du label FSC.

Sensibles aux objectifs du FSC et soucieuses d'adopter une démarche responsable, les PUB se sont conformé aux exigences du FSC et ont obtenu en avril 2010 la certification FSC (n° de certificat COC spécifique aux PUB : SCS-COC-005219-HA)

Seule l'obtention de ce certificat autorise les PUB à utiliser le label FSC selon des règles strictes. Fortes de leur engagement en faveur de la gestion durable des forêts, les PUB souhaitent dorénavant imprimer tous les syllabus sur du papier certifié FSC. Le label FSC repris sur les syllabus vous en donnera la garantie.

### Qu'est-ce que le FSC ?

FSC signifie "Forest Stewardship Council" ou "Conseil de bonne gestion forestière". Il s'agit d'une organisation internationale, non gouvernementale, à but non lucratif qui a pour mission de promouvoir dans le monde une gestion responsable et durable des forêts.

Se basant sur dix principes et critères généraux, le FSC veille à travers la certification des forêts au respect des exigences sociales, écologiques et économiques très poussées sur le plan de la gestion forestière.

### Les 10 principes et critères du FSC

1. L'aménagement forestier doit respecter les lois nationales, les traités internationaux et les principes et critères du FSC.
2. La sécurité foncière et les droits d'usage à long terme sur les terres et les ressources forestières doivent être clairement définis, documentés et légalement établis.
3. Les droits légaux et coutumiers des peuples indigènes à la propriété, à l'usage et à la gestion de leurs territoires et de leurs ressources doivent être reconnus et respectés.
4. La gestion forestière doit maintenir ou améliorer le bien-être social et économique à long terme des travailleurs forestiers et des communautés locales.
5. La gestion forestière doit encourager l'utilisation efficace des multiples produits et services de la forêt pour en garantir la viabilité économique ainsi qu'une large variété de prestations environnementales et sociales.

### Quelles garanties ?

Le système FSC repose également sur la traçabilité du produit depuis la forêt certifiée dont il est issu jusqu'au consommateur final. Cette traçabilité est assurée par le contrôle de chaque maillon de la chaîne de commercialisation/transformation du produit (Chaîne de Contrôle : Chain of Custody – COC). Dans le cas du papier et afin de garantir cette traçabilité, aussi bien le producteur de pâte à papier que le fabricant de papier, le grossiste et l'imprimeur doivent être contrôlés. Ces contrôles sont effectués par des organismes de certification indépendants.

6. Les fonctions écologiques et la diversité biologique de la forêt doivent être protégées.
7. Un plan d'aménagement doit être écrit et mis en œuvre. Il doit clairement indiquer les objectifs poursuivis et les moyens d'y parvenir.
8. Un suivi doit être effectué afin d'évaluer les impacts de la gestion forestière.
9. Les forêts à haute valeur pour la conservation doivent être maintenues (par ex : les forêts dont la richesse biologique est exceptionnelle ou qui présentent un intérêt culturel ou religieux important). La gestion de ces forêts doit toujours être fondée sur un principe de précaution.
10. Les plantations doivent compléter les forêts naturelles, mais ne peuvent pas les remplacer. Elles doivent réduire la pression exercée sur les forêts naturelles et promouvoir leur restauration et leur conservation. Les principes de 1 à 9 s'appliquent également aux plantations.



Le label FSC apposé sur des produits en papier ou en bois apporte la garantie que ceux-ci proviennent de forêts gérées selon les principes et critères FSC.

® FSC A.C. FSC-SECR-0045

### FSC, le label du bois et du papier responsable

#### Plus d'informations ?

[www.fsc.be](http://www.fsc.be)

#### A la recherche de produits FSC ?

[www.jecherchedufsc.be](http://www.jecherchedufsc.be)