

Éléments de physique statistique

Marcel Filoche

2019

Avant-propos

La physique statistique est sans doute l'une des branches les plus étonnantes de la physique et des sciences de la nature en général. En effet, loin de s'intéresser à des objets ou à des systèmes précis, elle s'attache à l'étude des grands systèmes, c'est-à-dire des systèmes comportant un très grand nombre de degrés de liberté. En ce sens, elle ne consiste pas en l'étude d'un « domaine » proprement dit, mais plutôt en une méthodologie permettant d'aborder et de démêler la complexité du monde physique réel. Elle peut être vue comme l'application des sciences de l'information à la physique des grands systèmes, et donc l'une des toutes premières ébauches des *sciences des données*.

Cet ouvrage ne se veut pas une description exhaustive des objets et outils de la physique statistique, mais a pour objectif de présenter les concepts fondamentaux et les étapes principales qui permettent de passer du déterminisme microscopique (qu'il soit classique ou quantique) à une approche probabiliste des grands systèmes *à l'équilibre*. Nous montrerons ainsi comment l'on peut retrouver, à partir de principes fondamentaux, les quantités macroscopiques déjà introduites sans démonstration en thermodynamique, pour les systèmes isolés, pour les systèmes fermés et pour les systèmes ouverts.

Une fois établies les bases essentielles de la physique statistique des systèmes à l'équilibre, nous pourrons alors passer à la description des systèmes classiques les plus simples comme les fluides (gaz parfaits et fluides classiques). Nous verrons notamment le rôle joué par les interactions fondamentales dans l'équation d'état de ces fluides.

Enfin, nous aborderons les systèmes dans lesquels le caractère quantique des constituants élémentaires se manifeste via une statistique particulière (statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac). En particulier, nous verrons comment la statistique de Bose-Einstein pour des particules de masse nulle permet de comprendre les propriétés thermodynamiques du rayonnement, ainsi que l'équilibre matière-rayonnement.

Introduction

La physique statistique a pour objet l'étude des systèmes physiques à grand nombre de degrés de liberté. Plus précisément, elle se donne pour objectif d'établir les relations qui permettent de déduire les propriétés macroscopiques de ces systèmes à partir, d'une part, des propriétés microscopiques de leurs constituants individuels, et d'autre part, des règles d'organisation ou d'interaction entre ces mêmes constituants.

Elle fait ainsi le pont entre la physique microscopique (électromagnétisme, physique quantique, chimie moléculaire, ...) qui permet de comprendre les comportements élémentaires des particules, des atomes, des molécules, voire de constituants plus élaborés (en biologie par exemple) et les modèles phénoménologiques qui décrivent le plus souvent la nature sous forme d'un milieu continu obéissant à des équations d'état ou d'évolution (mécanique des fluides, mécanique des milieux continus, thermodynamique, etc.).

Partant des interactions locales et des propriétés de symétrie des constituants, elle permet donc :

- de remonter à la nature profonde de caractéristiques macroscopiques comme la température, la pression, par ailleurs déjà connues empiriquement en thermodynamique,
- de définir la notion d'*équilibre statistique* des systèmes à grand nombre de constituants, notamment à travers l'introduction d'un concept absent à l'échelle microscopique, l'*irréversibilité temporelle*, et sa mesure quantitative, l'*entropie*,
- de prédire les transitions entre les différents équilibres macroscopiques d'un système (transitions de phase solide-liquide ou liquide-gaz, transition ferromagnétique, ...),
- d'expliquer l'*émergence* de comportements d'ensemble des systèmes macroscopiques, et d'en déduire une compréhension qualitative et quantitative des propriétés électriques, magnétiques ou mécaniques de ces systèmes.

L'outil essentiel au cœur de cette démarche va être l'approche probabiliste. C'est elle qui va permettre de réduire la complexité en s'affranchissant de la nécessité de décrire de façon complète et minutieuse chaque état du système. C'est également à travers cette approche que va apparaître l'irréversibilité, et ceci bien que les processus microscopiques soient tous réversibles localement (on parle de *microréversibilité*). C'est enfin cette description probabiliste qui va permettre de faire émerger les différents *ensembles statistiques*, c'est-à-dire les mesures de probabilités d'équilibre dans l'espace des configurations (ou *espace des phases*) du système.

La chute du déterminisme classique

La physique classique newtonienne nous enseigne qu'il est possible de déterminer l'évolution ultérieure de tout système si l'on connaît exactement les positions et vitesses de ses constituants élémentaires à un instant donné, ainsi que la totalité des forces internes ou externes au système s'exerçant à tout instant sur ces mêmes constituants (Laplace avait déjà imaginé qu'une intelligence ayant la connaissance universelle, aujourd'hui baptisée *démon de Laplace*, pourrait ainsi *voir* l'intégralité du futur). Les équations d'évolution du système s'écrivent alors :

$$m_i \frac{d^2\vec{x}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$$

avec $\begin{cases} (\vec{x}_1(t_0), \dots, \vec{x}_N(t_0)) = (\vec{x}_1^0, \dots, \vec{x}_N^0) \\ \left(\frac{d\vec{x}_1}{dt}(t_0), \dots, \frac{d\vec{x}_N}{dt}(t_0) \right) = (\vec{v}_1^0, \dots, \vec{v}_N^0) \end{cases}$ (1)

Dans la formulation lagrangienne de la physique, la vitesse \vec{v} est remplacée comme inconnue par le moment conjugué de Lagrange, l'impulsion \vec{p} . L'**état classique** du système, ou *phase*, est ainsi décrit par sa position $(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ dans un espace à $6N$ dimensions appelé **espace des phases**.

En physique quantique, l'état du système est caractérisé par l'ensemble des composantes, ou *amplitudes complexes*, dans une base de vecteurs propres d'une observable. Cette dernière peut être l'observable position $(\hat{\vec{x}}_1, \dots, \hat{\vec{x}}_N)$. On parle alors de représentation \vec{x} et l'amplitude est la fonction d'onde $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t)$. Elle peut aussi être l'observable impulsion $(\hat{\vec{p}}_1, \dots, \hat{\vec{p}}_N)$. En représentation \vec{p} , l'état est donné par l'amplitude $\varphi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t)$. Elle peut être également l'observable hamiltonien \hat{H} (la base étant alors formée des états stationnaires). Dans tous les cas, quelle que soit la représentation, si l'on connaît l'état complet du système à un instant t_0 , alors l'état du système à n'importe quel temps ultérieur est complètement déterminé par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} \quad \text{avec} \quad |\psi\rangle(t_0) = |\psi^0\rangle \quad (2)$$

L'évolution est donc déterministe, le caractère probabiliste de la mécanique quantique n'intervenant que lorsqu'on effectue une mesure, c'est-à-dire lorsqu'on fait interagir le système avec un observateur externe. On parle dans ce cas de *déterminisme probabiliste*.

Pourtant, nous allons voir qu'il est impossible d'utiliser ce déterminisme théorique pour prédire en pratique l'évolution d'un système, et ceci pour une double raison. Tout d'abord, il serait impossible de stocker et de traiter la quantité d'informations décrivant l'ensemble des positions et impulsions d'un système macroscopique typique. Par ailleurs, même dans l'hypothèse où l'on pourrait manipuler cette quantité de données, la théorie des systèmes dynamiques nous enseigne que ce type de schéma déterministe développe une très grande *sensibilité aux conditions initiales* qui rend caduque toute prédiction de l'état complet du système à long terme.

Quelques ordres de grandeur

Considérons un échantillon de matière macroscopique, tel qu'on en manipule tous les jours. L'ordre de grandeur du nombre d'atomes d'un tel système est le nombre d'Avogadro, soit $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$. Prenons 10^{24} pour simplifier. En fait, les atomes ne sont pas les constituants élémentaires car ils sont eux-mêmes composés d'électrons, de neutrons ou de protons (ces derniers étant également des assemblages de quarks). Nous allons cependant pouvoir considérer ici ces atomes comme élémentaires, sans que ceci n'altère notre argumentation.

Il faut donc, dans une description classique, 6 paramètres réels par atome pour encoder l'état de notre système à n'importe quel instant (3 positions et 3 impulsions suivant les 3 axes). Supposons que chaque réel soit encodé sur 32 bits, ce qui est la norme sur les ordinateurs actuels (on voit là que la précision de la mesure est également limitée par la précision du stockage de l'information). La quantité d'informations I requise pour stocker l'état initial de notre système est donc en définitive :

$$I = 10^{24} \times 6 \times 32 \text{ bits} = 24 \cdot 10^{24} \text{ octets} = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ Teraoctets}$$

En résumé, le simple stockage de l'état initial d'un système macroscopique courant demanderait $2,4 \cdot 10^{13}$ Teraoctets, soit environ 3000 Teraoctets par habitant de la planète ! Bien évidemment, on ne se soucie pas ici de savoir de quelle manière il serait possible de collecter de façon instantanée l'ensemble de ces données.

A supposer néanmoins que l'on y parvienne, ceci ne permettrait de stocker que l'état du système à un instant donné. Or, à l'échelle atomique et moléculaire, les temps typiques d'évolution sont couramment compris entre la picoseconde (10^{-12} s) et la nanoseconde (10^{-9} s), et même plus rapides si on s'intéresse aux processus intra-atomiques. En d'autres termes, il faudrait multiplier la capacité de stockage précédemment calculée par un facteur de

l'ordre de 10^{12} pour pouvoir stocker l'évolution d'un système macroscopique sur une durée de quelques secondes. Cette simple évaluation permet de saisir immédiatement l'impossibilité matérielle qu'il y a à espérer suivre à la lettre la prescription de la mécanique newtonienne pour déterminer le comportement des systèmes à grand nombre de constituants (ou de degrés de liberté).

Notions sur les systèmes dynamiques

Si la résolution complète du problème à deux corps a rapidement été obtenue en mécanique newtonienne, le problème à trois corps, et plus généralement à N corps, a longtemps découragé les efforts des scientifiques. S'intéressant à la stabilité du système Terre-Lune-Soleil, Henri Poincaré, un des plus grands mathématiciens et physiciens français, publie en 1890 un mémoire intitulé *Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique* qui ouvre la voie à la théorie des systèmes dynamiques, à la vision probabilisée de leur évolution et plus tard à la théorie du chaos. En 1896, dans *Calcul des probabilités*, il introduit la notion générale de **sensibilité aux conditions initiales**, également décrite à la même époque par Lyapounov en Russie :

« ... il peut arriver que de petites différences dans les conditions initiales engendrent de très grandes dans les phénomènes finaux ; une petite erreur sur les premières produirait une erreur énorme sur les derniers. La prédiction devient impossible et nous avons le phénomène fortuit. »

Henri Poincaré, *Calcul des probabilités*, 1896

Il faudra attendre plus de 50 ans pour que l'on réalise que cette propriété peut également s'appliquer à des systèmes beaucoup plus simples. Dans les années 1950, Edward Lorenz, mathématicien et météorologue américain, éprouve un scepticisme croissant envers la capacité des modèles de l'époque à prévoir la météo. En 1963, il publie dans le *Journal of the Atmospheric Sciences* un article intitulé « Deterministic Nonperiodic Flow ». Il y décrit un système très simple formé de trois degrés de liberté scalaires (trois inconnues réelles x , y , z) gouverné par un groupe de trois équations dynamiques non linéaires (c'est-à-dire reliant les dérivées temporelles à des fonctions non linéaires de ces mêmes inconnues). Ce système d'équations est décrit simplement par trois paramètres σ , r , b :

$$\begin{cases} \dot{x} = \sigma(y - x) \\ \dot{y} = rx - y - xz \\ \dot{z} = xy - bz \end{cases} \quad (3)$$

Étonnamment pour un système aussi simple, Lorenz démontre que, pour des valeurs bien choisies des paramètres ($\sigma = 10$, $r = 28$, $b = 8/3$), les

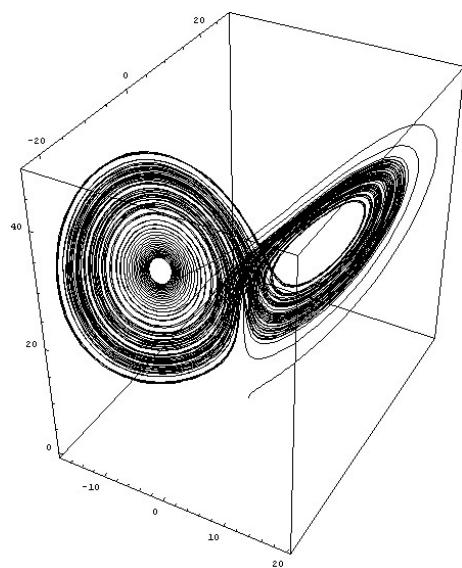


FIGURE 1 – A gauche, Edward Norton Lorenz (1917 - 2008). A droite, une représentation de l'évolution du système dynamique à trois variables couplées proposée par Lorenz. Il présente une très grande sensibilité aux conditions initiales, avec une infinité de trajectoires périodiques entremêlées de façon dense dans l'espace des phases, entre lesquelles viennent s'intercaler des trajectoires apériodiques.

trajectoires d'évolution issues de deux états (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) initialement proches finissent par diverger très fortement au cours du temps. De fait, la séparation des solutions est *exponentielle* en temps, indépendamment de l'écart entre les conditions initiales, de telle sorte que les états des deux systèmes se retrouvent quasiment totalement décorrélés en un temps caractéristique fini. Il est donc impossible de prévoir la position du système à tout temps lointain, avec une marge d'erreur raisonnable, à moins de connaître l'état initial avec une précision infinie. Par ailleurs, la plupart des trajectoires dans l'espace des phases ne sont plus périodiques mais se concentrent autour d'un ensemble de solutions quasi-périodiques qui constituent une sous-partie de l'espace des phases, formant ce que l'on appelle un *attracteur* (figure 1, droite). De tels systèmes sont dits *chaotiques*. Leur découverte et leur étude numérique extensive n'auront été rendues possibles qu'avec l'avènement des ordinateurs dans les années 1960.

La divergence exponentielle qui s'opère à partir de conditions initiales très proches peut n'apparaître que relativement lentement. Ainsi des travaux récents ont montré que le système solaire présenterait ce type de sensibilité mais sur une durée de l'ordre de plusieurs centaines de millions d'années.¹ Pour des temps plus courts, le système solaire apparaît « intégrable », quasi-périodique et prévisible. Pour les systèmes macroscopiques courants en revanche, cette divergence exponentielle est extrêmement rapide. Le déterminisme classique de la mécanique newtonienne, tout comme le déterminisme statistique de la mécanique quantique, s'effondrent alors et même les systèmes les plus simples échappent à la prédiction.

Dans le cas du système atmosphérique, cette dépendance a été popularisée sous le nom d'*effet papillon*, en référence à la question posée par Lorenz en 1972 lors d'une conférence : « *Un battement d'aile de papillon au Brésil peut-il déclencher une tornade au Texas ?* ». Bien évidemment, aucun papillon ne déclenche de façon générale de tornade, mais cette image caractérise assez bien notre absence de contrôle sur le système au-delà d'un certain horizon temporel, et l'impossibilité qu'il y a à prévoir son évolution future à travers une approche déterministe classique brutale et simpliste.

Le théorème de Liouville

Même si le déterminisme apparent y est battu en brèche par des effets chaotiques, ces systèmes n'en conservent pas moins quelques propriétés qui permettent d'envisager un nouveau type d'approche. Tout d'abord, les systèmes isolés conservent leur énergie. Leur trajectoire ne visite donc pas l'intégralité de l'espace des phases mais seulement une sous-partie restreinte (une variété de codimension 1) à l'intérieur de laquelle l'énergie est constante. Par ailleurs, tous les systèmes hamiltoniens vérifient le **théorème de Liouville**.

1. J. Laskar, “The chaotic motion of the solar system – a numerical estimate of the size of the chaotic zones”, *Icarus*, 1990 **88**(2) :266–291.

Ce théorème permet de montrer que l'on peut concevoir une distribution de systèmes gouvernés par les équations de Hamilton (autrement dit, une mesure de probabilités sur l'espace des phases) comme un échantillonnage réparti au sein d'un fluide incompressible. Dans cette image, l'évolution au cours du temps d'une mesure de probabilité sur l'espace des phases s'apparente à l'écoulement de ce fluide incompressible. Ce théorème est le socle intellectuel qui justifie l'utilisation des probabilités, ou encore de mesures sur l'espace des phases, comme les outils mathématiques adaptés à la description des grands systèmes.

Pour démontrer le théorème de Liouville, on considère un élément de volume dV de l'espace des phases d'un système à N particules. Ce volume élémentaire s'écrit :

$$dV = \prod_{i=1}^N (dx_i dy_i dz_i) \times (dp_{x,i} dp_{y,i} dp_{z,i}) \quad (4)$$

Pour simplifier les notations, nous allons utiliser un seul indice i pour regrouper les numérotations des particules et des dimensions spatiales (x, y, z) : les coordonnées spatiales sont désormais notées (q_i) ($1 \leq i \leq 3N$) et les impulsions (p_i) , l'impulsion p_i étant le moment conjugué de Lagrange associé à q_i . L'élément de volume s'écrit alors :

$$dV = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \quad (5)$$

Si le système considéré évolue suivant une dynamique hamiltonienne, alors les coordonnées (q_i, p_i) obéissent aux équations de Hamilton :

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \text{et} \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (6)$$

Calculons dans ce cas l'évolution du volume dV au cours d'un intervalle de temps dt entre t et $t + dt$, ou plutôt l'évolution de son logarithme :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \ln(dV) &= \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^{3N} \ln(dq_i) + \ln(dp_i) \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{dq_i} \frac{d(dq_i)}{dt} + \frac{1}{dp_i} \frac{d(dp_i)}{dt} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

On utilise les équations de Hamilton (6) pour évaluer les dérivées temporelles, d'où :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \ln(dV) &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{dq_i} d \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{1}{dp_i} d \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

La taille d'un volume de l'espace des phases reste donc bien constante au cours de son évolution hamiltonienne. Une distribution initiale qui évoluerait suivant cette dynamique pourrait donc être assimilée à la densité d'un fluide incompressible. En d'autres termes, l'ensemble des lignes d'évolution d'un système hamiltonien dans l'espace des phases à $6N$ dimensions peut se comprendre comme les lignes de courant de ce fluide incompressible : on parle alors d'**écoulement hamiltonien**.

La refondation probabiliste

Devant l'impossibilité de connaître avec précision l'état microscopique complet d'un système (on parle de **micro-état**), l'impossibilité de stocker les données permettant de représenter ce micro-état, de manipuler ces données pour calculer l'évolution du système et enfin de contrôler l'erreur commise sur la prédiction en raison de la grande sensibilité aux conditions initiales, il faut se résoudre à se tourner vers une description probabiliste. C'est James Clerk Maxwell et Ludwig Boltzmann qui introduisent les premiers les probabilités dans la description d'un système physique, avec la *théorie cinétique des gaz*. Boltzmann y postule l'hypothèse du *chaos moléculaire* : les vitesses de deux particules qui entrent en collision sont *a priori* non corrélées et indépendantes de leur position. Cette absence de corrélation traduit à la fois l'abandon du déterminisme classique et la simplification du calcul dans l'approche probabiliste.

De cette approche probabiliste va surgir également la notion d'évolution irréversible du système macroscopique, et l'introduction d'une variable qui quantifie cette irréversibilité, l'*entropie*. La description probabiliste de la physique statistique sera complètement formalisée par Josiah Willard Gibbs dans sa version classique. La physique statistique quantique sera formulée quelques années plus tard avec les contributions essentielles de Max Planck, d'Albert Einstein, d'Enrico Fermi, de Wolfgang Pauli, de Satyendranath Bose et de Paul Dirac.

Première partie

Le formalisme de la physique statistique à l'équilibre

Chapitre 1

La structure générale de la physique statistique

La grande dépendance des systèmes macroscopiques aux conditions initiales oblige à repenser la notion même d'*équilibre*. En effet, pour un système microscopique classique, l'équilibre stable s'obtient très généralement en minimisant l'énergie potentielle du système. En physique quantique, les états stationnaires sont quant à eux des états propres du hamiltonien. Dans les deux cas, les états d'équilibre stable sont bien définis et ne sont que peu modifiés si l'on applique une perturbation minime.

En revanche, un système macroscopique est composé d'un très grand nombre de constituants élémentaires et sa trajectoire dans l'espace des phases est extrêmement sensible à la moindre perturbation extérieure ou à la moindre modification de son micro-état initial. En fait, celui-ci évolue en permanence entre tous ses micro-états avec des temps caractéristiques extraordinairement faibles : de l'ordre de 10^{-31} s pour les temps les plus fondamentaux ! Par conséquent, l'observateur ne peut espérer connaître ou prédire le micro-état courant. Il n'accède à ce micro-état que via sa fréquence d'apparition au cours de l'évolution du système, fréquence qui peut se définir en considérant le système sur un temps intermédiaire, très court devant les temps typiques de l'évolution macroscopique mais très long devant les temps de transition entre micro-états (10^{-31} s). Pendant ce temps intermédiaire, le système explore donc un très grand nombre de fois ses micro-états accessibles, dessinant ainsi une *distribution de probabilités* $D(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ dans l'espace des phases. Toute mesure d'une observable, s'effectuant sur un temps caractéristique grand devant les temps microscopiques d'évolution du système, correspond donc à une moyenne de l'observable opérée sur l'ensemble des micro-états visités, pondérée par les fréquences d'apparition de ces micro-états. L'équilibre macroscopique du système se comprend alors comme un état stationnaire de cette distribution de probabilités, appelé également **ensemble statistique**.

Nous distinguerons donc dans la suite de cet ouvrage trois types d'états :

- Les **états individuels** de particules ou de constituants. Ce sont les états que peuvent occuper les constituants élémentaires du système considéré. En physique, ce sont par exemple des états d'énergie à une particule dans un puits quantique. Lorsque les écarts entre les niveaux d'énergie sont très faible, nous verrons plus loin que l'on peut recourir à la notion de *densité d'états* continue.
- Les **micro-états** de systèmes : ce sont des états microscopiques du système complet, caractérisés par l'ensemble des états individuels occupés par chaque constituant élémentaire. Pour un système quantique constitué de N particules identiques, un micro-état est un état quantique à N particules indiscernables, et donc symétrique ou antisymétrique dans l'échange de deux quelconques de ces particules, selon qu'il s'agisse soit des bosons ou des fermions.
- Les **macro-états** de systèmes : ces états sont des regroupements de micro-états ayant les mêmes caractéristiques macroscopiques : énergie totale, volume, pression, selon les paramètres retenus par l'observateur. Leur définition dépend donc de l'observateur. Un système macroscopique parcourant de nombreux micro-états mais en demeurant à l'intérieur d'un même macro-état donnera l'impression d'être stationnaire, ou en équilibre.

1.1 États individuels

1.1.1 La densité d'états de particules quantiques libres

Un exemple particulièrement important de calcul de densité d'états individuels est celui de la densité d'états de particules quantiques libres dans une enceinte parallélépipédique. Cette densité nous servira par la suite pour étudier les propriétés thermodynamiques du gaz parfait, des fluides classiques, des électrons dans les métaux ou encore d'un gaz de photons à l'équilibre. Ce calcul joue un rôle fondamental en physique statistique et peut se généraliser à n'importe quelle dimension d'espace. Il permet entre autres d'expliquer nombre de propriétés des systèmes unidimensionnels et bidimensionnels. Nous allons voir ce calcul ici dans le cas tridimensionnel.

On considère donc une boîte de dimensions L_x , L_y et L_z , et par conséquent de volume $V_0 = L_x L_y L_z$. Dans le cadre de la théorie quantique, les impulsions des particules sont reliées à leurs vecteurs d'onde par la relation de de Broglie : $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Il faut donc déterminer les valeurs possibles de \vec{k} dans la boîte.

Plusieurs choix sont possibles pour les conditions aux bords des états quantiques. Elles donnent des résultats équivalents. Pour des raisons de

commodité, nous allons retenir les conditions dites de **Born–von Karman**, c'est-à-dire des conditions aux limites périodiques. Dans ce cas, les vecteurs d'onde des états propres du hamiltonien à une particule sont du type :

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(n_x \times \frac{2\pi}{L_x}, n_y \times \frac{2\pi}{L_y}, n_z \times \frac{2\pi}{L_z} \right) \quad (1.1)$$

où n_x , n_y et n_z sont des entiers relatifs. La densité d'états pour une particule, c'est-à-dire le nombre d'états par élément de volume dans l'espace des vecteurs d'onde est donc :

$$\frac{d^3N}{L_x L_y L_z} = \frac{dk_x}{2\pi} \times \frac{dk_y}{2\pi} \times \frac{dk_z}{2\pi} = V_0 \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = V_0 \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (1.2)$$

On voit là une propriété importante d'une population de particules libres : la densité d'états est **constante** en tout point de l'espace des vecteurs d'onde, ou encore en tout point de l'espace des impulsions. Pour obtenir le nombre de micro-états dans un volume donné de l'espace des impulsions à N_0 particules, il suffit donc de diviser ce volume par celui de la maille élémentaire, soit $\left(\frac{(2\pi\hbar)^3}{V_0}\right)^{N_0}$. (Il est équivalent de considérer que la « granularité » de l'espace des phases est \hbar^{3N_0} et que l'on doit multiplier le nombre d'états dans l'espace des impulsions par $V_0^{N_0}$ qui est l'intégration sur la partie spatiale de l'espace des phases.)

On va maintenant passer de cette densité d'états volumique dans l'espace des \vec{p} à une densité en énergie. Pour cela, on suppose l'*isotropie* des phénomènes physiques étudiés, autrement dit que toutes les quantités que l'on va intégrer avec cette densité sont indépendantes de la direction du vecteur \vec{p} et ne dépendent que de sa norme p . On peut alors transformer l'élément de volume tridimensionnel en coordonnées sphériques puis intégrer l'angle solide¹ :

$$d^3p \rightarrow p^2 dp d\Omega \rightarrow 4\pi p^2 dp \quad (1.3)$$

On passe alors à une densité d'états en énergie en utilisant la relation énergie-impulsion de la particule, $E = p^2/2m$:

$$\begin{aligned} dN &= \frac{V_0}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp = \frac{V_0}{2\pi^2\hbar^3} 2mE \sqrt{\frac{m}{2E}} dE \\ &= \frac{V_0}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \end{aligned} \quad (1.4)$$

1. dans le cas 1D ou 2D, on doit utiliser la transformation correspondante, soit $2dp$ ou $2\pi pdp$ respectivement (le facteur 2 à 1D provient du fait qu'on passe d'une intégration sur les réels à une intégration sur les réels positifs).

Pour des particules de spin J , à chaque niveau d'énergie peuvent correspondre $(2J + 1)$ états quantiques, chaque état correspondant à une valeur de la composante du spin suivant Oz. La densité par unité de volume d'états libres de particules de spin J est donc :

$$\frac{1}{V_0} \frac{dN}{dE} = \frac{2J + 1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (1.5)$$

On voit donc qu'à trois dimensions, cette densité est proportionnelle à la racine de l'énergie. À deux dimensions, elle est constante (indépendante de l'énergie), et à une dimension, elle est inversement proportionnelle à la racine de l'énergie.

En affectant l'un de ces états individuels à chacune des particules du système, on crée ainsi un micro-état du système total. Nous verrons par la suite comment ce calcul peut s'appliquer à des systèmes de particules indépendantes, classiques ou quantiques, de manière très générale.

1.2 La comptabilité des micro-états

Nous allons maintenant nous intéresser à compter le nombre de micro-états que l'on peut créer lorsque l'on dispose d'un nombre donné d'états individuels. Lorsqu'un système peut être décrit comme un assemblage de N constituants élémentaires pouvant occuper indifféremment un nombre G d'états individuels distincts (et l'on rencontrera par la suite de tels systèmes), alors il est aisément de comptabiliser combien de micro-états différents recouvrent *exactement* la même situation macroscopique. Nous allons effectuer ce calcul tout d'abord pour des particules classiques discernables. Puis nous passerons au cas des particules quantiques, en distinguant selon qu'il s'agisse de *bosons* ou de *fermions*. Enfin, nous verrons que, dans la limite où le nombre d'états individuels disponibles est très grand, les expressions obtenues pour les bosons ou les fermions convergent asymptotiquement vers le même nombre qui correspondrait à la situation de particules classiques indiscernables.

1.2.1 Particules classiques

Le cas des particules classiques discernables est assez simple. Il s'agit de déterminer le nombre W de micro-états que l'on peut construire à partir de N particules pouvant occuper chacune un état individuel parmi G états (plusieurs particules pouvant être dans le même état individuel, voir partie gauche de la figure 1.1). Ce nombre est :

$$W = G^N$$

1.2.2 Particules quantiques

En mécanique quantique, on distingue deux grands types de particules selon la valeur de leur spin :

- Les particules de spin entier, appelées **bosons**, dont les fonctions d'onde à plusieurs particules sont complètement symétriques dans l'échange de deux quelconques d'entre elles. Le photon est un exemple de boson.
- Les particules de spin demi-entier, appelées **fermions**, dont les fonctions d'onde à plusieurs particules sont complètement antisymétriques dans l'échange de deux quelconques d'entre elles. Les constituants courants de la matière (électron, proton, neutron) sont des fermions de spin $1/2$. L'antisymétrie de la fonction d'onde a une conséquence importante : si l'on considère deux fermions, et que l'on suppose qu'il n'existe qu'un seul état à une particule disponible, alors le seul état antisymétrique que l'on puisse construire est identiquement nul. Il est donc impossible d'avoir deux fermions identiques dans le même état quantique : ce principe est connu sous le nom de **principe d'exclusion de Pauli**.

Ces contraintes sur la forme de la fonction d'onde à N particules, à la fois pour les fermions et les bosons, exercent une influence sur le nombre de micro-états possibles du système. Considérons par exemple deux particules dans un système disposant de trois états individuels possibles par particule (figure 1.1). Évaluons le nombre de micro-états possibles dans chacun des cas : particules discernables, particules indiscernables bosoniques, particules indiscernables fermioniques :

- Pour des particules discernables (voir section précédente) chaque particule peut occuper indifféremment chacun des trois états, ce qui donne $3^2 = \mathbf{9}$ micro-états possibles pour le système total.
- Pour des bosons, il faut en fait diviser par deux simplement le nombre de micro-états où les particules occupent des états individuels différents, et compter pour 1 chaque micro-état où les particules occupent le même état individuel. Le nombre total de micro-états du système de deux bosons est donc $6/2! + 3 = \mathbf{6}$.
- Pour des fermions, il faut diviser par deux également le nombre de micro-états où les particules occupent des états individuels différents, mais cette fois ôter tous les micro-états où elles occupent le même état individuel. Le nombre total de micro-états du système de deux fermions est donc $6/2! = \mathbf{3}$.

On peut généraliser ce raisonnement au cas de N particules pouvant occuper G états individuels :

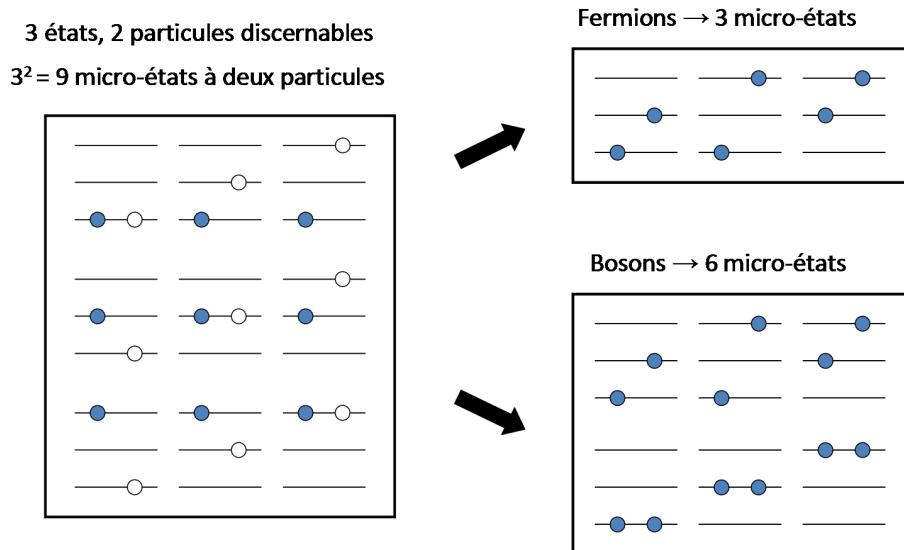


FIGURE 1.1 – Comptabilité des micro-états à partir des états individuels de particule. À gauche, le comptage classique de deux particules discernables pouvant occuper trois états individuels. À droite, les comptages respectifs pour des particules bosoniques ou fermioniques. La mécanique quantique modifie le nombre de micro-états disponibles pour le système.

- Pour des fermions, le raisonnement est assez simple : puisque deux fermions ne peuvent occuper le même état, le nombre total de micro-états du système correspond simplement aux nombres de façons de choisir N états individuels différents parmi G disponibles. Le nombre total de micro-états est donc :

$$\binom{G}{N} = \frac{G!}{N!(G-N)!}$$

- Pour des bosons, le nombre de micro-états du système correspond au nombre de façons de remplir G cases avec N particules indiscernables. Si on trace sur une ligne les G états comme G cases, et que l'on écrit chaque configuration comme une succession ordonnée des N particules et $(G-1)$ frontières de cases, alors chaque configuration peut être décrite comme une suite de $(N+G-1)$ symboles, parmi lesquels $(G-1)$ symboles de changement de case et N symboles de particules. La donnée d'une configuration consiste à choisir les positions des N particules dans ces $(N+G-1)$ symboles. Il y en a donc :

$$\binom{N+G-1}{N} = \frac{(N+G-1)!}{N!(G-1)!}$$

On le voit, le caractère quantique des particules modifie la comptabilité des micro-états. Lorsque les particules sont des bosons, le nombre de micro-états dans lesquels les particules occupent des états individuels différents diminue par rapport au cas classique, au profit des micro-états où les particules occupent des états identiques. Dans une interprétation classique, on pourrait dire que les particules ont une tendance à se rassembler sur les mêmes états, cette *attraction* apparente des bosons n'étant en fait qu'un simple effet de comptage.

Dans le cas de fermions au contraire, les micro-états dans lesquels les particules occupent des états individuels identiques disparaissent pour ne laisser place qu'à ceux où les particules occupent des états individuels différents, en raison du principe d'exclusion de Pauli. Dans une interprétation classique, les particules semblent subir une *réciprocité* apparente.

Lorsque le nombre d'états individuels disponibles est très grand devant le nombre de particules N , les deux expressions ci-dessus présentent un comportement asymptotique identique, qu'il s'agisse de bosons ou de fermions :

$$\begin{cases} \binom{G}{N} = \frac{G!}{N!(G-N)!} = \frac{G(G-1)\cdots(G-N+1)}{N!} \approx \frac{G^N}{N!} \\ \binom{N+G-1}{N} = \frac{(N+G-1)!}{N!(G-1)!} = \frac{(G+N-1)(G+N-2)\cdots G}{N!} \approx \frac{G^N}{N!} \end{cases}$$

On retrouve l'expression du nombre de micro-états pour des particules classiques, mais divisée par $N!$ qui est simplement le nombre de permutations parmi N particules. Ceci traduit leur caractère indiscernable. Cette expression correspond à ce que l'on appelle **l'approximation de Maxwell-Boltzmann**. Dans notre exemple initial à 3 états et 2 particules, cela reviendrait à diviser le nombre d'états classiques (9) par $2! = 2$. On trouverait donc un nombre total de micro-états égal à **4,5!**. De fait, ce nombre n'est pas entier car le calcul ne devient exact que dans la limite asymptotique où le nombre d'états individuels G est très grand devant le nombre N de particules du système.

1.3 Les ensembles statistiques

A l'échelle macroscopique, l'état du système peut être caractérisé par des grandeurs mesurables, accessibles à l'expérimentateur ou à l'observateur. Ces grandeurs présentent des fluctuations car la mesure ne s'effectue pas sur un seul micro-état du système, mais sur l'ensemble des micro-états que parcourt le système pendant le temps intermédiaire décrit au paragraphe précédent. Néanmoins, certaines conditions de préparation permettent de s'assurer que des quantités seront conservées exactement, contraignant ainsi le système considéré et réduisant l'espace des phases qui lui est accessible. Ces conditions sont :

- **Le système isolé** : le système est totalement isolé de l'environnement extérieur, et ne peut échanger avec lui ni énergie, ni impulsion, ni moment cinétique. Son nombre de constituants est fixé et conservé, ainsi que le volume qu'il occupe. La distribution d'équilibre dans l'espace des phases dans ce cas porte le nom d'**ensemble microcanonique**.
- **Le système fermé** : le système possède un nombre de particules fixé et conservé, ainsi qu'un volume constant. Il peut néanmoins échanger de l'énergie, de l'impulsion ou du moment cinétique avec son environnement extérieur. Ceci correspond au cas le plus courant d'objets solides en contact avec un environnement extérieur (un thermostat) en l'absence de réaction chimique, de transfert de particules ou de volume. La distribution d'équilibre dans l'espace des phases porte le nom d'**ensemble canonique**.
- **Le système ouvert** : le système peut échanger de l'énergie, mais également, selon le cas, des particules, du volume, etc... Dans le cas où le système ne peut échanger en fait que de l'énergie et des particules avec son environnement extérieur, la distribution d'équilibre dans l'espace des phases correspond à ce que l'on appelle l'**ensemble grand canonique**.

Enfin, le système peut être également contraint par des champs externes (champ électrique, magnétique, ...) dans lequel il est plongé. Une observable macroscopique mesurée sur un système peut donc, soit être définie avec précision, soit subir des fluctuations dépendantes du micro-état dans lequel le système se trouve au moment de la mesure. En réalité, nous allons voir maintenant que ces fluctuations sont négligeables pour la plupart des grandeurs mesurables dans les systèmes macroscopiques.

1.4 Les systèmes extensifs - la limite thermodynamique

De nombreuses grandeurs physiques des systèmes étudiés possèdent une propriété qui va jouer un rôle essentiel dans l'utilisation de l'approche probabiliste qui permet de passer des lois microscopiques à des théories macroscopiques déterministes. Cette propriété essentielle est l'**extensivité** ou additivité de ces grandeurs. Elle est évidente pour le nombre de particules ou le volume : le nombre de particules d'un système constitué de deux sous-systèmes indépendants est la somme des nombres des particules de chacun des sous-systèmes séparés. Cette propriété est également vérifiée pour l'énergie cinétique. Nous verrons aux chapitres 2 et 4 que l'énergie potentielle est également additive dans l'hypothèse du *couplage faible*.

Considérons donc une observable A qui peut s'écrire comme la somme de contributions indépendantes des N constituants qui composent le système : $A = \sum_i a_i$, les grandeurs a_i pouvant être représentées comme une variable aléatoire possédant une valeur moyenne \bar{a} et un écart-type σ . D'après le **théorème de la limite centrale**, la distribution des valeurs mesurées pour A s'approche alors d'une *loi gaussienne* dans la limite des grandes valeurs de N (figure 1.4). Cette gaussienne a pour moyenne $N\bar{a}$ et pour écart-type $\sqrt{N}\sigma$. La fluctuation relative de la grandeur A (le rapport entre écart-type et moyenne) notée $\Delta_r A$ est alors :

$$\Delta_r A = \frac{\sqrt{N} \sigma}{N \bar{a}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma}{\bar{a}} = \frac{\Delta_r a}{\sqrt{N}} \quad (1.6)$$

La fluctuation relative sur la mesure de A décroît donc comme l'inverse de \sqrt{N} . Pour des systèmes macroscopiques où N est de l'ordre du nombre d'Avogadro, donc de l'ordre de 10^{23} , la fluctuation relative est ainsi inférieure à 10^{-11} ! Il est donc impossible de distinguer par la mesure, dans la plupart des cas courants, une grandeur A déterminée de façon absolue par des contraintes imposées sur le système d'une grandeur fluctuante dont la valeur est le résultat de la somme de contributions microscopiques indépendantes.

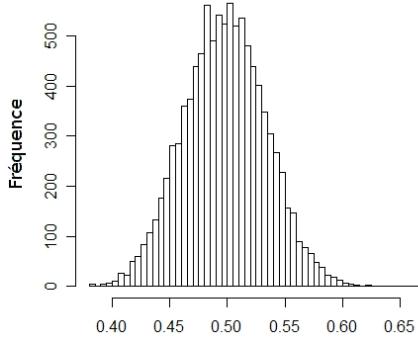


FIGURE 1.2 – Illustration du théorème de la limite centrale : séries de tirages pour une variable $S_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$, où x est une variable binaire prenant les valeurs 0 et 1 avec probabilités $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Plus N est grand, plus la distribution de S_N se rapproche d'une gaussienne, avec un écart-type relatif qui diminue comme $\frac{1}{\sqrt{N}}$ autour de la moyenne (ici $\bar{S} = 0,5$).

Dans la limite où N est infini, les fluctuations relatives de toutes les grandeurs macroscopiques s'annulent et le système apparaît parfaitement déterminé. Cette limite porte le nom de **limite thermodynamique**.

1.5 Ergodicité

A l'équilibre, la valeur d'une observable macroscopique A du système peut être calculée en effectuant une moyenne de cette observable pendant un intervalle de temps intermédiaire τ , grand devant les fluctuations microscopiques entre micro-états, et petit devant les temps d'évolution macroscopiques du système :

$$A_{macro} = \bar{A}_\tau \quad (1.7)$$

Par ailleurs, on peut également évaluer l'observable A du système à l'équilibre macroscopique en calculant la moyenne $\langle A \rangle$ sur l'ensemble des micro-états réalisant les contraintes macroscopiques imposées au système, comme par exemple la valeur de l'énergie totale. Pour une très large classe de systèmes *isolés* dits **ergodiques**, classe qui comprend tous les systèmes que nous étudierons dans ce cours, les deux moyennes sont égales.

Cette hypothèse d'*ergodicité* est très importante car elle permet de relier la mesure pratique d'une quantité physique, effectuée pendant un temps court pour l'observateur mais très long pour l'évolution interne du système, à une moyenne établie sur un ensemble statistique de l'espace des phases,

c'est-à-dire sur un nombre de micro-états bien supérieur à celui que le système macroscopique va explorer au cours de la mesure. Celui-ci décrit en fait une fraction limitée de tous les micro-états possibles, mais néanmoins représentative. Cette hypothèse ergodique est en particulier vérifiée pour les systèmes dynamiques dits *mélangeants*, autrement dit qui « perdent la mémoire » de leur état initial au cours leur évolution. Il faut cependant souligner qu'il existe des systèmes non ergodiques dont la dynamique d'exploration de l'espace des phases est extrêmement non homogène. De manière générale, cette hypothèse d'ergodicité doit être admise et n'a pu être démontrée réellement rigoureusement que dans quelques cas particuliers.

1.6 La dynamique probabiliste

Formuler les systèmes macroscopiques en termes probabilistes n'est pas suffisant, encore faut-il pouvoir décrire une dynamique de ces systèmes dans ces mêmes termes et en extraire un état stationnaire à long terme, qui définira donc par essence ce qu'est *l'équilibre thermodynamique*. Cette dynamique fondamentale va être apportée par l'*équation maîtresse* que nous verrons au chapitre 2. Elle va permettre de faire le pont entre les propriétés microscopiques des systèmes, traduite dans la dynamique élémentaire des probabilités, et leurs propriétés macroscopiques *émergentes*.

Parmi ces propriétés macroscopiques, l'*entropie* va jouer un rôle central car elle traduit de manière quantitative l'irréversibilité introduite par l'approche probabiliste, irréversibilité qui va ensuite servir de socle à la définition de l'équilibre thermodynamique.

1.7 L'apport de la physique quantique

Historiquement, la première théorie de physique statistique, la théorie cinétique des gaz, tout comme la formalisation des ensembles statistiques par Gibbs, ont été élaborés avant l'avènement de la physique quantique. Néanmoins, cette dernière a permis de lever nombre de paradoxes existants et d'expliquer de nombreuses propriétés macroscopiques, l'une des plus notables étant sans doute la capacité calorifique des corps. On peut mentionner trois apports extrêmement importants de la physique quantique à la physique statistique :

1. **La statistique des particules** : en physique quantique, un système constitué de N particules n'est pas représenté par N états quantiques, ou encore N fonctions d'onde différentes en interaction, mais par un seul état à N particules. Lorsque les particules sont identiques, cet état doit être **symétrique** ou **antisymétrique** dans l'échange de deux quelconques de ces particules, en fonction du spin des particules. Si ce dernier est entier, les particules sont des *bosons*, et l'état à

plusieurs particules est symétrique dans l'échange de deux d'entre elles. Si le spin est demi-entier, les particules sont des *fermions* et l'état à plusieurs particules est antisymétrique dans l'échange.

Cette contrainte imposée sur les états quantiques à plusieurs particules identiques entraîne une modification de la densité de micro-états possibles pour le système. Nous avons déjà vu en particulier que, lorsque le nombre de particules est comparable au nombre d'états individuels accessibles, cette modification se traduit par une **attraction apparente** pour les bosons et par une **répulsion apparente** pour les fermions.

En revanche, lorsque le nombre d'états individuels disponibles est très grand devant le nombre de particules, cette modification de la statistique n'apparaît plus qu'au travers de l'**indiscernabilité** des particules, indiscernabilité qui permettra notamment de comprendre et de lever le *paradoxe de Gibbs* sur l'entropie des gaz parfaits.

2. **La discrétisation des énergies** : contrairement à la physique classique, les énergies des états individuels des particules en physique quantique sont quantifiées, qu'il s'agisse des états de particules libres dans une boîte de taille finie, des niveaux d'énergie de vibration des atomes autour de leurs positions dans un cristal ou encore des énergies de liaison des électrons autour des atomes. Les énergies thermiques typiques d'un constituant d'un système thermodynamique à température T sont de l'ordre de $k_B T$, k_B étant la constante de Boltzmann. A température ambiante, cette énergie vaut environ 25 meV. Si l'écart entre les niveaux d'énergie quantifiés est très inférieur à cette valeur, la densité d'états individuels apparaît sous la forme d'une densité d'états continue et l'on ne perçoit pas la quantification des états. En revanche, à très basse température, cette quantification pourra apparaître et influer sur les propriétés macroscopiques observées.
3. **L'unicité de l'état fondamental** : Même si le système est constitué de N particules identiques, la physique quantique permet de démontrer que l'état fondamental est un état complètement cohérent entre toutes les particules et qu'il est unique. A température nulle, le système occupe cet état avec probabilité 1. Nous verrons au chapitre 2 que l'entropie du système s'écrit $k_B \log W$, W étant le nombre de micro-états correspondant au macro-état du système. Dans ce cas, $W = 1$ et donc l'entropie est nulle. La physique quantique permet donc de retrouver le **principe de Nernst** qui postule l'annulation de l'entropie à température nulle.

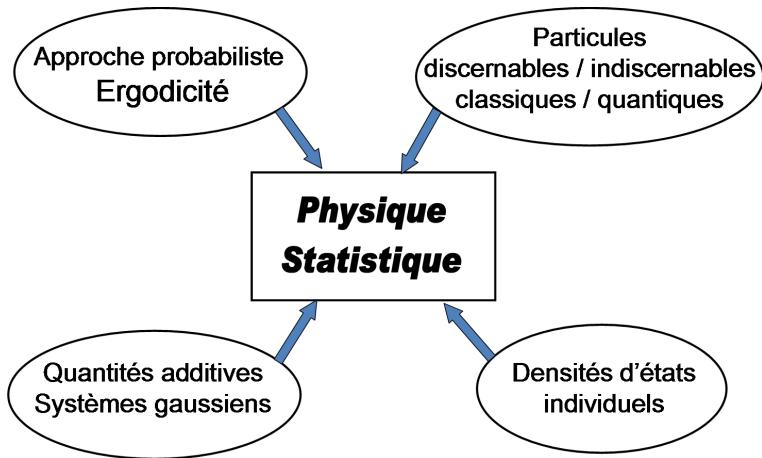


FIGURE 1.3 – Structure générale de la physique statistique.

1.8 La structure générale de la physique statistique

On peut ainsi résumer donc les éléments qui vont constituer les fondements à la physique statistique des systèmes (figure 1.7) :

- La formulation probabiliste de l'occupation des micro-états, remplaçant la dynamique déterministe classique ou quantique.
- Des propriétés extensives qui débouchent sur des distributions gaussiennes pour les grands systèmes.
- Des statistiques de particules indiscernables (bosons ou fermions).
- Des densités d'états discrètes ou continues qui décrivent la physique microscopique du système étudié.
- Enfin, l'hypothèse ergodique qui permet de lier équilibre temporel et distribution de probabilités dans l'espace des phases.

Attaquons-nous maintenant à la formulation probabiliste de l'évolution des systèmes à grand nombre de constituants.

Chapitre 2

L'approche probabiliste

2.1 Les ensembles

Dans l'impossibilité que nous sommes de pouvoir acquérir, stocker, manipuler l'ensemble des informations nécessaires à la connaissance exhaustive d'un système macroscopique (par exemple en physique classique, la totalité des données des positions et des impulsions de chacune des particules élémentaires qui le composent), et d'autre part ne pouvant pas non plus prédire l'évolution déterministe de l'état complet de ce système à tout temps, nous allons donc recourir à une description probabiliste de l'état du système. Cette description va se caractériser par l'établissement d'une mesure de probabilité sur l'espace des micro-états, ou *espace des phases*. Les mesures d'équilibre, également appelées *ensembles statistiques de Gibbs*¹, seront différentes selon les contraintes imposées au système et selon ses capacités d'interaction avec l'environnement extérieur. Parmi tous les types de contraintes possibles, quelques ensembles jouent un rôle particulièrement important :

- **L'ensemble microcanonique** : Cet ensemble correspond aux systèmes *isolés* qui ne peuvent échanger ni énergie, ni impulsion, ni moment cinétique avec l'environnement externe. Nous verrons plus loin qu'il se traduit par une mesure de probabilité uniforme sur un sous-espace de l'espace des phases correspondant à une variété d'énergie constante. On se fixe donc une énergie totale, et la mesure uniforme portée par l'ensemble des états ayant cette énergie définit l'ensemble microcanonique. Cet ensemble est en général assez difficile à manipuler car il faut pouvoir calculer et contrôler exactement l'énergie d'un système, ce qui est rarement le cas dans la réalité.

1. Le nom d'ensemble provient du fait qu'une mesure de probabilité sur l'espace des phases peut être vue comme un ensemble de systèmes tests échantillonnes de façon représentative sur l'espace des micro-états accessibles.

- **L'ensemble canonique** : Cet ensemble correspond au cas le plus courant (d'où le nom de canonique), c'est-à-dire au cas d'un système bien défini quant à son nombre de constituants élémentaires, mais pouvant échanger de l'énergie avec son environnement extérieur. Ces systèmes sont dits *fermés*. Cela se traduit par une mesure de probabilité où l'on ne fixe plus l'énergie, mais la *température*. Nous verrons plus loin dans ce chapitre comment se définit cette dernière, et au chapitre suivant que la mesure d'équilibre n'est plus uniforme sur l'espace de phases mais qu'elle dépend de l'énergie, chaque micro-état ayant une probabilité d'apparition proportionnelle à son *poids de Boltzmann-Gibbs*, poids qui décroît exponentiellement avec l'énergie.
- **L'ensemble grand canonique** : cet ensemble correspond aux systèmes pouvant perdre ou gagner des particules, comme par exemple un milieu solide placé dans une enceinte dans laquelle une partie de ses atomes peuvent se sublimer, c'est-à-dire passer en phase gazeuse. On parle alors de systèmes *ouverts*. Non seulement l'énergie totale du système fluctue mais également son nombre de constituants.
- **L'ensemble T-P** : cet ensemble correspond au cas où l'on autorise le système à échanger de l'énergie et du volume avec l'environnement extérieur, tout en conservant constant le nombre de ses constituants. Ceci correspond par exemple à beaucoup de systèmes courants, en *conditions normales de température et de pression*.

2.2 L'équation maîtresse

Nous allons maintenant écrire l'équation d'évolution probabiliste d'un système de N particules, d'énergie totale U et de volume V fixés. Par hypothèse, ce système occupe successivement et très rapidement un grand nombre d'états ($|\alpha_i\rangle$) possibles, i étant l'indice numérotant tous ces états. En d'autres termes, même dans un intervalle de temps très court devant les temps caractéristiques de l'évolution macroscopique du système, ce dernier aura pu parcourir un très grand nombre d'états quantiques. On peut donc représenter son état « statistique » pendant cet intervalle dt par la donnée de toutes les probabilités de trouver le système dans chacun de ses états élémentaires. On note ces probabilités sous la forme d'un vecteur $\Pi(t)$ qui possède autant de coordonnées que le système a de micro-états :

$$\Pi(t) = (p_i(t))_{1 \leq i \leq W} \quad (2.1)$$

Attention : Le vecteur $\Pi(t)$ ne représente pas un état cohérent dans la base des états quantiques ($|1\rangle, |2\rangle, \dots, |W\rangle$) (où les coefficients p_i joueraient le rôle d'amplitudes de probabilité complexes). Il s'agit de ce que l'on appelle

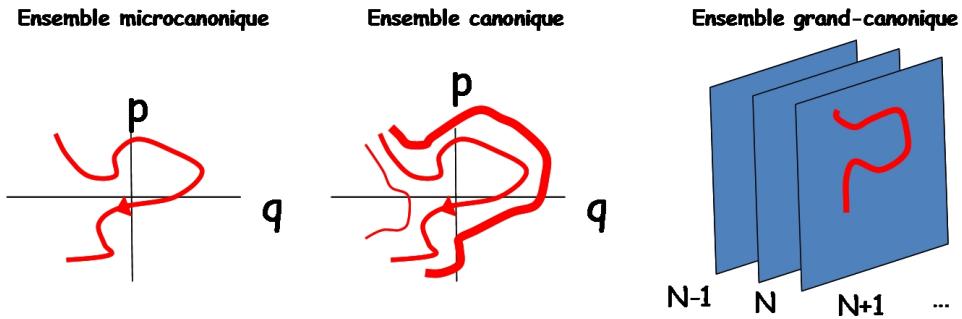


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des trois principaux ensembles statistiques de Gibbs. A gauche, l'ensemble microcanonique correspond à une mesure de l'espace des phases pour un système isolé. Cette mesure est portée par une variété à énergie constante (de codimension 1). Au centre, l'ensemble canonique explore l'ensemble de l'espace des phases, avec des poids différents selon l'énergie du système. A droite, l'ensemble grand canonique correspond à une mesure qui explore des espaces des phases à nombre variable de particules (et donc à nombre variable de dimensions).

un **mélange statistique**. Les composantes de ce vecteur sont *réelles* et *positives*, de somme 1 : elles représentent les probabilités de trouver le système dans chacun des états $|i\rangle$ dans l'intervalle de temps $(t, t + dt)$. Un état cohérent (représenté par un vecteur complexe) nous fournirait une connaissance parfaite du système à l'instant t et donc de son évolution dans le cas d'un système isolé. Nous avons vu que l'extrême sensibilité aux conditions initiales nous oblige à renoncer à cette connaissance et à lui substituer cette notion de mélange statistique (représenté par un vecteur réel positif).

Considérons donc un état initial parfaitement déterminé, par exemple constitué du seul micro-état $|j\rangle$. Ceci correspond à un mélange statistique qui s'écrirait $(0, \dots, 1, \dots, 0)$, le 1 étant en position j . Après un temps dt , la probabilité de trouver le système dans le micro-état $|i\rangle$ avec i différent de j est infinitésimale : on peut l'écrire sous la forme $a_{ij} \times dt$, où a_{ij} est donc une **amplitude de transition par unité de temps**. Comme la somme de toutes les probabilités de transition doit être égale à 1, la probabilité pour que le système reste dans l'état $|j\rangle$ est donc :

$$1 - \sum_{i \neq j} a_{ij} dt \quad (2.2)$$

Lorsque l'on part à l'instant t non pas d'un état pur mais d'un mélange statistique caractérisé par les probabilités $(p_j(t))_{1 \leq j \leq W}$, la probabilité de se

retrouver dans l'état $|i\rangle$ à $t + dt$ est donc :

$$p_i(t + dt) = \left(1 - \sum_{j \neq i} a_{ji} dt\right) p_i(t) + \sum_{j \neq i} a_{ij} dt p_j(t) \quad (2.3)$$

Elle s'obtient en additionnant la probabilité d'être resté dans le même état (premier terme du membre de droite) et les probabilités de venir d'états différents de i (seconde somme du membre de droite). En introduisant le coefficient a_{ii} tel que $a_{ii} = -\sum_{j \neq i} a_{ji}$, on peut alors réécrire l'équation d'évolution de p_i sous la forme :

$$\frac{p_i(t + dt) - p_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^W a_{ij} p_j(t) \quad (2.4)$$

ou encore :

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{j=1}^W a_{ij} p_j = \sum_{j \neq i} (a_{ij} p_j - a_{ji} p_i) \quad (2.5)$$

L'évolution des probabilités (p_i) d'un système isolé n'est donc pas régie par l'équation de Schrödinger d'un système à N degrés de liberté, mais par une équation dite **équation maîtresse du système isolé**. Cette équation a été introduite par Pauli à partir de l'équation de Schrödinger. Bien que cette description probabiliste puisse apparaître à première vue anodine et tout à fait naturelle, nous allons voir qu'elle implique en fait une perte d'informations irrémédiable. En effet, sommant des probabilités et non des amplitudes, comme c'est le cas en mécanique quantique pour l'évolution d'un système à plusieurs états, il devient impossible de conserver des états cohérents aux temps très longs. On a donc là une différence de fond entre les états cohérents de la mécanique quantique et les mélanges statistiques de la physique statistique.

Revenons à l'équation d'évolution des probabilités $p_i(t)$. Les coefficients (a_{ij}) peuvent être vus comme les composantes d'une grande matrice \mathcal{A} de taille $W \times W$, W étant le nombre de micro-états du système. L'équation d'évolution des probabilités s'écrit alors :

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_i \\ \vdots \\ p_W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sum_{j \neq 1} a_{j1} & \dots & a_{1i} & \dots & a_{1W} \\ \vdots & \ddots & \vdots & & \vdots \\ a_{i1} & \dots & -\sum_{j \neq i} a_{ji} & \dots & a_{iW} \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{W1} & \dots & a_{Wi} & \dots & -\sum_{j \neq 1} a_{jW} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ \vdots \\ p_i \\ \vdots \\ p_W \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Les propriétés de la matrice de transition $\mathcal{A} = (a_{ij})$ sont les suivantes :

- Ses coefficients sont indépendants du temps. C'est là une hypothèse de **stationnarité** qui est naturelle si l'on s'intéresse au système dans son ensemble, et que l'on considère l'invariance des lois physiques par translation dans le temps. Par ailleurs, cela implique immédiatement que l'état probabilisé du système à un instant $t + dt$ ne dépend que de son état à l'instant t précédent et non pas de son histoire antérieure. En théorie des probabilités, ce type de processus porte de le nom de **chaîne de Markov**. Les chaînes de Markov sont dites « sans mémoire ». Là réside la source même de l'irréversibilité macroscopique.
- La matrice de transition \mathcal{A} est symétrique : $a_{ij} = a_{ji}$. C'est la conséquence de la réversibilité des processus physiques par retournement du temps à l'échelle microscopique. Cette symétrie traduit l'absence de flèche du temps à l'échelle du temps dt (qui reste cependant très grand devant les temps d'évolution microscopique). On parle alors de **micro-réversibilité**. De fait, on verra également que l'évolution déduite de cette matrice de transition est irréversible même si l'équilibre atteint est, lui, réversible.
- La somme des coefficients d'une ligne (ou d'une colonne en raison de la symétrie de la matrice) est égale à 0. Cette propriété est nécessaire pour la conservation de la somme des probabilités.
- Des propriétés précédentes, on peut déduire que les valeurs propres de cette matrice sont toutes négatives. La valeur propre maximale est 0 et le vecteur propre correspondant est celui dont toutes les composantes sont égales : $(1, 1, \dots, 1)$. On supposera par ailleurs que cette valeur propre est non dégénérée. Ce n'est pas vrai en toute généralité, mais les cas typiques où l'on peut rencontrer une valeur propre nulle dégénérée sont ceux où l'on peut découper l'espace des phases en deux ou plusieurs sous-parties non communicantes via les amplitudes de probabilités, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse de système « mélangeant ».

Si l'on poursuit la description vectorielle en considérant que les probabilités (p_i) sont les composantes d'un vecteur de taille W , appelé $\Pi(t)$, alors l'équation maîtresse s'écrit :

$$\frac{d\Pi}{dt} = \mathcal{A} \Pi(t) \quad (2.7)$$

Cette équation différentielle peut se résoudre formellement en introduisant l'exponentielle de la matrice A :

$$\Pi(t) = \exp(t\mathcal{A}) \Pi(0) \quad (2.8)$$

Nous verrons plus loin comment la résolution de cette équation permet de démontrer rigoureusement l'expression de l'*entropie* d'un système microcanonique à l'équilibre.

2.3 Réversibilité microscopique et irréversibilité macroscopique

L'irréversibilité de la plupart des phénomènes de notre monde sensible est un fait banalement accepté par notre intuition et notre bon sens. Les objets cassés ne se reforment pas spontanément, les ingrédients mélangés dans un saladier ne se séparent pas de nouveau comme par magie, les composants brûlés dans une réaction chimique ne se rassemblent pas. Il apparaît donc que, non seulement les systèmes macroscopiques évoluent dans la plupart des cas de manière irréversible, mais également que cette évolution s'effectue en « détruisant » de l'ordre.

Pourtant, cette irréversibilité apparemment courante à nos yeux ne semble pas provenir des équations fondamentales de la physique qui sont, elles, invariantes par renversement du temps, autrement dit par transformation $t \rightarrow -t$ (mais également $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, $\vec{B} \rightarrow -\vec{B}$, $\vec{j} \rightarrow -\vec{j}$). Ainsi l'équation fondamentale de la mécanique s'écrit :

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} = \sum_i \vec{F}_i, \quad (2.9)$$

les \vec{F}_i listant ici l'ensemble des forces agissant sur la particule de masse m et de position \vec{x} (sans rapport avec la numérotation des particules de la section précédente). La dérivée seconde en temps y est clairement invariante par renversement du temps. De même, les équations fondamentales de l'électromagnétisme classique, les équations de Maxwell, sont également invariantes par les transformations mentionnées plus haut. L'évolution dans l'espace réel d'un système composé d'un nombre limité de particules ou de degrés de liberté, obtenue en retournant les vitesses de chacun des constituants, sera donc également une trajectoire admissible en physique.

Il semble donc que l'origine de l'irréversibilité de notre monde macroscopique soit à chercher ailleurs. L'irréversibilité est en fait un caractère qui émerge du système en raison du très grand nombre de composants élémentaires qui le constituent, et qui s'applique à la façon dont le système explore son espace des phases (et donc à sa mesure de probabilité de présence dans cet espace). Faire émerger cette irréversibilité de façon rigoureuse n'est cependant pas chose aisée. En effet, ceci implique de pouvoir construire une quantité qui va évoluer de manière irréversible au cours du temps, c'est-à-dire de façon monotone.



FIGURE 2.2 – Ludwig Boltzmann (1844 - 1906)

2.4 L'entropie

C'est Ludwig Boltzmann (figure 2.2) qui le premier a formulé une expression microscopique de la quantité scalaire qui va mesurer l'ordre ou le désordre d'un système, et donc permettre de formaliser l'irréversibilité de son évolution. Cette quantité, introduite par Clausius de manière phénoménologique en thermodynamique en 1865 et baptisée **entropie**, du grec $\eta\tau\rho\pi\eta$ qui signifie *transformation*, est désignée par la lettre S . Parmi toutes les expressions possibles que l'on peut donner à cette mesure de l'irréversibilité, celle qui va être retenue doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales qui vont en faire un objet à la fois intéressant pour caractériser des systèmes statistiques et aisément manipulable :

1. L'entropie est une quantité positive qui mesure le « désordre » interne d'un système, ou encore l'absence d'information d'un observateur sur l'état microscopique du système. Pour un système parfaitement ordonné, ou bien dont on connaît complètement l'état, l'entropie est nulle.
2. L'entropie doit être une quantité extensive. En d'autres termes, l'entropie d'un système macroscopique composé de deux sous-systèmes 1 et 2 indépendants vérifie :

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.10)$$

où S_1 et S_2 sont les entropies respectives des sous-systèmes.

3. L'entropie à l'équilibre d'un système macroscopique isolé pouvant occuper un nombre W de micro-états ne dépend que de la valeur de W .

On considère un système macroscopique isolé composé de deux sous-systèmes indépendants, respectivement notés 1 et 2. Un micro-état du sys-

tème complet correspond donc à la donnée des micro-états des sous-systèmes 1 et 2. S'il y a respectivement W_1 et W_2 micro-états pour chacun des sous-systèmes, alors il existe pour le système complet $W = W_1 \times W_2$ micro-états possibles. Si l'on veut respecter la règle d'additivité de l'entropie à l'équilibre énoncée plus haut, il faut donc que :

$$S(W) = S(W_1 \times W_2) = S(W_1) + S(W_2) \quad (2.11)$$

On en déduit immédiatement que la seule expression possible pour l'entropie à l'équilibre du système isolé est de la forme :

$$S = k \ln(W) \quad , \quad (2.12)$$

k étant une constante positive. C'est la formule de **l'entropie d'un système microcanonique à l'équilibre** énoncée par Ludwig Boltzmann en 1872. Cette formule est à ce point emblématique de l'œuvre de Boltzmann qu'elle est gravée sur sa tombe au cimetière de Vienne (figure 2.4).

La constante qui intervient dans cette formule, notée couramment k_B , porte le nom de **constante de Boltzmann**. Sa dimension (un travail divisé par une température) permet de retrouver l'entropie introduite de manière phénoménologique en thermodynamique. Sa valeur numérique est :

$$k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad \text{ou} \quad k_B = 8,61739 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$$

Il est utile d'avoir en tête la valeur de $k_B T$, l'énergie typique des fluctuations thermiques, à température ambiante ($T = 300$ K) : $k_B T \approx 25$ meV = 1/40 eV. Cette énergie est largement inférieure aux potentiels d'ionisation des atomes calculés en physique quantique, ce qui permet par exemple de comprendre pourquoi les gaz monoatomiques en condition normale présentent une ionisation très faible.

Nous venons donc de déduire l'expression de l'entropie d'un système microcanonique à l'équilibre. Plus généralement, en théorie de l'information, la mesure de l'information que l'on a d'un système pouvant occuper W états possibles avec les probabilités (p_1, p_2, \dots, p_W) , ou encore la mesure de son « désordre », s'écrit :

$$s = -p_1 \ln(p_1) - \dots - p_W \ln(p_W) = - \sum_i p_i \ln(p_i) \quad (2.13)$$

On va donc utiliser de manière générale cette expression pour décrire l'entropie d'un système, même hors d'équilibre. L'entropie statistique s'écrit alors :

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i) \quad (2.14)$$

Cette expression de l'entropie ne présuppose rien sur la répartition du système sur ses W micro-états possibles. On peut par ailleurs aisément vérifier



FIGURE 2.3 – La tombe de Boltzmann au cimetière de Vienne. On peut remarquer en haut l'équation $S = k \log W$ gravée.

que la propriété d'additivité subsiste dans cette expression. Considérons un système composé de deux sous-systèmes indépendants 1 et 2, chacun de ces systèmes pouvant occuper respectivement W_1 et W_2 micro-états avec des probabilités (p_i) et (q_j) . Le système total peut donc occuper $W_1 \times W_2$ micro-états avec des probabilités $(p_i \times q_j)$. Son entropie est alors :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{i,j} p_i q_j \ln(p_i q_j) = -k_B \sum_{i,j} p_i q_j \ln(p_i) - k_B \sum_{i,j} p_i q_j \ln(q_j) \\ &= -k_B \sum_i p_i \ln(p_i) \times \sum_j q_j - k_B \sum_j q_j \ln(q_j) \times \sum_i p_i \\ &= -k_B \sum_i p_i \ln(p_i) - k_B \sum_j q_j \ln(q_j) = S_1 + S_2 \end{aligned}$$

Par ailleurs, il est très facile de constater que lorsque l'on connaît parfaitement l'état d'un système, c'est-à-dire, lorsque les probabilités de présence dans les micro-états sont toutes nulles sauf une qui est égale à 1, alors l'entropie est nulle. En effet, $p_i \ln(p_i)$ est nul à la fois lorsque $p_i = 0$ et lorsque $p_i = 1$.

2.4.1 Le théorème H

Pour prouver que l'expression (2.14) représente bien la quantité qui va caractériser l'irréversibilité de l'évolution d'un système statistique au cours du temps, il faut prouver qu'elle croît lorsque la distribution de probabilités suit l'évolution prescrite par l'équation maîtresse. C'est l'objet du **théorème H**. Pour le démontrer, il faut s'intéresser à la dérivée temporelle de

la quantité S :

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_i \frac{dp_i}{dt} (\ln(p_i) + 1) \quad (2.15)$$

La somme des probabilités étant constante et égale à 1, la contribution du deuxième terme de la parenthèse s'annule :

$$\sum_i \frac{dp_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sum_i p_i \right) = 0 \quad (2.16)$$

On utilise alors l'équation maîtresse pour évaluer la dérivée temporelle de p_i :

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{ij} a_{ij} p_j \ln(p_i) \quad (2.17)$$

On fait intervenir ici les deuxième et troisième propriétés de la matrice \mathbf{A} : elle est symétrique et la somme des coefficients d'une colonne est nulle :

$$a_{ii} = - \sum_{j \neq i} a_{ji} = - \sum_{j \neq i} a_{ji} \quad (2.18)$$

En séparant la contribution de la diagonale, on peut donc réécrire la dérivée temporelle de S sous la forme :

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{i \neq j} a_{ij} (p_j - p_i) \ln(p_i) \quad (2.19)$$

On regroupe maintenant dans cette somme les termes symétriques (i, j) et (j, i) , d'où :

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{i < j} a_{ij} (p_j - p_i) (\ln(p_i) - \ln(p_j)) \quad (2.20)$$

Le logarithme étant une fonction croissante, la quantité $(x-y)(\ln(x) - \ln(y))$ est toujours positive. On en déduit donc le **théorème H** :

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (2.21)$$

Cette propriété est fondamentale. Elle prouve que non seulement l'entropie donnée par l'équation (2.14) définit bien une grandeur extensive, mais que cette grandeur évolue de façon monotone tout au cours de l'évolution du système. C'est donc une parfaite mesure de l'**irréversibilité** de l'évolution du système macroscopique. Si l'on étudie en détail les hypothèses qui ont abouti à ce résultat, on voit que la seule hypothèse fondamentale est la description probabiliste du système. C'est donc là la source profonde de l'irréversibilité du système. Le nom même du théorème, « H », provient de

la lettre désignant la quantité introduite par Boltzmann en 1872 qui devait être selon lui minimale à l'équilibre thermodynamique. C'était donc l'opposé de l'entropie (on parle aussi de *néguentropie*).

Pour finir de se convaincre que cette expression mesure bien l'accroissement du « désordre » dans le système, on peut démontrer la formule de l'entropie à l'équilibre énoncée par Boltzmann. Pour cela, il faut s'intéresser à la situation d'équilibre atteinte par le système, c'est-à-dire résoudre l'équation maîtresse dans la limite des temps très longs. De manière générale, l'équation maîtresse se résout en diagonalisant la matrice \mathcal{A} . La condition initiale $\Pi(0)$ se décompose sur les vecteurs propres normalisés (U_i) de \mathcal{A} :

$$\Pi(0) = \sum_i \alpha_i U_i \quad (2.22)$$

La valeur de $\Pi(t)$ à n'importe quel instant t s'écrit alors :

$$\Pi(t) = \sum_i \alpha_i \exp(\lambda_i t) U_i \quad (2.23)$$

où les λ_i sont les valeurs propres associées à chacun des vecteurs propres U_i . Nous avons vu que toutes ces valeurs propres sont négatives, et que la plus grande valeur propre est 0, associée au vecteur propre U_0 dont toutes les composantes sont égales. Ce vecteur normalisé s'écrit donc :

$$U_0 = \frac{1}{\sqrt{W}} (1, \dots, 1) \quad (2.24)$$

Aux temps très longs, l'équation (2.23) implique que la contribution dominante sera :

$$\Pi(t) \approx \alpha_0 U_0 \quad (2.25)$$

La valeur de α_0 est le produit scalaire de $\Pi(0) = (p_1, \dots, p_W)$ par le vecteur normalisé U_0 :

$$\alpha_0 = \frac{1}{\sqrt{W}} \sum_{i=1}^W 1 \times p_i = \frac{1}{\sqrt{W}} \quad (2.26)$$

On en déduit donc qu'aux temps très longs, la limite asymptotique du vecteur $\Pi(t)$ est :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \Pi(t) = \alpha_0 U_0 = \frac{1}{W} (1, \dots, 1) = \left(\frac{1}{W}, \dots, \frac{1}{W} \right) \quad (2.27)$$

En d'autres termes, les probabilités de présence se répartissent **uniformément** sur chacun des micro-états correspondant au macro-état considéré (défini par l'énergie interne totale U), chaque probabilité étant égale à $1/W$. L'entropie correspondante à l'équilibre vaut alors :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \ln \left(\frac{1}{W} \right) = k_B \ln W \quad (2.28)$$

On retrouve bien l'entropie microcanonique d'équilibre énoncée par Boltzmann. Cette propriété d'équirépartition des probabilités de présence dans les micro-états d'un système isolé porte également le nom de **principe du désordre maximal**.

Il faut également souligner que, contrairement à ce que nous avons pu rencontrer en physique jusqu'alors, la situation d'équilibre thermodynamique ne se traduit pas par une stationnarité microscopique. De manière générale, en se référant à l'équation (2.5), une situation d'équilibre est caractérisée par :

$$\forall (i, j) \quad a_{ji} p_i = a_{ij} p_j \quad (2.29)$$

En d'autres termes, les échanges à l'échelle microscopique perdurent mais se compensent pour aboutir à une situation macroscopique globalement stable. La relation (2.29) porte le nom de **principe du bilan détaillé**. L'équilibre thermodynamique n'est pas un « repos » mais une évolution permanente à l'échelle microscopique. Toutefois, il faut noter que cette évolution, lorsque le système est en équilibre thermodynamique, est réversible même à l'échelle macroscopique : à l'équilibre, on peut passer le film de l'évolution microscopique à l'envers, c'est encore une évolution « admissible », ce qui n'est pas le cas lorsque le système est hors d'équilibre.

En résumé, nous disposons maintenant d'une mesure de notre « méconnaissance » du système par l'intermédiaire de l'entropie donnée dans l'équation (2.14). Celle-ci

- s'applique à un *mélange statistique* et n'a pas de sens à l'échelle microscopique.
- est nulle si le mélange est telle que le système se trouve avec probabilité 1 dans un seul micro-état. C'est le **principe 0 de la thermodynamique**, dit également **principe de Nernst**.
- est *maximale à l'équilibre*. Dans l'ensemble microcanonique, cet équilibre est réalisé lorsque tous les micro-états ont la même probabilité d'occupation. La valeur de l'entropie est alors $k_B \ln W$, W étant le nombre de micro-états accessibles.

Disposant de l'outil qui permet de définir l'équilibre thermodynamique, on peut donc maintenant tenter de comprendre au travers de quels paramètres macroscopiques du système se manifeste cet équilibre, et quelles en sont les propriétés.

Chapitre 3

Les systèmes isolés

Nous allons commencer notre étude des systèmes macroscopiques par les systèmes isolés. Par définition, ceux-ci n'opèrent aucun échange avec leur environnement extérieur, qu'il s'agisse d'énergie, de particules, de volume, etc. A l'équilibre, ces systèmes explorent leur espace des phases suivant une mesure correspondant à l'ensemble *microcanonique*. Nous verrons qu'en étudiant des sous-systèmes d'un système isolé, la définition de l'équilibre statistique à laquelle nous avons abouti au chapitre précédent permet de donner un sens à des quantités que l'on assimilera à la température, à la pression ou au potentiel chimique rencontrés en thermodynamique classique.

3.1 L'ensemble microcanonique

Un système isolé n'échange ni énergie, ni constituants, ni volume avec le monde extérieur. Il est caractérisé par les grandeurs extensives internes que sont son énergie U_0 , son nombre de particules N_0 , son volume V_0 (voire toute autre quantité extensive éventuelle). D'après le **principe de désordre maximal** vu au chapitre précédent, nous savons alors qu'à l'équilibre, tous les micro-états d'un tel système sont équiprobables. Chacun d'entre eux est rencontré avec la probabilité :

$$P = \frac{1}{W(U_0, N_0, V_0)} , \quad (3.1)$$

$W(U_0, N_0, V_0)$ étant le nombre de micro-états possibles. L'entropie du système à l'équilibre est alors maximale, et est donnée par :

$$S = k_B \ln(W(U_0, N_0, V_0)) \quad (3.2)$$

3.1.1 Distribution statistique d'une variable interne

Considérons une variable macroscopique interne du système notée X . À chaque micro-état i du système va correspondre une valeur de cette variable

interne, x_i . Tous les micro-états du système macroscopique étant équiprobables, la probabilité dP de mesurer X dans un intervalle $[x, x + dx]$ donné s'obtient donc en divisant le nombre de micro-états $dw(x)$ ayant une valeur de X comprise dans cet intervalle par W , le nombre total de micro-états :

$$dP(x) = \frac{dw(x)}{W} \quad (3.3)$$

Ceci définit une mesure de probabilité sur les valeurs x possibles de X . Pour un système réel, mesurer X consiste en fait à effectuer une moyenne de X sur une durée courte pour l'observateur, mais longue devant les temps typiques d'évolution du système. Or, dans le cas des systèmes *ergodiques*, cette moyenne est égale à celle obtenue en utilisant la mesure W sur l'espace des phases :

$$X_{\text{mesure}} = \int x \, dP(x) = \int x \, \frac{dw(x)}{W} \quad (3.4)$$

Cependant, cette moyenne n'est en général pas calculable car elle nécessite de connaître la distribution complète des états $dw(x) = w(x) \, dx$ ($w(x)$ étant ici la *densité de probabilité* associée à la mesure de x). Pour pouvoir évaluer la valeur mesurée de X , nous allons faire ici une hypothèse fondamentale : nous allons supposer que le système est *gaussien*. En effet, les propriétés macroscopiques que l'on peut mesurer (comme par exemple l'aimantation) sont le plus souvent obtenues en sommant des contributions élémentaires très petites et en grande partie indépendantes (au moins en première approximation). Si ces contributions sont distribuées selon une loi qui possède une moyenne et un écart-type, alors d'après le **théorème de la limite centrale**, la distribution de la variable X est étalée selon une loi *gaussienne* dont la largeur relative est inversement proportionnelle à \sqrt{N} , N étant le nombre de constituants du système. Nous approfondirons cette notion au cours du chapitre 5.

Cette propriété fondamentale n'est pas satisfaite par tous les systèmes et peut notamment être mise en défaut dans des systèmes où l'ensemble des constituants sont fortement corrélés (invalidant ainsi l'hypothèse d'indépendance des contributions élémentaires). Néanmoins, des systèmes de ce type sont assez spécifiques et tous ceux que l'on décrira dans cet ouvrage peuvent être considérés comme gaussiens. Dans le cas d'une loi gaussienne, la **valeur moyenne** est également la **valeur la plus probable**. Il n'est donc plus nécessaire de calculer une intégrale pour évaluer X_{mesure} , mais il suffit de déterminer en quel point la densité de probabilité est maximale. Ceci s'écrit très simplement :

$$\frac{\partial w}{\partial x} (X_{\text{mesure}}) = 0 \quad (3.5)$$

On peut définir également une *entropie* à x fixé sous la forme :

$$S(x) = k_B \ln(w(x)) \quad (3.6)$$

La condition précédente peut s'écrire alors également comme la maximisation de l'entropie à x fixé :

$$\frac{\partial S}{\partial x} (X_{measure}) = 0 \quad (3.7)$$

Le caractère additif des quantités mesurées nous permet donc dans ce cas de substituer une simple maximisation de fonction à un calcul fastidieux de moyenne.

3.2 Sous-systèmes d'un système isolé

On considère deux sous-systèmes, numérotés 1 et 2, qui forment une partition d'un système isolé. Chacun de ces sous-systèmes est également caractérisé par une énergie (resp. U_1 et U_2), un nombre de particules (N_1 et N_2) et un volume (V_1 et V_2). Cependant, ces caractéristiques peuvent fluctuer car chacun de ces sous-systèmes n'est plus isolé. Les seules prescriptions qui pèsent sur ces variables extensives sont :

$$U_1 + U_2 = U_0 \quad , \quad N_1 + N_2 = N_0 \quad , \quad V_1 + V_2 = V_0 \quad (3.8)$$

Supposons que ces deux sous-systèmes ne puissent échanger que de l'énergie. Si l'on prescrit l'énergie du premier sous-système à la valeur U_1 , alors on sait d'une part que l'énergie du second sous-système est $U_0 - U_1$, et d'autre part que les deux sous-systèmes sont maintenant isolés car, ayant fixé U_1 , ils ne peuvent échanger de l'énergie. Par conséquent, l'entropie totale du système peut s'écrire comme la somme des entropies des deux sous-systèmes considérés comme isolés :

$$S_0 (U_0, N_0, V_0, U_1) = S_1 (U_1, N_1, V_1) + S_2 (U_0 - U_1, N_2, V_2) \quad (3.9)$$

S_1 et S_2 étant deux fonctions des variables U , N et V qui caractérisent chacun des sous-systèmes. Parmi toutes les valeurs possibles, la valeur la plus probable pour l'énergie du premier sous-système va donc être celle qui maximise l'entropie totale (U_1 jouant ici le rôle de la variable générique X dans la section précédente), et qui donc vérifie :

$$\frac{\partial S_0}{\partial U} (U_0, N_0, V_0, U_1) = \frac{\partial S_1}{\partial U} (U_1, N_1, V_1) - \frac{\partial S_2}{\partial U} (U_0 - U_1, N_2, V_2) = 0 \quad (3.10)$$

On s'aperçoit ainsi que, quel que soit le découpage du système initial en sous-systèmes d'énergies U_i , la condition d'équilibre demande l'égalisation des quantités « dérivée partielle de l'entropie d'un sous-système par rapport à son énergie ». Ceci est en particulier vrai dans la limite où l'un des sous-systèmes tend vers le système complet. Cette quantité égale entre tous les

sous-systèmes ne dépend que des variables du système isolé complet, autrement dit son énergie, son nombre de particules et son volume. La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$\frac{\partial S_i}{\partial U} (U_i, N_i, V_i) = \frac{\partial S_0}{\partial U} (U_0, N_0, V_0) \quad (3.11)$$

On peut donc reformuler cette égalité de la manière suivante : tous les sous-systèmes d'un système isolé échangent de l'énergie jusqu'à atteindre un *équilibre thermodynamique* qui se caractérise par *l'égalité de la même quantité entre tous ces sous-systèmes*. Cette quantité, caractéristique des échanges d'énergie, et qui s'égalise à l'équilibre, va donc naturellement être associée à la notion de *température*. Plus précisément, on définit l'inverse de cette quantité comme étant la température.

$$\frac{1}{T_e} = \frac{\partial S_0}{\partial U} (U_0, N_0, V_0) \quad (3.12)$$

On introduit par ailleurs la variable β , homogène à l'inverse d'une énergie, par la relation suivante :

$$\beta (U_0, N_0, V_0) = \frac{1}{k_B T_e} \quad (3.13)$$

3.3 La température d'un système isolé

On voit donc qu'il est possible de définir la température d'un système isolé à l'équilibre comme une quantité proportionnellement inverse à la dérivée partielle de son entropie par rapport à son énergie. La température est donc intimement reliée, non à la chaleur interne du système comme pourrait le laisser croire l'intuition courante, mais à la *capacité du système à créer du désordre* lors d'un apport infinitésimal d'énergie.

Un système capable de créer une grande quantité d'entropie, et donc de désordre, avec un apport minimal d'énergie, aura un paramètre β très important. Ceci correspond donc à une température très basse. En effet, les systèmes à très basse température sont extrêmement ordonnés et un apport même très faible d'énergie permet de bouleverser cet ordre.

Inversement, un système incapable de créer beaucoup de désordre malgré un fort apport d'énergie aura une valeur de β assez faible, ce qui correspond à une température élevée. Dans la limite $\beta \rightarrow 0$, le système est à température infinie et à désordre maximal. Aucun apport d'énergie ne permet plus donc *a priori* d'augmenter son désordre.

3.4 La thermodynamique des systèmes isolés

De la même manière, on va pouvoir considérer des sous-systèmes d'un système isolé capables d'échanger non plus de l'énergie, mais également des

particules. Comme pour l'énergie, si l'on examine la variation de l'entropie totale en fonction du nombre de particules du sous-système 1, alors l'équilibre du système complet s'exprime en maximisant cette entropie totale par rapport à N_1 , soit :

$$\frac{\partial S_0}{\partial N} (U_0, N_0, V_0, N_1) = \frac{\partial S_1}{\partial N} (U_1, N_1, V_1) - \frac{\partial S_2}{\partial N} (U_2, N_0 - N_1, V_2) = 0 \quad (3.14)$$

L'équilibre thermodynamique du système isolé est ainsi atteint lorsque les quantités « dérivée partielle de l'entropie par rapport au nombre de particules » sont les mêmes pour tous les sous-systèmes du système complet, et en particulier pour le sous-système constitué du système complet. Par analogie avec la thermodynamique classique, on écrit cette dérivée partielle sous la forme $-\mu/T$, μ étant baptisé *potentiel chimique* et T étant la température du système considéré. On a donc :

$$-\frac{\mu (U_0, N_0, V_0)}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} (U_0, N_0, V_0) \quad (3.15)$$

Enfin, si l'on permet à des sous-systèmes d'échanger du volume, l'équilibre thermodynamique correspond cette fois à l'égalisation entre tous les sous-systèmes d'une nouvelle quantité. Pour retrouver la thermodynamique classique, on écrit cette quantité sous la forme P/T , où P est une nouvelle variable baptisée *pression* et T est la température :

$$\frac{P (U_0, N_0, V_0)}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} (U_0, N_0, V_0) \quad (3.16)$$

On voit donc que l'on peut définir trois quantités intensives comme dérivées de l'entropie du système isolé par rapport à ses trois caractéristiques extensives U , N et V :

$$\frac{1}{T} (U_0, N_0, V_0) = \frac{\partial S}{\partial U} (U_0, N_0, V_0) \quad (3.17)$$

$$-\frac{\mu}{T} (U_0, N_0, V_0) = \frac{\partial S}{\partial N} (U_0, N_0, V_0) \quad (3.18)$$

$$\frac{P}{T} (U_0, N_0, V_0) = \frac{\partial S}{\partial V} (U_0, N_0, V_0) \quad (3.19)$$

A l'aide de ces trois quantités, on peut donc définir la différentielle totale de l'entropie :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) dN + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV = \frac{1}{T} dU - \frac{\mu}{T} dN + \frac{P}{T} dV \quad (3.20)$$

En multipliant par T de chaque côté, on retrouve ainsi une relation bien connue de la thermodynamique classique :

$$dU = T dS + \mu dN - P dV \quad (3.21)$$

En définitive, il est donc possible de définir de manière intrinsèque les notions de **température**, de **potentiel chimique** et de **pression** pour un système isolé. Ce sont des quantités intensives associées aux quantités extensives qui définissent l'état macroscopique du système. Elles n'ont de sens qu'à l'équilibre thermodynamique.

3.5 Les modèles à particules indépendantes

Avant d'étudier le cas le plus simple et l'un des plus emblématiques de la physique statistique, le gaz parfait, il nous faut examiner une classe de modèles théoriques que l'on ne rencontre que très rarement en tant que tels dans la réalité, mais qui ont néanmoins une grande importance conceptuelle dans l'édifice de la physique statistique : les **modèles à particules indépendantes**.

3.5.1 Particules indépendantes

Par définition, un système quantique composé de particules indépendantes identiques est un système dont le hamiltonien peut se décomposer en somme de hamiltoniens portant chacun sur une des particules :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad \text{avec} \quad \hat{h}_i = \hat{h}(\vec{r}_i, \vec{p}_i, s_i) \quad (3.22)$$

\vec{r}_i , \vec{p}_i et s_i étant les position, impulsion et spin de la particule i . On suppose donc qu'il n'existe aucune interaction directe entre les particules ou constituants du système. Ce cas idéal correspond par exemple à celui du gaz parfait que nous étudierons plus loin. Cependant, même des systèmes avec interaction entre constituants peuvent entrer dans ce cadre théorique, comme par exemple :

- Les systèmes dans lesquels les constituants sont en **couplage faible**, et donc dans lesquels les énergies d'interaction entre constituants sont faibles devant les énergies totales. Le système à particules indépendantes constitue alors l'ordre zéro d'un développement en perturbation et les termes d'interaction interviennent sous la forme de corrections d'ordre supérieur.
- Les systèmes dans une **approximation de champ moyen**. Dans ce type d'approximation, on remplace l'interaction entre tous les constituants élémentaires par un potentiel global, en apparence *externe*, $W(\vec{r})$ agissant indépendamment sur chacun d'eux. Le hamiltonien individuel de chacun de ces constituants est alors :

$$\hat{h} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{W}(\vec{r})$$

Après résolution des états individuels de particules, puis des états macroscopiques du système, on teste l'approximation en calculant le potentiel W à partir de ces états, de façon *auto-cohérente*.

3.5.2 L'approximation de Maxwell-Boltzmann

L'approximation de Maxwell-Boltzmann pour un système de N particules quantiques consiste à supposer que l'on peut simplement modifier la comptabilité du nombre de micro-états en ne tenant compte que du caractère **indiscernable** des particules, sans se préoccuper du caractère bosonique ou fermionique de ces dernières. On retrouve alors le comportement asymptotique vu dans l'introduction pour la comptabilité des micro-états du système.

Pour cela, il faut que les particules occupent des états quantiques suffisamment distincts. Il faut donc que la distance moyenne entre deux particules soient beaucoup plus grande que leur longueur d'onde de Broglie, en d'autres termes qu'elles apparaissent comme ponctuelles à l'échelle macroscopique.

Cette condition relie la longueur d'onde de Broglie, h/p et la distance typique entre deux particules pour un système de N particules dans un volume V . Cette dernière est typiquement de l'ordre de $(V/N)^{1/3}$. L'énergie de particules libres de masse m est simplement leur énergie cinétique :

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (3.23)$$

En écrivant que $E = U/N$ en moyenne, U étant l'énergie totale du système, on peut donc établir une condition entre U , N et V :

$$\frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{h}{\sqrt{2m\frac{U}{N}}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad (3.24)$$

Soit encore :

$$\frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \ll \frac{U}{N} \quad (3.25)$$

La condition de validité de l'approximation de Maxwell-Boltzmann demande donc que la densité du système soit suffisamment petite, pour une énergie moyenne donnée, ou bien à l'inverse que l'énergie moyenne par particule soit suffisamment grande à densité fixée.

3.6 Le gaz parfait isolé

Nous allons maintenant calculer la température, le potentiel chimique et la pression dans le cas d'un système isolé particulier, le *gaz parfait monoatomique*. Le gaz parfait monoatomique est le système isolé le plus simple

que l'on puisse concevoir, puisqu'il est constitué de N_0 molécules identiques sans interaction à l'intérieur d'une enceinte de volume V_0 . Le système étant isolé, son énergie totale U_0 demeure constante au cours du temps. Le hamiltonien du système est simplement la somme des hamiltoniens des molécules individuelles, qui se réduisent chacun à la partie cinétique :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_0} \hat{h}_i = \sum_{i=1}^{N_0} \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \quad (3.26)$$

Sans aucune interaction entre molécules, l'énergie du système est donc tout simplement la somme des énergies cinétiques de ces mêmes molécules :

$$U_0 = \sum_{i=1}^{N_0} \frac{p_i^2}{2m} \quad (3.27)$$

Le caractère monoatomique des molécules se traduit par l'absence de termes d'énergie de rotation ou de vibration dans l'énergie totale du système. Les molécules sont dans ce cas de fait identifiées à des particules ponctuelles distinctes. On verra au chapitre 7 comment des termes de vibration ou de rotation peuvent venir modifier les relations d'état dans le cas des gaz diatomiques.

3.6.1 L'entropie du gaz parfait

Nous allons maintenant calculer l'entropie, et donc le nombre de micro-états d'un gaz parfait de N_0 particules à une énergie donnée U_0 . La contrainte imposée de conserver constante l'énergie totale du système va restreindre l'exploration de l'espace des phases du système. Si l'on écrit cette contrainte sous la forme :

$$\sum_{i=1}^{N_0} p_i^2 = 2m U_0 \quad , \quad (3.28)$$

on s'aperçoit en fait que le système décrit la surface d'une hypersphère de rayon $\sqrt{2m U_0}$ dans l'espace des impulsions. Strictement parlant, il s'agit d'un domaine de volume nul dans l'espace des phases. On va donc supposer que, bien que l'énergie du système soit conservée, elle subit de microscopiques fluctuations dU_0 et l'on va calculer l'entropie du système dans l'ensemble microcanonique. Bien évidemment, on s'attend à ce que le paramètre dU_0 disparaisse dans les expressions finales.

L'entropie du système, calculée dans l'ensemble microcanonique, se calcule à partir du nombre de micro-états accessibles. Il faut donc évaluer le nombre de micro-états de l'espace des impulsions compris dans un intervalle d'énergie $[U_0, U_0 + dU_0]$ et donc le nombre de micro-états dans le volume d'une hyper-couronne de l'espace des impulsions.

Le volume d'une boule de rayon R en dimension n s'écrit :

$$V_n(R) = \frac{A_n}{n} R^n , \quad (3.29)$$

A_n étant l'angle solide complet en dimension n . Le volume d'une hypercouronne d'épaisseur infinitésimale dR s'obtient donc en dérivant l'expression précédente :

$$dV_n = A_n R^{n-1} dR$$

Le nombre de micro-états disponibles s'obtient donc, pour $n = 3N_0$ et $R = \sqrt{2mU_0}$, en divisant le volume de cette hypercouronne par le volume de la maille élémentaire dans l'espace des phases réduit aux impulsions (en dimension $3N_0$) :

$$W_{3N_0} = \frac{A_{3N_0} (\sqrt{2mU_0})^{3N_0-1} \sqrt{2m} \frac{dU_0}{\sqrt{2U_0}}}{\left(\frac{(2\pi\hbar)^3}{V_0} \right)^{N_0}} \quad (3.30)$$

soit encore :

$$W_{3N_0} = \left(\frac{A_{3N_0} (2m)^{\frac{3N_0}{2}}}{\sqrt{2} \left(\frac{(2\pi\hbar)^3}{V_0} \right)^{N_0}} \right) U_0^{\frac{3N_0}{2}-1} dU_0 \quad (3.31)$$

Si l'on tient compte d'un possible spin J des molécules (on utilise la lettre J et non S afin de ne pas introduire de confusion avec l'entropie), celui-ci peut prendre $2J + 1$ valeurs, ce qui multiplie le nombre d'états par $(2J + 1)^{N_0}$. L'entropie microcanonique à l'équilibre du gaz parfait d'énergie U_0 , de nombre de molécules N_0 et de volume V_0 s'écrit donc :

$$\begin{aligned} S(U_0, N_0, V_0) &= k_B N_0 \left[\ln((2J+1)V_0) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2m U_0}{h^2} \right) \right] \\ &\quad + \ln(A_{3N_0}) + k_B \ln \left(\frac{dU_0}{\sqrt{2} U_0} \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Pour terminer le calcul, il suffit d'exprimer l'angle solide A_n en dimension n :

$$A_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \quad (3.33)$$

En utilisant les propriétés de la fonction Γ , qui est égale à la fonction *factorielle* sur les nombres entiers, ainsi que la formule de Stirling, on obtient l'équivalent du logarithme de $\Gamma(x)$ en $+\infty$:

$$\ln \Gamma(x) \underset{x \rightarrow +\infty}{\approx} x \log(x) - x \quad (3.34)$$

L'expression approchée de l'entropie classique du gaz parfait pour les grandes valeurs de N_0 est finalement :

$$\begin{aligned} S(U_0, N_0, V_0) &= k_B N_0 \left[\ln((2J+1)V_0) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m U_0}{3\pi\hbar^2 N_0}\right) + \frac{3}{2} \right] \\ &\quad + k_B \ln\left(\frac{dU_0}{\sqrt{2} U_0}\right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Le dernier terme de cette expression devient négligeable dans la limite thermodynamique, c'est-à-dire pour les très grandes valeurs de N_0 et de U_0 . On voit ainsi que, dans la limite des très grands systèmes, l'entropie est proportionnelle au nombre de molécules. L'entropie par molécule s'écrit alors :

$$\frac{S(U_0, N_0, V_0)}{N_0} = k_B \left[\ln((2J+1)V_0) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m U_0}{3\pi\hbar^2 N_0}\right) + \frac{3}{2} \right] \quad (3.36)$$

Comme nous l'avons vu auparavant, on peut déduire de cette entropie l'expression de la température, du potentiel chimique et de la pression du système :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U_0} = \frac{3N_0 k_B}{2U_0} \quad (3.37)$$

soit encore :

$$\frac{U_0}{N_0} = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.38)$$

On retrouve le résultat classique de la thermodynamique selon lequel l'énergie par molécule dans un gaz parfait vaut $\frac{3}{2}k_B T$. La pression du gaz parfait s'obtient en dérivant l'entropie par rapport au volume de l'enceinte V_0 :

$$\frac{P}{T} = \frac{k_B N_0}{V_0} \quad (3.39)$$

ce qui débouche sur la démonstration de la loi d'état des gaz parfaits :

$$P V = N k_B T \quad (3.40)$$

Enfin, le potentiel chimique s'obtient en dérivant par rapport au nombre N_0 de molécules :

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N_0} = k_B \left[\ln((2J+1)V_0) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m U_0}{3\pi\hbar^2 N_0}\right) + \frac{3}{2} \right] - \frac{3}{2} k_B \quad (3.41)$$

soit encore, en incorporant la relation entre énergie et température trouvée plus haut :

$$\mu = -k_B T \left[\ln((2J+1)V_0) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right) \right] \quad (3.42)$$

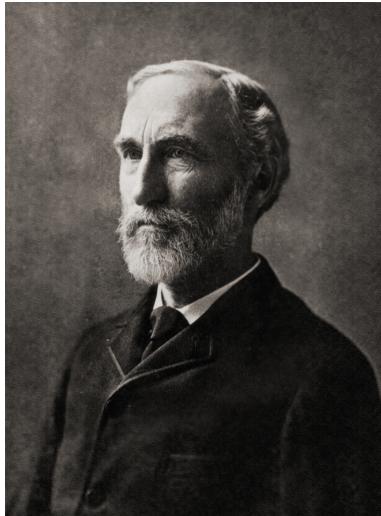


FIGURE 3.1 – Josiah Willard Gibbs (1839-1903)

3.6.2 Le paradoxe de Gibbs

La méthode qui aboutit à l'expression (3.36) de l'entropie d'un gaz parfait monoatomique peut sembler tout à fait correcte à première vue, mais le résultat pose en fait un très sérieux problème. Ce problème porte le nom de « paradoxe de Gibbs », du nom du physicien américain Josiah Willard Gibbs (Fig. 3.1) qui l'a soulevé pour la première fois en 1874. Son origine réside dans le caractère non extensif de la formule de l'entropie ainsi déduite. Considérons par exemple une enceinte de gaz de volume V_0 contenant N_0 molécules, et dont l'énergie interne totale est U_0 . Ce gaz est supposé isolé. On peut découper par la pensée ce système en deux sous-systèmes identiques, chacun ayant respectivement un volume $V_0/2$, un nombre de molécules $N_0/2$ et une énergie interne $U_0/2$. Si l'on utilise la formule établie plus haut pour calculer la différence d'entropie entre les deux situations (système unique et deux systèmes séparés), on obtient :

$$\Delta S = S(U_0, N_0, V_0) - 2 S\left(\frac{U_0}{2}, \frac{N_0}{2}, \frac{V_0}{2}\right) \quad (3.43)$$

Si l'on examine la formule de l'entropie obtenue précédemment (Eq. 3.36), on peut voir que tous les termes à l'intérieur des parenthèses sont soit constants soit intensifs (U_0/N_0) à l'exception du terme dépendant du volume. C'est ce terme qui va donner une contribution non nulle à ΔS :

$$\Delta S = N_0 k_B \log V_0 - 2 \frac{N_0}{2} k_B \log \frac{V_0}{2} = N_0 k_B \log 2 \quad (3.44)$$

La séparation de l'enceinte en deux sous-systèmes identiques peut s'opérer par exemple en insérant une plaque au milieu de l'enceinte, et ceci en four-

nissant un travail aussi négligeable que l'on veut. Il semblerait donc que l'on puisse réduire de manière significative l'entropie du système sans fournir aucun travail, ce qui est en contradiction avec la thermodynamique classique.

En revanche, dans le cas où deux demi-enceintes initialement séparées contiennent des gaz différents, alors ouvrir la paroi de séparation va déboucher sur un mélange irréversible des deux gaz. En conséquence, il est naturel d'observer une différence d'entropie entre le système complet réuni et les deux sous-systèmes séparés. Si l'on mélange deux gaz différents dans une même enceinte jusqu'à atteindre une homogénéisation moyenne, il est impossible de reconstituer les deux sous-systèmes initiaux sans fournir un travail. Mais ceci n'est pas vrai si les deux moitiés d'enceinte contiennent le même gaz initialement, car on peut enlever la paroi de séparation puis la replacer quelque temps plus tard sans que rien n'ait été modifié de manière macroscopique dans l'état du système. Le paradoxe ne surgit donc que lorsque les particules des deux sous-systèmes sont *identiques*.

La clé de ce paradoxe est à chercher dans le caractère *indiscernable* des particules. Deux micro-états qui peuvent se déduire l'un de l'autre en interchangeant deux particules identiques constituent en fait un seul et unique micro-état. Ceci implique que le nombre de micro-états qui intervient dans l'expression de l'entropie microcanonique à l'équilibre doit en fait être divisé par le nombre possible de permutations entre les N_0 particules, soit $N_0!$. Ceci correspond au facteur de réduction du nombre de micro-états que nous avons rencontré au chapitre 1 dans le cadre de l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

Il faut donc modifier l'expression (3.36) de l'entropie que nous avons obtenue plus haut en lui retranchant la quantité $\ln N_0!$. On utilise alors la formule de Stirling :

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \quad \text{soit} \quad \ln N! \approx N \ln N - N , \quad (3.45)$$

ce qui aboutit finalement à :

$$\frac{S(U_0, N_0, V_0)}{N_0} = k_B \left[\ln \left((2J+1) \frac{V_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (3.46)$$

Cette expression est la **formule de Sackur-Tetrode** de l'entropie par particule d'un gaz parfait monoatomique. Le terme entre crochets est maintenant purement intensif puisque n'interviennent que V_0/N_0 (l'inverse de la concentration) et U_0/N_0 (l'énergie moyenne par particule). Multipliée par le nombre de particules, on retrouve donc bien une entropie extensive et le paradoxe de Gibbs est levé.

Enfin, les expressions de la température et de la pression ne sont pas modifiées car elles sont obtenues en dérivant l'entropie par rapport respectivement à l'énergie et au volume. Seule l'expression du potentiel chimique

est modifiée, et l'on obtient maintenant une quantité intensive :

$$\mu = -k_B T \left[\ln \left((2J+1) \frac{V_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right] \quad (3.47)$$

3.7 Un système isolé simple : le cristal paramagnétique

Nous allons nous intéresser maintenant à un exemple particulièrement simple de système isolé, afin de voir comment la théorie permet d'en calculer les diverses fonctions thermodynamiques : il s'agit du cristal paramagnétique, qui fait apparaître une aimantation globale lorsqu'on le plonge dans un champ magnétique.

On considère ici un cristal dont les atomes sont des particules de spin 1/2. Ces atomes portent un moment magnétique $\vec{\mu}$ proportionnel à leur spin. Lorsque ce cristal est plongé dans un champ magnétique \vec{B} , une énergie potentielle d'interaction magnétique apparaît qui s'écrit :

$$U = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} \quad , \quad (3.48)$$

la somme s'effectuant sur tous les atomes du cristal. En fait, bien que ces degrés de liberté soient en interaction également avec les vibrations des atomes, ils peuvent constituer en première approximation un système **isolé**. En effet, les interactions entre les divers degrés de liberté du système provoquent des échanges énergétiques qui peuvent se caractériser par leurs temps typiques. On parle de *temps de relaxation* car ces échanges permettent le retour à l'équilibre thermodynamique du système. Dans le système qui nous intéresse, on peut classer ces interactions comme suit :

- Les interactions entre degrés de vibrations du réseau,
- Les interactions entre spins, dont les temps de relaxation typiques correspondants sont de l'ordre de 10^{-5} s.
- Les interactions entre degrés de vibration et spins.

Dans certains cristaux, ces dernières interactions sont particulièrement faibles, ce qui se traduit par des temps de relaxation entre les degrés de liberté de spin et les degrés de vibrations de l'ordre de plusieurs secondes voire plusieurs minutes. Par conséquent, le système composé des seuls degrés de liberté de spins peut être considéré comme isolé pendant cet intervalle de temps.

En tant que système isolé, ce système est donc défini par le nombre de spins, N , et par l'énergie potentielle magnétique totale U . Les spins sont supposés indépendants les uns des autres. Pour pouvoir calculer l'équilibre thermodynamique du système, il faut donc pouvoir évaluer le nombre de micro-états du système qui vont réaliser cette énergie totale U .

On suppose que le champ magnétique \vec{B} est orienté suivant Oz . La projection de chaque spin atomique sur Oz a pour valeur $+\hbar/2$ ou $-\hbar/2$, ce qui débouche sur deux seules valeurs possibles du moment magnétique suivant ce même axe, $+\mu$ et $-\mu$. Un micro-état du système consiste donc en la donnée des N moments magnétiques des atomes. On peut caractériser un micro-état, entre autres, par la donnée du nombre N_+ (resp. N_-) de spins qui ont un moment magnétique $+\mu$ (resp. $-\mu$). Dans ce cas, l'énergie du système s'écrit :

$$U = -N_+\mu B + N_-\mu B = -(N_+ - N_-)\mu B, \quad (3.49)$$

sachant que $N_+ + N_- = N$. On peut donc réécrire N_+ et N_- en fonction des paramètres fixés U et N :

$$\begin{cases} N_+ &= \frac{N}{2}(1 + \xi) \\ N_- &= \frac{N}{2}(1 - \xi) \end{cases} \quad \text{avec } \xi = -\frac{U}{N\mu B} \quad (3.50)$$

où $N\mu\xi = -U/B$ représente l'aimantation totale du système. Le nombre de micro-états du système réalisant cette configuration macroscopique est le nombre de micro-états qui possèdent N_+ moments magnétiques atomiques positifs parmi N . C'est donc :

$$W = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}(1 + \xi)\right)!\left(\frac{N}{2}(1 - \xi)\right)!} \quad (3.51)$$

On développe cette expression en utilisant la formule de Stirling : $\ln N! \approx N \ln N - N$:

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - \frac{N}{2}(1 + \xi) \ln \left(\frac{N}{2}(1 + \xi) \right) + \frac{N}{2}(1 + \xi) \\ &\quad - \frac{N}{2}(1 - \xi) \ln \left(\frac{N}{2}(1 - \xi) \right) + \frac{N}{2}(1 - \xi) \\ &= -N \left[\left(\frac{1 + \xi}{2} \right) \ln \left(\frac{1 + \xi}{2} \right) + \left(\frac{1 - \xi}{2} \right) \ln \left(\frac{1 - \xi}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.52)$$

On peut remarquer que $\frac{1 + \xi}{2}$ et $\frac{1 - \xi}{2}$ correspondent aux rapports N_+/N et N_-/N . On peut donc les interpréter comme les probabilités p_+ et p_- de trouver un atome avec le moment magnétique $+\mu$ ou $-\mu$. L'entropie du système s'écrit alors :

$$S = k_B \ln W = -Nk_B [p_+ \ln p_+ + p_- \ln p_-] \quad (3.53)$$

L'entropie du système de spins indépendants est donc proportionnelle au nombre de spins N . Par ailleurs, on retrouve pour l'entropie par spin l'expression classique de l'entropie d'un système à deux états. Elle est maximale lorsque les probabilités p_+ et p_- sont égales, soit lorsque l'aimantation globale est nulle (autant de spins dans un sens que dans l'autre). En revanche, l'entropie est nulle lorsque tous les spins sont alignés dans une même direction ($p_+ = 1$ ou $p_- = 1$). Il s'agit alors dans une situation d'ordre maximal, et on retrouve le **principe de Nernst**. On peut remarquer que deux états correspondent à cette entropie nulle : l'état d'énergie minimale et celui d'énergie maximale.

La température du système s'obtient en dérivant cette entropie par rapport à l'énergie U :

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial \xi}{\partial U} \frac{\partial S}{\partial \xi} \\ &= -\frac{1}{N\mu B} \times -N \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\xi}{2} \right) - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1-\xi}{2} \right) \right]\end{aligned}\quad (3.54)$$

D'où :

$$\beta = \frac{1}{2\mu B} \ln \left(\frac{1+\xi}{1-\xi} \right)\quad (3.55)$$

La température est donc positive lorsque ξ est positif, c'est-à-dire lorsque le nombre de spins orientés dans le sens de \vec{B} est supérieur à ceux orientés en sens inverse. La température est nulle pour $\xi = 1$: cette situation correspond à un ordre maximal, à une entropie nulle et à une énergie minimale (négative).

Si, à partir cet état, on augmente progressivement l'énergie, la température s'accroît pour finalement diverger lorsque $\xi = 0$ (β devenant alors nul) : cette situation correspond à une énergie nulle, à une entropie maximale et donc à un désordre maximal. Dans ce cas, les populations N_+ et N_- sont identiques et l'entropie vaut :

$$S = -Nk_B \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = N k_B \ln 2\quad (3.56)$$

3.7.1 Les températures négatives

Si l'on continue d'augmenter l'énergie U à partir de ce point, le nombre de spins alignés dans le sens de \vec{B} devient inférieur au nombre de ceux alignés dans le sens inverse. Ceci correspond à une valeur de ξ et donc de β négative. Le système passe alors en **température négative**! On peut remarquer ici que le paramètre β est en fait le paramètre naturel : il ne subit aucune divergence ni discontinuité au passage de $U = 0$, au contraire de la température qui passe instantanément de $+\infty$ à $-\infty$.

La température négative correspond donc à un état dans lequel il y a plus d'atomes sur un niveau d'énergie élevé ($+\mu B$) que sur le niveau d'énergie le plus bas ($-\mu B$). On parle alors d'**inversion de population**. Dans un tel état, le système gagne de l'entropie en cédant de l'énergie, à l'inverse des systèmes thermodynamiques traditionnels. En d'autres termes, si ce système de spins est mis en contact avec un système à température positive, aussi grande soit-elle, il lui cédera de l'énergie ce qui permettra d'accroître l'entropie globale des deux systèmes. Un système en température négative est donc *plus chaud* que tout système à température positive. On comprend dès lors pourquoi β est bien la variable naturelle car le passage en température négative se fait en allant « au-delà de la température infinie », et non « en-dessous » de $T = 0$.

On peut se demander s'il est possible d'atteindre de tels états à température négative. A priori, il suffit d'inverser brutalement la direction du champ magnétique à partir d'une situation de température positive. Les spins qui étaient alignés avec le champ se retrouvent en sens opposé, et vice-versa. Les temps de relaxation dues aux interactions entre spins et vibrations du réseau ne permettent alors pas au système de retrouver un équilibre à température positive instantanément : il est bien à température négative pendant une durée inférieure au temps typique de relaxation. Ce phénomène d'inversion de population se retrouve également au sein des lasers où les électrons sont positionnés sur des niveaux d'énergie plus élevés, leur transition simultanée vers un niveau plus fondamental engendrant la production d'un faisceau lumineux cohérent et intense.

3.7.2 Le refroidissement adiabatique

En fait, la manipulation du champ magnétique peut être utilisée pour atteindre des températures très basses grâce à ce type de système. Pour cela, on utilise une propriété d'**adiabaticité** des systèmes quantiques : lorsque l'on modifie progressivement et suffisamment lentement les niveaux d'énergie d'un système quantique, celui conserve sa répartition sur les divers états correspondants, déduits des états initiaux par continuité. Encore une fois, ceci n'est pas valable que pour des temps inférieurs aux temps de relaxation entre spins et états de vibrations.

Imaginons qu'à partir d'une situation de basse température et de champ magnétique non nul, on diminue lentement le champ magnétique. Par hypothèse adiabatique, les proportions des spins dans les deux directions restent inchangées et donc le nombre ξ également. Par conséquent, d'après l'équation (3.55), β augmente, ou encore la température T diminue proportionnellement au champ magnétique B .

Cette technique de désaimantation adiabatique refroidit donc le système de spins à des températures très basses. Les échanges énergétiques qui s'ensuivent entre le réseau et le système de spins permettent de refroidir l'en-

semble du cristal. Ce type de technique permet d'atteindre des températures de l'ordre de quelques Kelvin jusqu'à quelques milliKelvin, et est utilisé dans les systèmes dit « ultra-froids ».

3.8 Exercices

3.8.1 le cristal paramagnétique

Un cristal métallique est placé dans un champ magnétique uniforme d'induction \vec{B} orienté suivant Oz . On néglige l'effet du champ sur les orbitales que l'on traitera comme si l'on avait des électrons libres. Le seul effet magnétique considéré concerne le spin des électrons. On désigne par μ le moment magnétique de l'électron dans l'état de spin $s_z = +\frac{\hbar}{2}$, par N_0 le nombre total d'électrons du cristal et par V_0 son volume. Dans cet exercice, **on suppose le métal au zéro absolu**. On appelle E_F l'énergie de Fermi habituelle en l'absence de champ magnétique et p_F l'impulsion de Fermi correspondante. Enfin, on désigne par N_+ le nombre d'électrons dont le spin est orienté dans le sens de l'axe Oz et par N_- le nombre de deux dont le spin pointe dans la direction opposée. On définit la quantité ξ par $N_+ = \frac{N_0}{2} (1 + \xi)$.

1. On suppose d'abord que le nombre N_+ est fixé. Calculer l'impulsion maximale p_{max} de la population d'électrons de spin $+\hbar/2$.
2. Dans les mêmes conditions (N_+ fixé), calculer l'énergie totale U_+ de la même population électronique. Cette énergie inclut l'énergie cinétique de translation et l'énergie potentielle magnétique due au spin. Montrer que l'on a :

$$U_+ = \frac{3}{10} N_0 E_F (1 + \xi)^{\frac{5}{3}} - \frac{N_0 \mu B}{2} (1 + \xi) .$$

En déduire sans calcul l'énergie U_- correspondant à l'autre population d'électrons.

3. On pose $U = U_+ + U_-$ qui est une fonction de ξ . Comment cette expression permet-elle de calculer la valeur de ξ au zéro absolu ? Calculer cette valeur en fonction de μ , B , E_F , en supposant $\xi \ll 1$. Vérifier *a posteriori* la validité de cette approximation ; on donne $B = 1$ Tesla et $\mu = 5,8 \times 10^{-5}$ eV/Tesla. En déduire l'intensité d'aimantation M (moment magnétique du système) due au paramagnétisme des électrons libres (*paramagnétisme de Pauli*).
4. On introduit maintenant une interaction entre électrons qu'on modélise schématiquement de la façon suivante :
 - Chaque couple d'électrons à spins anti-parallèles ne donne lieu à aucune interaction.
 - Chaque couple d'électrons à spins parallèles introduit une énergie potentielle $-W$ avec $W > 0$.

Montrer que l'énergie locale U calculée plus haut est modifiée par l'adjonction du terme $-(WN_0^2/4)(1 + \xi^2)$. Toujours dans l'approximation $\xi \ll 1$, trouver les nouvelles formules donnant ξ et l'intensité d'aimantation M au zéro absolu. Montrer que ce résultat n'a de sens que pour $W < 4E_F/(3N_0)$; que se passe-t-il dans le cas contraire ?

Chapitre 4

Les systèmes fermés

Nous avons vu au chapitre 3 que la qualité de système isolé débouche sur la contrainte d'énergie constante et donc sur une exploration de l'espace des phases à l'équilibre dans l'ensemble microcanonique. Cette contrainte d'énergie constante peut convenir à la description de systèmes sans frottement à faible nombre de degrés de liberté, mais elle est en fait très rarement rencontrée en pratique. Les systèmes macroscopiques que nous connaissons sont en interaction constante avec leur environnement, ce qui se traduit par un échange soit d'énergie, soit de particules ou encore de volume. Le type d'équilibre le plus courant est celui où les systèmes conservent leur forme et leurs constituants internes, en n'échangeant que de l'énergie avec l'extérieur. On parle alors de systèmes « fermés ». Nous verrons dans ce cas que les fluctuations d'énergie du système ont une forme bien précise et qu'elles font intervenir un paramètre caractéristique déjà rencontré pour les systèmes isolés, la température, mais qui est cette fois imposée par l'environnement extérieur au lieu d'être définie de façon intrinsèque. Ceci débouche sur une nouvelle mesure d'équilibre dans l'espace des phases du système, appelée *ensemble canonique*. Nous verrons dans les chapitres suivants que, par le truchement des multiplicateurs de Lagrange, cette démarche peut se généraliser de manière systématique à toutes les grandeurs extensives qui par ailleurs caractérisent le système microcanonique (énergie, nombre de particules, volume, ...), définissant à chaque fois une nouvelle grandeur intensive associée.

4.1 L'ensemble canonique

Nous allons désormais considérer un système global isolé constitué d'un sous-système fermé (notre système d'intérêt) et de son environnement extérieur, noté « 0 », supposé de très grande taille par rapport à notre sous-système. Par hypothèse, notre système d'intérêt est fermé, c'est-à-dire qu'il ne peut échanger que de l'énergie avec son environnement. D'autre part, le

système global (système d'intérêt + environnement) étant isolé, son énergie totale est conservée. On peut donc écrire cette dernière comme la somme de l'énergie de l'environnement extérieur, de l'énergie du sous-système que l'on considère, et de l'énergie d'interaction entre ces systèmes :

$$U_{tot.} = U_0 + U + E_{int.} \quad (4.1)$$

On fait ici l'hypothèse dite de **couplage faible** entre les deux sous-systèmes : ceci consiste à supposer que l'énergie $E_{int.}$ est négligeable devant les énergies respectives des deux systèmes macroscopiques, U_0 et U . Par conséquent, l'énergie totale du système est en première approximation simplement la somme des énergies internes des deux sous-systèmes. Cette hypothèse est raisonnable pour la plupart des systèmes macroscopiques qui sont en interaction via leur surface externe par le biais de forces à courte portée telles que les forces de Van der Waals.

4.1.1 La notion de thermostat

Le système global étant isolé, l'ensemble de Gibbs adapté pour le décrire à l'équilibre est l'ensemble microcanonique. Si l'on s'intéresse uniquement à l'environnement extérieur (le système 0), on peut considérer que, en raison de sa taille, l'énergie U de notre système d'intérêt (fermé) est en permanence négligeable par rapport à l'énergie U_0 et que par conséquent, les fluctuations relatives de l'énergie U_0 sont négligeables. Le système 0 explore donc de façon très rapide les micro-états correspondant à cette énergie U_0 . Ceci revient à traiter le système 0 comme un système isolé possédant une énergie $U_0 = U_{tot.} - U$, dans l'ensemble microcanonique. On dit alors que le système 0 est un **thermostat**, dont la température est donnée en le considérant comme un système isolé, c'est-à-dire par l'inverse de la dérivée de son entropie par rapport à son énergie interne.

Pour une valeur U_0 de son énergie donnée, l'entropie du système 0 (le thermostat) est donc donnée par l'expression microcanonique :

$$S(U_0) = S(U_{tot.} - U) = k_B \ln(W_0(U_{tot.} - U)) \quad (4.2)$$

$W_0(U_0)$ représentant le nombre de micro-états du système 0 à l'énergie U_0 . En supposant que l'énergie U est bien inférieure à l'énergie totale du système, on peut développer la fonction entropie au premier ordre :

$$S(U_{tot.} - U) \approx S(U_{tot.}) - \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) U = S(U_{tot.}) - \frac{U}{T_0} \quad (4.3)$$

Dans une configuration énergétique donnée, le nombre de micro-états que peut explorer le thermostat ne dépend que de U (l'énergie du système qui nous intéresse) et peut donc s'écrire en première approximation sous la

forme :

$$W_0(U_{tot.} - U) = \exp\left(\frac{S(U_{tot.} - U)}{k_B}\right) = W_0(U_{tot}) \exp\left(-\frac{U}{k_B T_0}\right) \quad (4.4)$$

Le nombre de micro-états accessibles pour le thermostat décroît donc exponentiellement avec l'énergie du système fermé, l'énergie caractéristique de cette décroissance étant donnée par $k_B T_0$, où T_0 est la température du thermostat. Le thermostat, par définition, lorsqu'il est mis en contact avec un système beaucoup plus petit que lui, demeure dans une situation d'équilibre microcanonique à toutes les valeurs de son énergie interne, ainsi qu'une température microcanonique associée constante. Par conséquent, si l'on suppose que l'énergie du thermostat est $U_{tot} - U$, la probabilité d'un micro-état $|\lambda\rangle$ donné du thermostat à cette énergie est la probabilité de l'équilibre microcanonique vue au chapitre précédent :

$$\Pi_\lambda = \frac{1}{W_0(U_{tot} - U)} = \frac{1}{W_0(U_{tot})} \exp\left(\frac{U}{k_B T_0}\right) \quad (4.5)$$

Remarque : A l'inverse extrême du thermostat, dont la température ne change pas, même en contact avec un autre système, un système qui serait tel que tout autre système qu'on pourrait lui accolter serait vu comme un thermostat, est appelé **thermomètre**. Dans ce cas, ce système 0 n'affecte ni l'équilibre, ni la température du système 1 qu'on lui accole, et l'énergie transférée entre les deux sous-systèmes est négligeable par rapport à l'énergie interne du système étudié. A l'équilibre entre les deux systèmes, la température du système 0 est alors la température initiale du système 1.

4.1.2 L'ensemble canonique

L'*ensemble canonique*, qui correspond donc à la mesure probabiliste d'équilibre pour un système fermé en contact avec un thermostat, se traduit par une exploration de l'espace des phases où la probabilité d'occupation d'un micro-état du système fermé ne dépend que de son énergie (voir figure 4.1). Cette énergie est directement reliée à l'énergie correspondante du thermostat. Nous allons maintenant réécrire l'équation maîtresse du système et en déduire la mesure d'équilibre qui caractérise cet ensemble canonique.

4.2 L'équation maîtresse - la loi de Gibbs

En utilisant les propriétés du thermostat, on peut en déduire des expressions des probabilités des micro-états du système total, et donc une équation maîtresse d'évolution. On va définir un micro-état du système total (thermostat + système fermé) par la donnée de deux indices, l'un caractérisant le micro-état du système fermé et l'autre le micro-état du thermostat. La

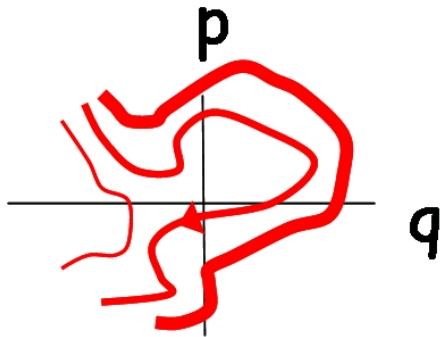


FIGURE 4.1 – L’ensemble canonique est une mesure de l’espace des phases. Au lieu d’être une mesure de Dirac sur une variété à énergie constante, la mesure permet d’explorer l’ensemble de l’espace des phases en attribuant un poids exponentiel en fonction de l’énergie du système. Le coefficient multiplicateur de l’énergie dans l’exponentielle est $\beta_0 = 1/(k_B T_0)$, qui est une fonction de la température du thermostat.

probabilité $P_{\alpha\lambda}$ d’être dans un micro-état $|\alpha, \lambda\rangle$ du système global est le produit de la probabilité Q_α d’être dans le micro-état $|\alpha\rangle$ pour le système fermé (le système qui nous intéresse) par la probabilité Π_λ d’être dans le micro-état $|\lambda\rangle$ pour le thermostat :

$$\begin{aligned} P_{\alpha\lambda} &= Q_\alpha \times \Pi_\lambda = Q_\alpha \frac{1}{W_0(U_0)} = Q_\alpha \frac{1}{W_0(U_{tot} - U_\alpha)} \\ &= Q_\alpha \frac{\exp\left(\frac{U_\alpha}{k_B T_0}\right)}{W_0(U_{tot})} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Nous allons donc réécrire l’équation maîtresse qui décrit l’évolution complète du **système total** sous forme probabiliste, et tenter d’en déduire une équation d’évolution qui se rapporte exclusivement aux probabilités (Q_α) du système fermé (voir figure 4.2). L’équation maîtresse globale est donc :

$$\frac{dP_{\alpha\lambda}}{dt} = \sum_{\gamma\mu} a_{\alpha\lambda\gamma\mu} (P_{\gamma\mu} - P_{\alpha\lambda}) \quad (4.7)$$

où γ et μ désignent respectivement un micro-état du thermostat et un micro-état du système fermé. $a_{\alpha\lambda\gamma\mu}$ est alors l’amplitude de transition du micro-état (α, λ) vers l’état (γ, μ) . On introduit le paramètre $\beta_0 = 1/(k_B T_0)$ et on somme l’équation précédente sur toutes les valeurs possibles de λ , en

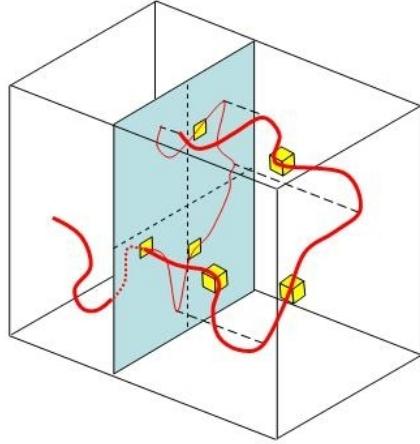


FIGURE 4.2 – Le passage de l'équation maîtresse en microcanonique à l'équation maîtresse canonique : la trajectoire tridimensionnelle représente la trajectoire à énergie totale constante dans l'espace des phases du système + thermostat. Les cubes représentent les micro-états $|\alpha, \lambda\rangle$ rencontrés avec des probabilités $P_{\alpha\lambda}$. Lorsque l'on projette dans l'espace des phases du système uniquement (le plan), les micro-états projetés sont les $|\alpha\rangle$ rencontrés avec des probabilités projetées Q_α qui ne portent que sur les états du système.

remplaçant ensuite Π_λ par sa valeur trouvée en (4.5). On obtient alors :

$$\sum_\lambda \frac{dP_{\alpha\lambda}}{dt} = \frac{dQ_\alpha}{dt} \left(\sum_\lambda \Pi_\lambda \right) = \sum_\gamma \left(\sum_{\lambda\mu} a_{\alpha\lambda\gamma\mu} \right) (Q_\gamma \Pi_\mu - Q_\alpha \Pi_\lambda) \quad (4.8)$$

D'où :

$$\frac{dQ_\alpha}{dt} = \sum_\gamma \frac{1}{W_0(U_{tot})} \left(\sum_{\lambda\mu} a_{\alpha\lambda\gamma\mu} \right) \left(e^{\beta_0 U_\gamma} Q_\gamma - e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha \right) \quad (4.9)$$

On introduit alors de nouvelles amplitudes de transition définies par :

$$b_{\alpha\gamma} = \frac{1}{W_0(U_{tot})} \sum_{\lambda\mu} a_{\alpha\lambda\gamma\mu} \quad \text{et} \quad A_{\alpha\gamma} = b_{\alpha\gamma} e^{\beta_0 U_\gamma} \quad (4.10)$$

L'équation d'évolution des probabilités Q_α s'écrit alors :

$$\frac{dQ_\alpha}{dt} = \sum_\gamma (A_{\alpha\gamma} Q_\gamma - A_{\gamma\alpha} Q_\alpha) \quad (4.11)$$

On voit que cette équation a exactement la même forme que l'équation d'évolution microcanonique vue au chapitre 2, à la différence près que les

amplitudes $A_{\alpha\gamma}$ ne sont plus symétriques. La mise en contact avec le thermostat brise donc la micro-réversibilité à l'échelle microscopique des transitions entre micro-états du système étudié. Il est plus favorable pour le système fermé d'aller d'un état de haute énergie à un état de basse énergie que l'inverse.

4.2.1 Le théorème H dans l'ensemble canonique

On peut se demander dans ce cas s'il est à nouveau possible de construire une quantité analogue à l'entropie S qui croîtrait de manière irréversible lors de l'évolution du système fermé. Pour cela, on va partir de l'entropie microcanonique définie à partir des probabilités Q_α :

$$S = - \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \ln Q_{\alpha} \quad (4.12)$$

Si l'on écrit sa dérivée temporelle, on obtient :

$$\frac{dS}{dt} = - \sum_{\alpha} \frac{dQ_{\alpha}}{dt} \ln Q_{\alpha} = -k_B \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} b_{\alpha\gamma} \left(e^{\beta_0 U_{\gamma}} Q_{\gamma} - e^{\beta_0 U_{\alpha}} Q_{\alpha} \right) \ln Q_{\alpha} \quad (4.13)$$

On voit que les termes qui apparaissent dans l'évolution sont du type $T_{\alpha} = e^{\beta_0 U_{\alpha}} Q_{\alpha}$. On va donc faire apparaître cette expression à l'intérieur du logarithme et rajouter les termes nécessaires pour compenser :

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{\alpha\gamma} b_{\alpha\gamma} (T_{\gamma} - T_{\alpha}) \ln T_{\alpha} + k_B \beta_0 \sum_{\alpha} \left[\sum_{\gamma} b_{\alpha\gamma} (T_{\gamma} - T_{\alpha}) \right] U_{\alpha} \quad (4.14)$$

soit encore :

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_{\alpha\gamma} b_{\alpha\gamma} (T_{\gamma} - T_{\alpha}) \ln T_{\alpha} + k_B \beta_0 \frac{d \langle U \rangle}{dt} \quad (4.15)$$

où $\langle U \rangle = \sum_{\alpha} Q_{\alpha} U_{\alpha}$ est la valeur moyenne de l'énergie du système en contact avec le thermostat. La quantité $k_B \beta_0$ étant l'inverse de la température T_0 du thermostat, on voit que l'on peut retrouver une quantité qui évolue de manière monotone au cours du temps en retranchant le deuxième terme du membre de droite, soit la quantité $\langle U \rangle / T_0$ à l'entropie S :

$$\frac{d}{dt} \left(S - \frac{\langle U \rangle}{T_0} \right) = -k_B \sum_{\alpha\gamma} b_{\alpha\gamma} (T_{\gamma} - T_{\alpha}) \ln T_{\alpha} \quad (4.16)$$

Les termes $b_{\alpha\gamma}$ étant symétriques, le même argument utilisé dans la démonstration du théorème H dans l'ensemble microcanonique permet ainsi de prouver que le second membre est positif. Par conséquent :

$$\frac{d}{dt} \left(S - \frac{\langle U \rangle}{T_0} \right) \geq 0 \quad (4.17)$$

On peut donc associer à un système fermé qui évolue dans l'ensemble canonique une **nouvelle quantité**, différente de l'entropie microcanonique, qui caractérise l'évolution irréversible du système. Cette quantité peut être vue comme une « entropie généralisée » dont la maximisation définit par conséquent un nouvel équilibre thermodynamique, celui des systèmes fermés.

4.3 La fonction de partition - entropie et énergie libre

La nouvelle équation maîtresse obtenue dans le cas des systèmes fermés nous montre donc qu'au cours de son évolution dans l'espace des phases, la distribution de probabilités des micro-états d'un système fermé va se modifier jusqu'à maximiser à l'équilibre la quantité macroscopique $S - \langle U \rangle / T_0$. En thermodynamique classique, on utilise plutôt un potentiel homogène à une énergie en multipliant cette quantité par $-T_0$. On définit ainsi l'**énergie libre** comme la quantité que minimise un système fermé à l'équilibre :

$$F = U - T_0 S \quad (4.18)$$

Au niveau microscopique, l'équilibre se caractérise, par analogie avec l'ensemble microcanonique, par l'égalité de toutes les quantités $T_\alpha = e^{\beta_0 U_\alpha} Q_\alpha$. Ceci permet d'établir le **principe du bilan détaillé** dans l'ensemble canonique :

$$A_{\alpha\gamma} Q_\alpha = A_{\gamma\alpha} Q_\gamma \quad (4.19)$$

À l'équilibre, les probabilités Q_α des micro-états du système fermé ne sont donc pas toutes égales comme dans le cas microcanonique, mais proportionnelles aux quantités $e^{-\beta_0 U_\alpha}$. Ce facteur multiplicatif porte le nom de **poids de Boltzmann-Gibbs**. On remarque néanmoins que ce facteur ne dépend que de l'énergie globale du micro-état, ce qui implique que deux micro-états *de même énergie* auront une probabilité d'apparition identique. On retrouve ainsi en partie le principe d'équipartition de l'ensemble microcanonique, mais à l'intérieur d'une variété d'énergie constante seulement.

Pour rendre compte de cette répartition non uniforme sur les micro-états, on introduit une **fonction dite de partition**. C'est une fonction de β_0 définie par :

$$Z(\beta_0) = \sum_\alpha e^{-\beta_0 U_\alpha}, \quad (4.20)$$

la somme s'effectuant sur tous les micro-états (α) du système. Il faut bien noter que connaître la fonction $Z(\beta)$ pour toutes les valeurs possibles de β est équivalent à connaître la répartition complète des U_α . En utilisant la condition de normalisation des probabilités, on aboutit à l'expression suivante des probabilités Q_α :

$$Q_\alpha = \frac{1}{Z(\beta_0)} e^{-\beta_0 U_\alpha} \quad (4.21)$$

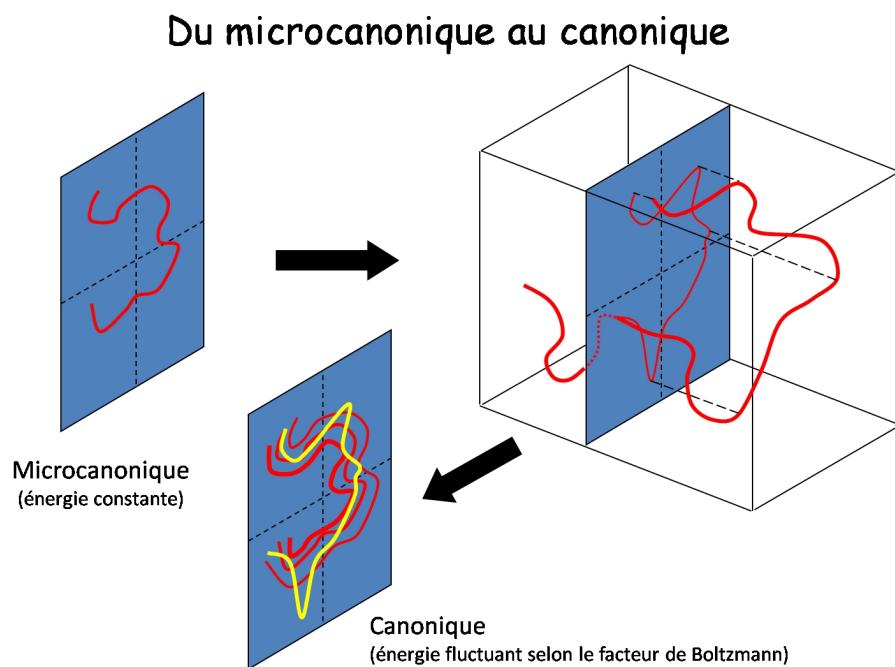


FIGURE 4.3 – Schématisation du passage de l'ensemble microcanonique à l'ensemble canonique. Le plan bleu représente l'espace des phases du système considéré, l'axe perpendiculaire représente les degrés de liberté additionnels apportés par le thermostat. La trajectoire globale dans l'espace des phases complet est une trajectoire à énergie constante (ensemble microcanonique). Une fois projetée dans l'espace des phases du système seul, l'énergie peut fluctuer. La probabilité pour le système seul d'être dans un micro-état d'énergie donnée est alors proportionnelle au poids de Boltzmann-Gibbs.

Cette relation est connue sous le nom de *loi de Gibbs*. La différence avec le cas microcanonique apparaît maintenant clairement. Dans le cas d'un système isolé, ce dernier évolue à l'intérieur d'une variété à énergie constante et les micro-états qu'il peut occuper sont par conséquent tous équiprobables dans l'équilibre thermodynamique. En revanche, un système fermé peut fluctuer en énergie car il est en contact avec un thermostat. Dans ce cas, il n'explorera pas tous ses micro-états accessibles de manière équiprobable. Cette exploration est pondérée par le poids de Boltzmann-Gibbs $e^{-\beta_0 U_\alpha}$ qui rend moins probable l'occupation d'états d'énergie plus élevée (figure 4.3).

A chaque valeur donnée U de l'énergie du système fermé correspondent plusieurs micro-états. Soit $W(U)$ le nombre de ces micro-états. On peut alors réécrire la fonction de partition $Z(\beta_0)$ en sommant non plus sur les micro-états mais sur les valeurs possibles de l'énergie du système :

$$Z(\beta_0) = \sum_{\alpha} e^{-\beta_0 U_\alpha} = \sum_U W(U) e^{-\beta_0 U} \quad (4.22)$$

Enfin, on peut écrire la fonction de partition sous une forme intrinsèque grâce à la mécanique quantique. En effet, les micro-états sur lesquels s'effectue la somme constituent une base particulière des états quantiques du système, U_α étant l'énergie mesurée dans l'état $|\alpha\rangle$, ce qui correspond en mécanique quantique à la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien \hat{H} dans cet état. Par conséquent :

$$U_\alpha = \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle \quad \text{et donc} \quad Z(\beta_0) = \sum_{\alpha} e^{-\langle \alpha | \beta_0 \hat{H} | \alpha \rangle} \quad (4.23)$$

En effectuant cette somme dans une base de micro-états qui sont états propres du hamiltonien, on peut donc réécrire la fonction de partition Z en ne faisant plus intervenir explicitement la base :

$$Z(\beta_0) = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta_0 \hat{H}} | \alpha \rangle = \text{Tr} \left(e^{-\beta_0 \hat{H}} \right) \quad (4.24)$$

La fonction de partition apparaît donc comme la trace d'un opérateur quantique, $e^{-\beta_0 \hat{H}}$, appelé également **opérateur densité** et noté \hat{D} . Si la base propre des états du hamiltonien semble être la base privilégiée pour calculer la fonction de partition, nous verrons par la suite qu'il peut être plus utile dans certains cas de conserver cette formulation générale valable dans n'importe quelle base.

4.3.1 Propriétés de la fonction de partition

De par sa définition, la fonction de partition définie par (4.20) encode la distribution en énergie des micro-états du système complet. Elle possède plusieurs propriétés qui en font un outil extrêmement intéressant à calculer et à manipuler.

4.3.1.1 Fonction de partition multiplicative

Tout d'abord, si l'on considère un système S constitué de deux sous-systèmes indépendants S_1 et S_2 sans interaction, alors la fonction de partition de S peut s'écrire comme le **produit des fonctions de partition** de S_1 et S_2 . En effet, tout micro-état α du système complet est caractérisé, en **physique classique**, par un état α_1 du système S_1 et un état α_2 du système S_2 . Les deux sous-systèmes n'interagissant pas, l'énergie totale est simplement la somme des énergies des états α_1 et α_2 . Par conséquent, la fonction de partition totale peut s'écrire :

$$\begin{aligned} Z(\beta_0) &= \sum_{\alpha} e^{-\beta_0 U_{\alpha}} = \sum_{(\alpha_1, \alpha_2)} e^{-\beta_0 (U_{\alpha_1} + U_{\alpha_2})} \\ &= \sum_{(\alpha_1, \alpha_2)} (e^{-\beta_0 U_{\alpha_1}} \times e^{-\beta_0 U_{\alpha_2}}) \\ &= \left(\sum_{\alpha_1} e^{-\beta_0 U_{\alpha_1}} \right) \times \left(\sum_{\alpha_2} e^{-\beta_0 U_{\alpha_2}} \right) = Z_1(\beta_0) \times Z_2(\beta_0) \quad (4.25) \end{aligned}$$

Cette propriété est particulièrement utile pour les systèmes à N particules ou constituants élémentaires sans interaction car alors, la fonction de partition totale peut s'écrire :

$$Z = z^N \quad (4.26)$$

z étant la fonction de partition à une particule définie par :

$$z = \sum_i e^{-\beta_0 \varepsilon_i}, \quad (4.27)$$

la somme étant effectuée sur tous les états individuels possibles de la particule.

Dans le cas de particules **quantiques indiscernables**, la situation est cependant différente. Un micro-état du système à N particules ne peut pas être décrit par la donnée des N états individuels de chaque particule. En effet, deux micro-états qui différeraient simplement par l'échange de deux particules (ou plus généralement par une permutation quelconque de leurs N particules) correspondraient en fait au même micro-état quantique du système, en raison de l'indiscernabilité des particules. Dans l'**approximation de Maxwell-Boltzmann** où le nombre d'états individuels accessibles est très grand devant le nombre de particules, on peut alors se contenter de diviser la fonction de partition classique par le nombre de permutations à N particules, soit $N!$. On a alors :

$$Z = \frac{1}{N!} z^N \quad (4.28)$$

C'est cette expression que nous utiliserons plus loin dans de très nombreux cas comme celui du gaz parfait dilué. Elle n'est plus valable en toute rigueur

lorsque le nombre d'états individuels accessible devient du même ordre de grandeur que le nombre de particules, une situation que l'on retrouve par exemple pour les systèmes à très basse température ou bien à très forte densité de particules. Il faut alors effectuer une comptabilité détaillée des états quantiques accessibles, comptabilité que nous aborderons au chapitre 8.

4.3.1.2 Le calcul des quantités thermodynamiques

Nous allons maintenant voir comment il est possible d'exprimer, grâce à la fonction de partition Z , toutes les quantités thermodynamiques macroscopiques du système fermé. Commençons par évaluer l'entropie du système à l'équilibre :

$$\frac{S}{k_B} = - \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \ln Q_{\alpha} = - \sum_{\alpha} Q_{\alpha} \ln \frac{e^{-\beta_0 U_{\alpha}}}{Z} = \beta_0 \sum_{\alpha} Q_{\alpha} U_{\alpha} + \ln Z \quad (4.29)$$

Or $\sum_{\alpha} Q_{\alpha} U_{\alpha} = \bar{U}$. Par conséquent $S/k_B - \beta_0 \bar{U}$, qui est la quantité maximisée à l'équilibre, s'écrit :

$$\frac{S}{k_B} - \beta_0 \bar{U} = \ln Z \quad \text{d'où} \quad F = -k_B T_0 \ln Z \quad (4.30)$$

Ainsi, en laissant fluctuer l'énergie du système et en imposant seulement la température via le thermostat, on est passé de la maximisation de $S/k_B = \ln W$ à la maximisation de $-\beta_0 F = \ln Z$. Z joue donc dans l'ensemble canonique un rôle analogue à celui joué par le nombre d'états W dans l'ensemble microcanonique.

De fait, si l'on examine en détail l'expression de la fonction de partition (4.20), on peut voir qu'il s'agit effectivement d'une somme de nombres de micro-états mais que dans ce cas, les micro-états d'énergie plus élevée sont pondérés par le poids de Boltzmann-Gibbs, ce qui revient à leur attribuer une importance moindre. Le nombre Z peut alors s'interpréter comme le nombre de micro-états *effectivement accessibles* à la température $T_0 = 1/(k_B \beta_0)$.

L'avantage du traitement dans l'ensemble canonique, où la température est imposée, par comparaison avec l'ensemble microcanonique, où l'énergie du système est imposée, est qu'on n'y est pas obligé d'effectuer une comptabilité minutieuse du nombre de micro-états pour une énergie donnée. Il suffit de pouvoir évaluer la somme de ces nombres de micro-états, en choisissant la base la plus adéquate pour le calcul et en pondérant chacun des micro-états par son poids de Boltzmann-Gibbs.

Connaissant la fonction $Z(\beta)$, on peut maintenant déterminer l'énergie à partir de la fonction de partition. Par définition :

$$\bar{U} = \sum_{\alpha} Q_{\alpha} U_{\alpha} = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha} e^{-\beta_0 U_{\alpha}} U_{\alpha} = -\frac{1}{Z} \sum_{\alpha} \frac{\partial (e^{-\beta_0 U_{\alpha}})}{\partial \beta_0} \quad (4.31)$$

On en déduit donc l'expression de l'énergie moyenne \bar{U} du système à partir de Z :

$$\bar{U} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta_0} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_0} \quad (4.32)$$

On peut tirer de (4.30) et (4.32) une relation directe entre S et F :

$$S = \frac{\bar{U} - F}{T_0} = -k_B \beta_0 \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_0} + k_B \ln Z = -k_B \beta_0^2 \frac{\partial}{\partial \beta_0} \left(\frac{\ln Z}{\beta_0} \right) \quad (4.33)$$

On reconnaît dans l'expression entre parenthèses l'énergie libre au signe près. On peut finalement condenser cette relation en utilisant la température en lieu et place du paramètre β_0 :

$$S = -k_B \beta_0^2 \frac{\partial F}{\partial \beta_0} = -\frac{\partial F}{\partial T_0} \quad (4.34)$$

On retrouve ainsi l'expression classique de la thermodynamique pour l'entropie d'un système fermé.

Nous allons maintenant voir comment on peut retrouver de manière très simple grâce au formalisme de l'ensemble canonique des résultats connus sur certains systèmes classiques.

4.4 Le gaz parfait classique - la loi des gaz parfaits

On rappelle tout d'abord ici brièvement la densité d'états de particules libres vue précédemment au chapitre 1. On considère une enceinte parallélépipédique de dimensions L_x , L_y et L_z . Les conditions aux limites pour les états quantiques sont les conditions de *Born - von Karmann*, c'est-à-dire des conditions aux limites périodiques. Dans ce cas, les vecteurs d'onde admissibles sont du type :

$$(k_x, k_y, k_z) = \left(n_x \times \frac{2\pi}{L_x}, n_y \times \frac{2\pi}{L_y}, n_z \times \frac{2\pi}{L_z} \right) \quad (4.35)$$

où n_x , n_y et n_z sont des entiers positifs. La densité d'états, c'est-à-dire le nombre d'états par élément de volume dans l'espace des vecteurs d'onde est alors :

$$d^3N = \frac{dk_x}{\left(\frac{2\pi}{L_x}\right)} \times \frac{dk_y}{\left(\frac{2\pi}{L_y}\right)} \times \frac{dk_z}{\left(\frac{2\pi}{L_z}\right)} = V_0 \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (4.36)$$

On peut également exprimer cette densité d'états en coordonnées sphériques dans l'espace des impulsions $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Si l'on note $d\Omega_p$ l'élément d'angle solide dans cet espace, alors le volume élémentaire $dk_x dk_y dk_z$ peut s'écrire :

$$dk_x dk_y dk_z = d^3k = \frac{d^3p}{\hbar^3} = \frac{p^2 dp d\Omega_p}{\hbar^3} \quad (4.37)$$

Si l'on considère un gaz parfait monoatomique constitué de N_0 molécules indépendantes de masse m dont les seuls degrés de liberté sont ceux de translation dans l'espace tridimensionnel, alors un micro-état est entièrement déterminé par la donnée des N_0 impulsions $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_{N_0})$ des molécules. L'énergie de cet état est alors simplement la somme des énergies cinétiques des molécules :

$$U = \sum_{i=1}^{N_0} \frac{p_i^2}{2m} \quad (4.38)$$

Les N_0 molécules étant indépendantes, il nous suffit donc de calculer la fonction de partition à une molécule. Cette dernière s'obtient en sommant les poids de Boltzmann-Gibbs sur tous les états individuels $|\alpha\rangle$ que peut occuper cette molécule dans le volume V_0 :

$$z = \sum_{\alpha} e^{-\frac{\beta_0 p_{\alpha}^2}{2m}} \quad (4.39)$$

4.4.1 L'approximation continue

Nous avons vu plus haut que les vecteurs d'onde des états disponibles sont distants respectivement de $(2\pi/L_x, 2\pi/L_y, 2\pi/L_z)$ selon les trois axes. Les impulsions correspondantes de ces états sont donc distantes de $(2\pi\hbar/L_x, 2\pi\hbar/L_y, 2\pi\hbar/L_z)$. Dans un volume macroscopique dont la taille typique est de l'ordre du millimètre, cette densité correspond à un écart de l'ordre de 10^{-30} kg.m.s⁻¹ ! On peut alors remplacer cette densité d'états discrète par une densité continue en utilisant la quantité d^3N calculée plus haut comme élément de volume dans l'espace des impulsions :

$$\sum_{\alpha} e^{-\frac{\beta_0 p_{\alpha}^2}{2m}} \rightarrow \iiint_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{\beta_0 p^2}{2m}} dN = \iiint_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{\beta_0 p^2}{2m}} V_0 \frac{p^2 dp d\Omega_p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (4.40)$$

On obtient ainsi une expression de la fonction de partition z à une molécule qui peut s'évaluer exactement en coordonnées sphériques, en exploitant le caractère isotrope de l'énergie. L'intégrale sur l'angle solide $d\Omega_p$ vaut 4π (à 3D) et l'on effectue le changement de variable $u = \sqrt{\beta_0/2m} p$:

$$z = \frac{V_0 4\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\beta_0 p^2}{2m}} p^2 dp = \frac{V_0}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m}{\beta_0}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} e^{-u^2} u^2 du \quad (4.41)$$

En utilisant le formulaire $\int_{\mathbb{R}} e^{-u^2} u^2 du = \sqrt{\pi}/2$, on obtient l'expression finale de la fonction de partition à une molécule :

$$z = \frac{V_0}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2m}{\beta_0}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = V_0 \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta_0}\right)^{3/2} \quad (4.42)$$

Si les molécules portent par ailleurs un spin J , le nombre d'états possibles doit être multipliés par $(2J + 1)$, ce qui donne finalement la fonction de partition à une particule suivante :

$$z = (2J + 1) V_0 \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta_0} \right)^{3/2} \quad (4.43)$$

Les molécules présentes dans le gaz sont indépendantes et indiscernables. Par conséquent, dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann (cf. chapitre 1), la fonction de partition du système complet s'obtient en divisant la fonction de partition « classique » de particules indépendantes par $N_0!$. En utilisant la formule asymptotique de Stirling pour les grands nombres : $\ln N_0! \approx N_0 \ln N_0 - N_0$, on peut en déduire la fonction de partition de l'ensemble du système :

$$Z = \frac{1}{N_0!} z^{N_0} \quad \text{et} \quad \ln Z = N_0 \left(\ln \frac{z}{N_0} + 1 \right) \quad (4.44)$$

On peut alors calculer les divers fonctions thermodynamiques. Tout d'abord, l'énergie libre du système se déduit directement du logarithme de la fonction de partition d'après l'équation (4.30) :

$$F = -N_0 k_B T_0 \left[\ln \left((2J + 1) \frac{V_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T_0}{2\pi\hbar^2} \right) + 1 \right] \quad (4.45)$$

L'entropie du système s'obtient en dérivant cette énergie libre par rapport à T_0 (équation 4.34) :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T_0} = N_0 k_B \left[\ln \left((2J + 1) \frac{V_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T_0}{2\pi\hbar^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (4.46)$$

On retrouve bien la formule de Sackur-Tetrode déjà obtenue dans le cadre de l'ensemble microcanonique. L'énergie moyenne du système suit immédiatement :

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_0} = N_0 \times \frac{3}{2} \frac{1}{\beta_0} = \frac{3}{2} N_0 k_B T_0 \quad (4.47)$$

On retrouve ainsi l'énergie moyenne de $\frac{3}{2} k_B T_0$ par molécule dans un gaz parfait monoatomique. On peut enfin calculer les deux quantités *pression* et *potentiel chimique* qui s'expriment directement à partir du potentiel thermodynamique F :

$$\begin{cases} \mu = \frac{\partial F}{\partial N_0} = -k_B T_0 \left[\ln \left((2J + 1) \frac{V_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T_0}{2\pi\hbar^2} \right) \right] \\ P = -\frac{\partial F}{\partial V_0} = \frac{N_0 k_B T_0}{V_0} \end{cases} \quad (4.48)$$

La dernière relation nous fournit en particulier la loi d'état des gaz parfaits :

$$PV = Nk_B T = n \mathcal{R}T \quad , \quad (4.49)$$

n étant le nombre de moles du système et $\mathcal{R} = Nk_B$ la constante universelle des gaz parfait, produit du nombre d'Avogadro par la constante de Boltzmann.

Lorsque le gaz n'est pas monoatomique, de nouveaux degrés de liberté apparaissent : ce sont des modes de rotation ou de vibration de la molécule qui vont modifier les énergies et états explorés ainsi que la densité d'états. Nous aborderons ce point dans le chapitre 7 consacré aux fluides en général.

4.5 Le modèle d'Einstein de la capacité calorifique des solides

Le formalisme canonique permet également de calculer de façon remarquablement simple la capacité calorifique des solides cristallins dans un modèle appelé *modèle d'Einstein*. On considère ainsi un solide cristallin composé d'atomes ordonnés sur les sommets d'un réseau périodique tridimensionnel. Ce cristal est en contact avec un thermostat à température T_0 . Dans cette situation, la position moyenne de chaque atome est supposée fixe, leurs mouvements consistant en une fluctuation de chaque atome autour de sa position d'équilibre. L'objectif va être alors de calculer l'énergie et l'entropie du système et d'étudier l'évolution de ces quantités en fonction de la température.

Si l'on considère un atome du cristal, celui-ci oscille autour de sa position d'équilibre avec des mouvements de petite amplitude. On peut donc supposer en première approximation qu'il se comporte comme un **oscillateur harmonique quantique** à 3 dimensions. Si le cristal est isotrope, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V(x, y, z) = A \times (x^2 + y^2 + z^2) \quad (4.50)$$

A s'écrit sous la forme $m\omega^2/2$, m étant la masse de l'atome et ω la fréquence fondamentale de l'oscillateur. Cet oscillateur harmonique à trois dimensions peut être vu comme la somme de trois oscillateurs harmoniques à une dimension. Si l'on appelle N_0 le nombre d'atomes dans le cristal (N_0 est fixé ce qui nous permet de nous placer dans l'ensemble canonique), on en déduit que le cristal peut être vu comme $3N_0$ oscillateurs harmoniques quantiques unidimensionnels indépendants.

La fonction de partition du système total va donc pouvoir se factoriser sous la forme :

$$Z(\beta_0) = (z)^{3N_0} \quad (4.51)$$

z étant la fonction de partition d'un oscillateur harmonique unidimensionnel. Attention, il n'y a pas ici de facteur réducteur $1/N_0!$ car les oscillateurs

correspondent tous à des atomes différents, donc à des états quantiques différents. Les oscillateurs élémentaires sont donc des **particules discernables**.

Les niveaux d'énergie d'un oscillateur quantique de fréquence fondamentale ω s'écrivent $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$, où n est un entier positif ou nul. Par conséquent :

$$z(\beta_0) = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta_0 E_n} = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta_0(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} \quad (4.52)$$

D'où finalement :

$$z(\beta_0) = e^{-\beta_0 \hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-n\beta_0 \hbar\omega} = \frac{e^{-\beta_0 \hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta_0 \hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta_0 \hbar\omega}{2}\right)} \quad (4.53)$$

On peut en déduire immédiatement la fonction de partition du système complet. En fait, il est plus utile d'écrire directement le logarithme de cette dernière :

$$Z(\beta_0) = \left[2 \sinh\left(\frac{\beta_0 \hbar\omega}{2}\right)\right]^{-3N_0} \quad (4.54)$$

soit $\ln Z = -3N_0 \ln\left(2 \sinh\left(\frac{\beta_0 \hbar\omega}{2}\right)\right)$. On en déduit immédiatement l'énergie libre du système :

$$F = 3N_0 k_B T_0 \ln\left(2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right)\right) \quad (4.55)$$

Mais aussi l'entropie ainsi que l'énergie moyenne :

$$S = 3N_0 k_B \left[\ln\left(2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right)\right) - \frac{\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}}{\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right)} \right] \quad (4.56)$$

Et

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_0} = \frac{\frac{3N_0}{2}\hbar\omega}{\tanh\left(\frac{\beta_0 \hbar\omega}{2}\right)} = \frac{\frac{3N_0}{2}\hbar\omega}{\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right)} \quad (4.57)$$

Finalement, on en tire la capacité calorifique du solide en fonction de la température (voir figure 4.4) :

$$C = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T_0} = 3N_0 k_B \left(\frac{\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right)} \right)^2 \quad (4.58)$$

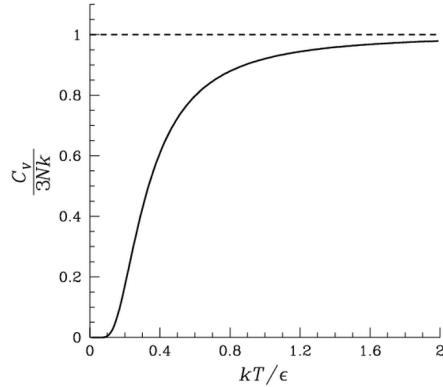


FIGURE 4.4 – Courbe de la capacité calorifique d'un solide en fonction de la température, dans le modèle d'Einstein. L'asymptote horizontale représente la loi de Dulong et Petit, $C_V = 3N_0k_B$. Aux températures très basses, le modèle d'Einstein prévoit un comportement du type $e^{-a/T}$ qui n'est pas conforme à la réalité. Il faut recourir alors à un modèle plus fin (modèle de Debye) qui tient compte des interactions entre oscillateurs harmoniques, négligées dans le modèle d'Einstein (formant des ondes de vibration du cristal appelées *phonons*).

Limites basses et hautes températures

Dans la limite des basses températures, $\beta_0 \rightarrow +\infty$, et le dénominateur dans l'expression de l'énergie moyenne \bar{U} tend vers 1. En conséquence :

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0+} \bar{U} = 3N_0 \frac{\hbar\omega}{2} \quad (4.59)$$

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0+} C = 0 \quad (4.60)$$

On retrouve bien l'énergie de point zéro de $3N_0$ oscillateurs quantiques indépendants, ainsi qu'une capacité calorifique qui tend vers 0. Si l'on examine de près la dépendance autour de $T_0 = 0$ de cette dernière, on s'aperçoit que le comportement est du type e^{-a/T_0} , donc non analytique. Or les observations expérimentales font apparaître un comportement en T_0^3 . Pour pouvoir en rendre compte, il faut en fait renoncer à l'hypothèse d'indépendance des oscillateurs. Les modes de vibrations peuvent en fait être modélisés comme des *quasi-particules* traitées dans le cadre de la physique quantique, baptisées *phonons*. À très basse température, ces phonons correspondent à des oscillations collectives dont la densité d'états permet de retrouver le comportement en T_0^3 de la capacité calorifique.

Dans la limite des hautes températures, $\beta_0 \rightarrow 0$ et :

$$\lim_{T_0 \rightarrow +\infty} \bar{U} \approx 3N_0 k_B T_0 \quad (4.61)$$

$$\lim_{T_0 \rightarrow +\infty} C = 3N_0 k_B \quad (4.62)$$

Si l'on considère la capacité calorifique molaire, alors $N_0 k_B = R$ et l'on trouve que $C = 3R$. La capacité calorifique molaire est donc indépendante du solide considéré : on retrouve ainsi une loi classique connue sous le nom de **loi de Dulong et Petit** (figure 4.5). Cette loi n'est en toute rigueur valide que pour des températures beaucoup plus grandes que $\Theta = \hbar\omega/2k_B$, c'est-à-dire lorsque l'énergie d'agitation thermique typique $k_B T_0$ est bien supérieure à la séparation entre niveaux d'énergie de l'oscillateur quantique, $\hbar\omega$.

Lorsque la température T devient bien supérieure à Θ , la quantification des niveaux est brouillée par les fluctuations thermiques et ceux-ci apparaissent comme une densité d'états individuels continue. On retrouve alors les conditions d'application du théorème d'équipartition, que nous verrons au chapitre 7, et qui prédit une capacité calorifique constante et indépendante de la nature du solide (voir figure 4.5).

Substances	300 K	800 K
carbone (diamant)	6,0	
bore	12,0	
calcium	24,7	
argent	25,5	28,0
aluminium	24,3	30,5
chrome	24,3	28,9
cuivre	24,3	27,6
fer	24,7	37,2
magnésium	23,8	30,5
phosphore	23,8	
plomb	27,2	
zinc	25,1	
uranium	27,9	

FIGURE 4.5 – Tableau des valeurs des capacités calorifiques molaires pour quelques corps, à 300 K et 800 K. La valeur théorique de la loi de Dulong et Petit est $3R = 24,94 \text{ J.K}^{-1}$.

4.6 Exercices

4.6.1 Défauts de Frenkel dans un cristal

Dans un cristal parfait, les N_0 atomes qui le constituent sont régulièrement disposés sur les sites du réseau cristallin. Lorsqu'un atome se place dans un interstice de ce réseau en laissant un site vacant, on dit qu'il y a un *défaut* de Frenkel dans le cristal. L'énergie nécessaire pour créer un tel défaut est désignée par $\varepsilon > 0$. On appelle N'_0 le nombre de positions interstitielles ; on admettra que N_0 et N'_0 sont du même ordre de grandeur.

1. Calculer le nombre de micro-états possibles (linéairement indépendants) pour un cristal comportant n défauts de Frenkel. On supposera dans la suite que n , tout en restant un nombre « macroscopique », est très petit devant N_0 et N'_0 .
2. Le cristal est en équilibre avec un thermostat à la température absolue T_0 . Calculer la fonction de partition Z_n du cristal à n fixé. En déduire la valeur la plus probable \bar{n} du nombre de défauts de Frenkel en fonction de N_0 , N'_0 , ε et T_0 .

4.6.2 Paramètre d'ordre dans un alliage binaire

On considère un alliage binaire composé pour moitié d'atomes A et B au zéro absolu. Les atomes A sont aux nœuds (ou sites (a)) d'un réseau cubique et les atomes B se placent aux centres des mailles correspondantes (sites (b)). On appelle N_0 le nombre d'atomes A (aussi égal au nombre d'atomes B). À température non nulle, certains atomes A migrent sur des sites (b) et des atomes B sur des sites (a). On définit le **paramètre d'ordre P** ($0 \leq P \leq 1$) en posant que le nombre d'atomes A demeurant sur les sites (a) est égal à $\frac{N_0}{2}(1 + P)$.

1. Indiquer les nombres d'atomes A et d'atomes B sur chaque site **pour une valeur donnée** de P . Toujours en supposant P fixé, calculer le nombre de configurations microscopiques d'atomes, soit Ω_P , en fonction de N_0 et de P . En déduire l'entropie de l'alliage S_P à P fixé.
2. On néglige ici les énergies cinétiques des atomes et on ne prend en compte que leurs énergies potentielles d'interaction mutuelle. Chacun d'eux est supposé n'interagir qu'avec ses 8 voisins formant un cube dont il est le centre. On désigne par $-V_{AA}$, $-V_{BB}$, $-V_{AB}$ (avec V_{AA} , V_{BB} , V_{AB} positifs) les énergies potentielles d'interaction respectives entre deux atomes A , deux atomes B et deux atomes différents. On pourra poser $W = 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}$ et l'on supposera W positif. Pour P fixé, combien de voisins A et de voisins B un atome A sur un site (a) a-t-il en moyenne ? Même question pour un atome B sur un site (a). Montrer que l'énergie moyenne U_P (toujours pour P fixé) vaut $U_P = -2N_0(V_{AA} + V_{BB} + 2V_{AB} + WP^2)$.
3. Calculer l'énergie libre F_P à P fixé pour la température T_0 . Trouver une relation implicite entre la valeur la plus probable de P (c'est-à-dire sa valeur « macroscopique »), T_0 et W . Vérifier qu'on a bien $P = 1$ au zéro absolu et que P s'annule pour une température critique T_C que l'on précisera. Qu'en est-il pour $T > T_C$?

Chapitre 5

Multiplicateurs de Lagrange

Les systèmes isolés sont caractérisés par des paramètres extensifs comme l'énergie U_0 , le nombre de particules N_0 ou le volume V_0 . En réalité, isoler parfaitement un système donné afin de conserver ces quantités correspond à une situation idéale jamais atteinte. Nous allons voir au cours de chapitre que la démarche adoptée pour l'énergie dans le cadre des systèmes fermés, qui consistait à laisser celle-ci fluctuer en contact avec un thermostat, peut en fait se généraliser à tous les paramètres extensifs du système. On ne fixe alors plus le paramètre concerné mais son *multiplicateur de Lagrange associé*.

Ceci conduit à la définition de nouveaux ensembles et de nouveaux équilibres thermodynamiques. Ces équilibres sont caractérisés, non pas par la maximisation de l'entropie comme dans l'ensemble microcanonique, mais par la maximisation d'une nouvelle quantité que l'on peut relier aux potentiels de la thermodynamique classique.

Cette démarche est très générale et permet de comprendre la construction de l'ensemble des potentiels de la thermodynamique classique ainsi que la signification profonde des variables intensives conjuguées (température, potentiel chimique, pression) associées aux variables extensives décrivant initialement le système (énergie, nombre de particules, volume).

5.1 La généralisation de l'entropie

Considérons un système le plus général possible, simplement décrit par l'ensemble des W micro-états dans lesquels il peut se trouver. Nous allons numérotter cet ensemble fini de micro-états par l'indice i ($1 \leq i \leq W$). Un état statistique de ce système est donc caractérisé par une distribution de probabilités (p_i) de présence du système dans chacun des micro-états correspondants. Si X est une observable, alors à chacun des micro-états i correspond une valeur X_i de cette observable. La valeur moyenne mesurée pour l'observable X lorsque le système se trouve dans l'état statistique décrit

par les probabilités (p_i) est donc :

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^W p_i X_i \quad (5.1)$$

Nous avons vu précédemment que la condition d'équilibre du système micro-canonical est déterminée par la maximisation de l'entropie définie comme :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i \quad (5.2)$$

De plus, l'équilibre se caractérise par l'égalité des probabilités de tous les micro-états. On peut maintenant se poser le problème suivant : **quelle est la situation d'équilibre du système si l'on cherche à maximiser l'entropie tout en imposant également la valeur moyenne de l'observable X ?** Comment est modifiée la distribution des probabilités ainsi que la valeur de l'entropie à l'équilibre lorsque l'on impose cette contrainte supplémentaire ?

Pour maximiser l'entropie sous contrainte (la contrainte portant ici sur la valeur moyenne de X), nous allons introduire une quantité λ également appelé *multiplicateur de Lagrange* associé à la contrainte. La théorie mathématique nous dit alors que le problème de maximisation sous contraintes se transforme en un problème de maximisation sans contraintes, mais avec comme variables les variables initiales auxquelles s'ajoute λ , la nouvelle quantité à maximiser étant le *lagrangien* L défini par :

$$L = -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i - \lambda \left(\sum_{i=1}^W p_i X_i - \bar{X} \right) - \mu \left(\sum_{i=1}^W p_i - 1 \right) \quad (5.3)$$

Le terme entre parenthèses associé à λ représente la contrainte sur la valeur moyenne de X . Nous introduisons un autre multiplicateur de Lagrange, μ , pour imposer la contrainte naturelle $\sum_{i=1}^W p_i = 1$ sur les probabilités. La maximisation de L par rapport à chaque probabilité p_i s'écrit donc :

$$\frac{\partial L}{\partial p_i} = -(1 + \ln p_i) - \mu - \lambda X_i = 0 \quad \text{d'où} \quad p_i = e^{-\lambda X_i - \mu - 1} \quad (5.4)$$

Si l'on reporte ces valeurs des p_i dans la contrainte $\sum_{i=1}^W p_i = 1$, alors :

$$\sum_{i=1}^W p_i = \sum_{i=1}^W e^{-\lambda X_i - \mu - 1} = 1 \quad \text{soit} \quad \sum_{i=1}^W e^{-\lambda X_i} = e^{1+\mu} \quad (5.5)$$

En d'autres termes, les probabilités p_i s'écrivent :

$$p_i = \frac{e^{-\lambda X_i}}{\sum_{j=1}^W e^{-\lambda X_j}} \quad (5.6)$$

On voit donc que la contrainte instaurée sur la valeur moyenne de X casse l'équiprobabilité de l'équilibre microcanonique. Elle introduit une dépendance exponentielle entre la probabilité d'un micro-état et la valeur de l'observable X dans ce micro-état, le facteur intervenant dans l'exponentielle étant le multiplicateur de Lagrange associé à X , soit λ .

Pour trouver maintenant la valeur de λ qui va satisfaire la maximisation de L , il faut écrire la contrainte sur la valeur moyenne de X :

$$\sum_{i=1}^W p_i X_i = \frac{\sum_{i=1}^W X_i e^{-\lambda X_i}}{\sum_{i=1}^W e^{-\lambda X_i}} = \bar{X} \quad (5.7)$$

Pour résoudre cette équation en λ , on introduit alors les fonctions $Z(\lambda)$ et $X(\lambda)$ définies par :

$$Z(\lambda) = \sum_{i=1}^W e^{-\lambda X_i} \quad \text{et} \quad X(\lambda) = \frac{1}{Z(\lambda)} \sum_{i=1}^W X_i e^{-\lambda X_i} \quad (5.8)$$

Intéressons-nous pour commencer à la fonction $X(\lambda)$. C'est une fonction décroissante. On peut assez facilement le constater en dérivant $X(\lambda)$ par rapport à lambda :

$$\frac{\partial X}{\partial \lambda} = \frac{\left(\sum_{i=1}^W e^{-\lambda X_i} \right) \left(\sum_{i=1}^W -X_i^2 e^{-\lambda X_i} \right) + \left(\sum_{i=1}^W X_i e^{-\lambda X_i} \right)^2}{\left(\sum_{i=1}^W e^{-\lambda X_i} \right)^2} \quad (5.9)$$

Cette quantité peut s'écrire en reprenant les p_i comme variables intermédiaires :

$$\frac{\partial X}{\partial \lambda} = - \left(\sum_{i=1}^W p_i X_i^2 \right) + \left(\sum_{i=1}^W p_i X_i \right)^2 = - < X^2 > + < X >^2 \leq 0 \quad (5.10)$$

On reconnaît l'opposé de la variance de la distribution de valeurs (X_i) affectées des probabilités (p_i). La dérivée est donc négative. On peut tracer grossièrement la fonction $X(\lambda)$ (Figure 5.1) : elle est décroissante, tend vers

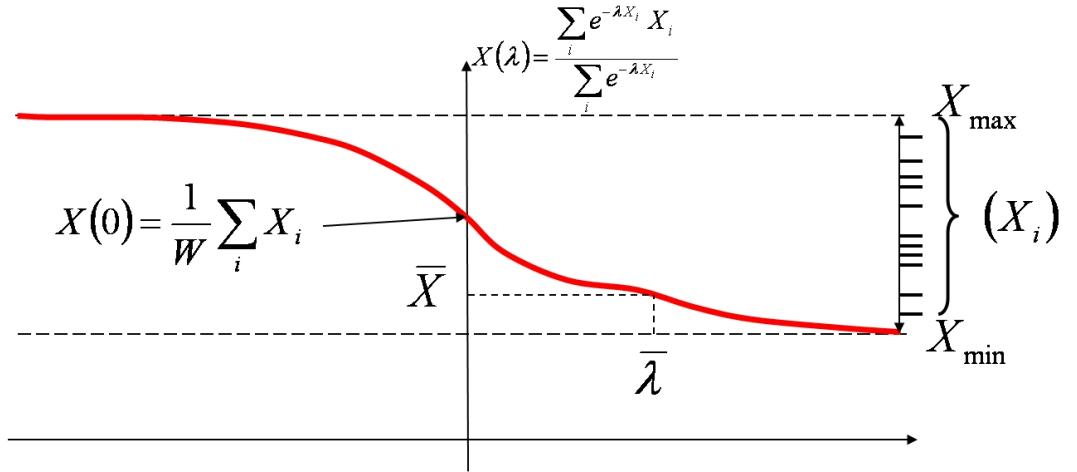


FIGURE 5.1 – Description de la fonction $X(\lambda)$ définie par l'équation (5.8) à partir d'un ensemble de données (X_i) .

$\max(X_i)$ en $-\infty$ et vers $\min(X_i)$ en $+\infty$. Enfin, sa valeur en 0 est $\frac{1}{W} \sum_{i=1}^W X_i$, la moyenne uniforme des (X_i) .

L'équation $X(\lambda) = \bar{X}$, \bar{X} étant donné, possède donc une solution unique que l'on appellera $\bar{\lambda}$. On peut donc maintenant calculer la valeur de S pour cette valeur :

$$S(\bar{\lambda}) = -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i = -k_B \sum_{i=1}^W \frac{e^{-\bar{\lambda}X_i}}{Z(\bar{\lambda})} \ln \left(\frac{e^{-\bar{\lambda}X_i}}{Z(\bar{\lambda})} \right) \quad (5.11)$$

D'où finalement :

$$S(\bar{\lambda}) = k_B \ln Z(\bar{\lambda}) + k_B \bar{\lambda} \sum_{i=1}^W p_i(\bar{\lambda}) X_i \quad (5.12)$$

Soit encore :

$$S(\bar{\lambda}) = k_B \ln Z(\bar{\lambda}) + k_B \bar{\lambda} \bar{X} \quad (5.13)$$

Grâce à cette relation, on voit donc que les fonctions S et $k_B \ln Z$ sont reliées par une relation simple : en termes mathématiques, on dit qu'elles sont **transformées de Legendre** l'une de l'autre¹. Par conséquent, la **distribution de probabilités et les valeurs de S et Z obtenues en cherchant à maximiser de S en fixant \bar{X} peuvent également s'obtenir**

1. On ne cherchera pas ici à décrire la transformation de Legendre ni ses propriétés détaillées, et on laissera le lecteur se reporter à des ouvrages mathématiques pour plus d'information.

en cherchant à maximiser $k_B \ln Z$ en imposant la contrainte $\lambda = \bar{\lambda}$, $\bar{\lambda}$ et \bar{X} étant reliées par $X(\bar{\lambda}) = \bar{X}$.

Si X représente l'énergie du système, nous avons vu au chapitre précédent que le multiplicateur de Lagrange associé est $\beta = (k_B T)^{-1}$. En d'autres termes, maximiser l'entropie d'un système dont on fixe l'énergie moyenne est équivalent à maximiser $k_B \ln Z$ (ou minimiser l'énergie libre) en fixant son paramètre β (ou sa température). Pour le système fermé à température T , la mesure d'équilibre dans l'espace des phases maximise donc également l'entropie sous contrainte d'une énergie moyenne \bar{U} telle que $\partial S / \partial U(\bar{U}) = 1/T$.

Nous avons vu au chapitre 2 que la maximisation de l'entropie à énergie du système constante aboutit à $S = k_B \ln W$. Si l'on n'impose plus que le système ait une énergie constante mais simplement que la valeur moyenne de cette dernière est fixée, alors l'équilibre statistique du système se définit de manière analogue, en maximisant un nouveau potentiel, une « entropie généralisée ». En thermodynamique, ce potentiel porte également le nom de **potentiel de Massieu**.

5.2 Les systèmes gaussiens - équivalence entre ensembles

La plupart des interactions microscopiques à l'origine des propriétés macroscopiques de systèmes statistiques sont locales ou semi-locales. En conséquence, la plupart de ces propriétés macroscopiques peuvent s'écrire comme une somme d'un très grand nombre de contributions individuelles, que ces contributions proviennent indépendamment de chaque constituant du système, ou bien qu'elles soient le bilan d'interactions locales faisant intervenir un petit nombre de ces constituants. Ainsi le magnétisme global d'un métal est déterminé par la somme des moments magnétiques individuels de chaque atome le constituant. Cette émergence d'une propriété macroscopique par addition d'un grand nombre de caractéristiques microscopiques entraîne une conséquence importante sur la distribution des valeurs macroscopiques possibles : on peut lui appliquer, dans la grande majorité des cas, le **théorème de la limite centrale**.

5.2.1 Le théorème de la limite centrale

Le théorème de la limite centrale permet de montrer que, sous certaines conditions, la somme d'un grand nombre de variables aléatoires indépendantes de même loi de probabilité converge vers une loi gaussienne. En termes mathématiques, si l'on considère une loi de probabilités X à valeurs dans \mathbb{R} , et on appelle Y_n la loi obtenue en sommant n variables aléatoires

indépendantes (X_i) de loi X :

$$Y_n = \sum_{i=1}^n X_i \quad (5.14)$$

Si la loi X possède une moyenne m et un écart-type σ , alors d'après le théorème de la limite centrale, la loi suivie par Y_n « tend vers »² une gaussienne quand n tend vers l'infini :

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \text{Prob}(Y_n = Y) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi n} \sigma} \exp\left(-\frac{(Y - nm)^2}{2n\sigma^2}\right) \quad (5.15)$$

On retrouve bien dans cette limite que la moyenne de loi Y_n est la somme des moyennes des n lois X_i soit nm et que la variance est également la somme des variances de ces lois, soit $n\sigma^2$.

Si l'on considère un système macroscopique constitué d'un nombre N_0 de constituants élémentaires dont on mesure une observable, et que l'on appelle M la valeur moyenne de cette observable, alors $M = N_0 m$, où m est la contribution élémentaire de chaque constituant. Par conséquent, l'écart-type Σ de la distribution de l'observable peut s'écrire :

$$\Sigma = \sqrt{N_0} \sigma \quad \text{soit} \quad \frac{\Sigma}{M} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \frac{\sigma}{m} \quad (5.16)$$

L'écart-type relatif Σ/M d'une observable pour un système de N_0 constituants élémentaires décroît donc comme l'inverse de la racine carrée de N_0 . Pour un système macroscopique courant, le nombre de constituants est de l'ordre de 10^{23} , ce qui donne une réduction de l'écart-type relatif par un facteur supérieur à 10^{10} !

Cette précision de mesure est pratiquement inatteignable pour la plupart des observables courantes, ce qui signifie que du point de vue macroscopique, les fluctuations sont pratiquement nulles. **La valeur moyenne observée correspond donc en pratique à la valeur unique prise par cette observable. Pour ces systèmes, imposer la valeur moyenne d'une observable correspond en fait à imposer la valeur exacte.**

5.2.2 L'équivalence entre ensembles

Nous pouvons alors reprendre et modifier le résultat obtenu à la section précédente et le reformuler ainsi :

Pour exprimer la condition d'équilibre du système, il est équivalent soit de fixer X et de maximiser S sous cette contrainte, soit

2. On ne cherchera pas ici à détailler la nature de cette convergence (en loi, presque sûrement, etc...).

de fixer le multiplicateur de Lagrange λ associé à X et maximiser $S - \lambda X$ (et donc sans fixer X).

Le cas le plus courant est évidemment celui où l'observable X est l'énergie U du système, ce qui correspond à explorer l'espace des micro-états du système dans l'ensemble canonique. Dans ce cas, le multiplicateur associé est $k_B\beta_0 = 1/T_0$. Le nouveau potentiel à maximiser à l'équilibre est donc $S' = S - U/T_0$. Historiquement, on utilise un autre potentiel en multipliant cette quantité par $-T_0$; l'équilibre s'obtient alors en minimisant la quantité :

$$F = -T_0 S' = U - T_0 S \quad (5.17)$$

Cette quantité est l'énergie libre du système. Un système dans l'ensemble canonique a donc sa température fixée et son énergie interne qui peut fluctuer. Cependant, nous venons de voir qu'en fait, les fluctuations sont tellement faibles qu'elles sont macroscopiquement quasi indétectables quand la taille du système tend vers l'infini. Du point de vue d'un observateur, le système pourrait tout aussi bien être dans l'ensemble microcanonique. L'état du système à l'équilibre dans l'ensemble canonique est donc identique à celui qu'il aurait dans l'ensemble microcanonique en prescrivant comme valeur de l'énergie la valeur moyenne obtenue dans l'ensemble canonique. Il y a donc **équivalence entre les ensembles microcanonique et canonique dans la limite thermodynamique**.

La démonstration de cette équivalence est analogue pour toutes les variables extensives possibles caractérisant le système microcanonique. Cette équivalence est donc générale entre tous les ensembles. Les fonctions à maximiser sont différentes selon les ensembles, les quantités fixées ne sont pas les mêmes, mais les relations entre quantités sont identiques dans la limite thermodynamique. En particulier, **toutes les lois d'états** que l'on pourra établir pour décrire le comportement macroscopique d'un système seront identiques **quelque soit l'ensemble choisi pour les démontrer**.

Chapitre 6

Généralisation : les systèmes ouverts

Les systèmes que nous avons rencontrés jusque là étaient soit isolés, caractérisés par les paramètres extensifs (U_0, N_0, V_0), soit fermés et donc caractérisés par (T_0, N_0, V_0). Si, plus généralement, le système peut voir fluctuer son nombre de particules ou son volume par des échanges avec le milieu extérieur, des paramètres comme le nombre N_0 ou le volume V_0 ne peuvent plus être considérés comme des caractéristiques a priori. Nous allons voir que l'on peut adopter pour ces systèmes une démarche analogue à celle retenue pour l'énergie dans le cas des systèmes fermés, en introduisant des multiplicateurs de Lagrange qui vont permettre de définir de nouveaux potentiels thermodynamiques à minimiser ou à maximiser à l'équilibre. L'équilibre est alors défini par l'égalisation des multiplicateurs de Lagrange entre le système et son environnement (de façon analogue à la température dans le cas où l'énergie est autorisée à fluctuer).

6.1 L'ensemble grand-canonical

On considère un système qui peut échanger de l'énergie et des particules avec son environnement. On introduit alors deux variables intensives, β_0 et λ_0 , qui sont les multiplicateurs de Lagrange associés respectivement à l'énergie U_0 et au nombre de particules N_0 . En fait, ce n'est pas λ_0 en tant que tel qui est introduit, mais un paramètre μ_0 tel que $\lambda_0 = -\beta\mu_0$. Par conséquent, les multiplicateurs de Lagrange s'écrivent :

$$\frac{1}{k_B T_0} \quad \text{pour } U_0 \quad \text{et} \quad -\frac{\mu_0}{k_B T_0} \quad \text{pour } N_0 \quad (6.1)$$

On voit donc apparaître ici une subtilité due à l'histoire. Le multiplicateur de Lagrange associé au nombre de particules n'est pas un paramètre unique

mais le produit de β_0 par $-\mu_0$, μ_0 étant homogène à une énergie. Ce paramètre μ_0 porte le nom de *potentiel chimique*. On peut donc réécrire l'équation maîtresse d'évolution du système en introduisant ce nouveau multiplicateur. À l'équilibre, chaque micro-état $|\alpha\rangle$ du système, caractérisé par une énergie E_α et un nombre de particule N_α , sera occupé avec une probabilité proportionnelle à :

$$\exp(-\beta_0 E_\alpha + \beta_0 \mu_0 N_\alpha) \quad (6.2)$$

La probabilité d'occupation du micro-état $|i\rangle$ est donc :

$$p_\alpha = \frac{\exp(-\beta_0 E_\alpha + \beta_0 \mu_0 N_\alpha)}{\Xi}, \quad (6.3)$$

Ξ étant la **grande fonction de partition** définie par :

$$\Xi(\beta_0, \mu_0) = \sum_{\gamma=1}^W \exp(-\beta_0 E_\gamma + \beta_0 \mu_0 N_\gamma)$$

Ceci définit l'ensemble **grand canonique**. L'équilibre d'un système dans l'ensemble grand canonique correspond donc à la maximisation de l'entropie pour des valeurs moyennes fixées de l'énergie et du nombre de particules. Nous avons vu dans le chapitre précédent consacré aux multiplicateurs de Lagrange que cette maximisation peut se réécrire sous la forme d'une maximisation d'une fonction différente S' , en fixant les valeurs des multiplicateurs associés. Cette nouvelle fonction à maximiser, appelée également *potentiel de Massieu*, est alors :

$$\frac{S'}{k_B} = \frac{S}{k_B} - \beta_0 \bar{U} + \beta_0 \mu_0 \bar{N} \quad (6.4)$$

De nouveau, pour des raisons historiques, on préfère introduire un nouveau potentiel J , appelé **grand potentiel**, obtenu en multipliant la quantité S' par $-T_0$. L'équilibre thermodynamique du système s'obtient donc en minimisant la fonctionnelle J :

$$J = -T_0 S' = \bar{U} - T_0 S - \mu_0 \bar{N} \quad (6.5)$$

6.2 L'ensemble isotherme-isobare T-P

Lorsque le système peut échanger de l'énergie et du volume avec son environnement, on doit introduire deux multiplicateurs de Lagrange associés aux deux variables U et V , soit respectivement β et βP . De nouveau, le multiplicateur de Lagrange associé au volume s'écrit, pour des raisons historiques, comme le produit de deux quantités. On reconnaît dans la seconde quantité la *pression*. Ceci permet de définir un nouvel ensemble, dit

isotherme-isobare ou également « T-P ». Cet ensemble est très souvent rencontré en thermodynamique classique car il correspond à des conditions de contrôle courantes en chimie et en physique (pour des processus en phase gazeuse à pression constante par exemple).

La probabilité d'occupation d'un micro-état $|\alpha\rangle$ à l'équilibre est alors donnée par :

$$p_\alpha = \frac{\exp(-\beta E_\alpha - \beta PV_\alpha)}{Z'} \quad (6.6)$$

avec $Z'(\beta, P) = \sum_{\gamma=1}^W \exp(-\beta E_\gamma - \beta PV_\gamma)$

A l'équilibre, l'entropie généralisée à maximiser est donc :

$$\frac{S'}{k_B} = \frac{S}{k_B} - \beta_0 \bar{U} - \beta_0 P_0 \bar{V} \quad (6.7)$$

On introduit alors le potentiel $G = -T_0 S'$, soit :

$$G = \bar{U} - T_0 S + P_0 \bar{V} \quad (6.8)$$

Ce potentiel est l'**enthalpie libre** (autrement l'enthalpie $U + PV$ modifiée par la contribution de l'entropie $-TS$) déjà rencontrée en thermodynamique classique.

L'équivalence entre tous les ensembles thermodynamiques déjà vue au chapitre 5 s'énonce donc ainsi : dans la limite thermodynamique, les relations entre les quantités U, N, V, β (ou T), μ et P , que ces quantités soient fixées ou variables, sont les mêmes quel que soit l'ensemble (micro-canonical, canonical, grand canonical, T-P) dans lequel elles ont été calculées. Nous verrons plus loin qu'il est parfois plus intéressant de se placer dans un ensemble qui ne correspond pas forcément aux conditions du système considéré, mais dans lequel on peut s'affranchir des contraintes comme l'énergie fixée ou le nombre de particules fixé, et ceci afin de faciliter le calcul des relations entre les quantités mentionnées précédemment.

En particulier, les systèmes de fermions et de bosons, même quand leur nombre total est fixé, sont plus aisément manipulables dans l'ensemble grand canonical où on laisse le nombre de particules fluctuer en imposant une valeur du potentiel chimique μ . Toutes les relations entre les différentes variables et les différents paramètres pour chacun des ensembles les plus courants sont résumées en définitive dans le tableau de la page suivante.

6.3 Résumé des ensembles

	Système isolé	Système fermé	Système ouvert	Système T-P
Ensemble	Microcanonique	Canonique	Grand canonique	T-P
Paramètres fixés	(U, N, V)	(T, N, V)	(T, μ, V)	(T, N, P)
Poids statistique d'un micro-état $ i\rangle$	1	$e^{-\beta E_i}$	$e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i}$	$e^{-\beta E_i - \beta PV_i}$
Fonction de partition	$W = \sum_{i=1}^W 1$	$Z = \sum_{i=1}^W e^{-\beta E_i}$	$\Xi = \sum_{i=1}^W e^{-\beta E_i + \beta \mu N_i}$	$Z' = \sum_{i=1}^W e^{-\beta E_i - \beta PV_i}$
Potentiel de Massieu	$S = k_B \ln W$	$S' = k_B \ln Z$	$S' = k_B \ln \Xi$	$S' = k_B \ln Z'$
Potentiel thermodynamique à minimiser	– Entropie – S	Energie libre $F = \bar{U} - TS$	Grand potentiel $J = \bar{U} - TS - \mu \bar{N}$	Enthalpie libre $G = \bar{U} - TS + P\bar{V}$
U	fixé	$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$	$\bar{U} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \bar{N}$	$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} - P\bar{V}$
N	fixé	fixé	$\bar{N} = \frac{\partial J}{\partial \mu}$	fixé
V	fixé	fixé	fixé	$\bar{V} = -\frac{\partial G}{\partial P}$
β	$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U}$	fixé	fixé	fixé
μ	$-\frac{1}{k_B \beta} \frac{\partial S}{\partial N}$	$\frac{\partial F}{\partial N}$	fixé	$\frac{\partial G}{\partial N}$
P	$\frac{1}{k_B \beta} \frac{\partial S}{\partial V}$	$-\frac{\partial F}{\partial V}$	$-\frac{\partial J}{\partial V}$	fixé
Entropie	S	$-\frac{\partial F}{\partial T}$	$-\frac{\partial J}{\partial T}$	$-\frac{\partial G}{\partial T}$

Deuxième partie

**Systèmes statistiques
classiques et quantiques**

Chapitre 7

Les fluides classiques

Nous allons maintenant étudier comment le formalisme développé au cours des chapitres précédents peut nous aider à comprendre des systèmes statistiques très courants que constituent les fluides classiques dans leur ensemble. Les systèmes considérés au cours de ce chapitre seront à nombre constant de particules, mais en revanche ils pourront échanger de l'énergie avec un thermostat externe qui les maintiendra à température constante. Ils entrent donc dans le formalisme des systèmes fermés, et s'étudient dans l'ensemble canonique.

7.1 La théorie générale des fluides classiques dilués

7.1.1 L'approximation de Maxwell-Boltzmann pour les fluides

L'une des hypothèses les plus importantes dans l'étude des fluides classiques, par opposition aux fluides quantiques, est l'hypothèse de *séparation* des molécules constituant le fluide. Elle va nous permettre de factoriser la fonction de partition en une partie cinétique et une partie potentielles, et donc de ne conserver le caractère quantique des molécules qu'au travers du facteur $1/N!$ qui traduit leur indiscernabilité dans la partie cinétique de la fonction de partition. C'est donc là une autre formulation de l'approximation de Maxwell-Boltzmann, dans le cas spécifique des fluides dilués.

Cette hypothèse, qui permet de s'affranchir du comptage spécifique imposé par la mécanique quantique (que nous verrons au chapitre 8 avec les statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac), s'exprime en énonçant que la distance moyenne qui sépare les molécules du fluide est bien supérieure à la longueur d'onde de de Broglie de ces dernières. L'énergie typique des molécules à l'équilibre thermodynamique étant de l'ordre de $k_B T$, leur quantité

de mouvement p est donc telle que :

$$\frac{p^2}{2m} \approx k_B T \quad \text{soit} \quad p \approx \sqrt{2mk_B T} \quad (7.1)$$

La distance moyenne entre deux molécules dans un système de N molécules de volume V est $(V/N)^{1/3}$. La condition de séparation des molécules s'écrit donc :

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mk_B T}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (7.2)$$

Cette condition peut être vue également comme une condition sur la densité N/V qui doit être suffisamment faible. En pratique, elle est remplie pour tous les gaz usuels. Dans le cas où cette condition n'est pas satisfaite, les fonctions d'onde quantiques des molécules commencent à se recouvrir et des effets collectifs dus, soit au caractère fermionique (principe de Pauli), soit au caractère bosonique (condensation de Bose-Einstein) peuvent apparaître.

7.1.2 Hypothèse de variation lente du potentiel

Considérons le hamiltonien le plus général sur les N atomes ou molécules. On peut l'écrire sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{H}_i^{\text{rot}} + \hat{H}_i^{\text{vib}} \right] + \hat{W}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (7.3)$$

Dans le premier terme, on peut reconnaître sous la somme le hamiltonien d'une molécule unique du gaz, hamiltonien que l'on décompose respectivement en :

- Une partie cinétique $\frac{\hat{p}_i^2}{2m}$. Cette partie cinétique ne fait pas apparaître la structure interne des molécules et est identique à celle de points matériels de masse m .
- Un hamiltonien dû à l'énergie de rotation \hat{H}^{rot}
- Un hamiltonien dû à l'énergie de vibration \hat{H}^{vib}

Les niveaux d'énergie possible de la molécule individuelle, ainsi que son état fondamental et ses états excités, sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de cet hamiltonien de la molécule.

Lorsque ces molécules interagissent à l'intérieur d'une enceinte de volume V , on doit ajouter à la somme des hamiltoniens individuels de chaque molécule un hamiltonien d'interaction \hat{W} représenté par un potentiel $W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ (en toute rigueur, il faudrait également ajouter les degrés de liberté d'orientation des molécules car leur interaction mutuelle peut en dépendre, comme dans les interactions dipôle-dipôle). Ce hamiltonien condense toutes les interactions entre les molécules, ainsi que le potentiel de boîte qui bloque les

molécules à l'intérieur de l'enceinte. Dans le cas le plus simple, celui du gaz parfait, il n'existe aucune interaction entre les molécules et le potentiel W se résume à :

$$W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) \quad (7.4)$$

où V est une fonction qui vaut 0 à l'intérieur de l'enceinte et $+\infty$ à l'extérieur.

Les degrés de liberté internes correspondent à des niveaux d'énergie discrets, qui sont d'essence profondément quantique et doivent être traités différemment de la partie cinétique. Pour calculer la fonction de partition du système, on va donc réécrire le hamiltonien sous la forme $\hat{H} = \hat{H}_C + \hat{H}_P$, où \hat{H}_C ne contient que la partie cinétique.

Nous avons vu précédemment que la fonction de partition du système s'exprime dans le cadre quantique comme :

$$Z(\beta) = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}} | \alpha \rangle \quad (7.5)$$

Dans le cas général, il est impossible de factoriser l'exponentielle sous la forme $e^{\hat{A} + \hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}}$ lorsque les deux opérateurs \hat{A} et \hat{B} ne commutent pas. Or c'est le cas ici car \hat{H}_C , la partie cinétique, s'exprime à partir des opérateurs impulsions $\hat{\vec{p}}$ des molécules, tandis que \hat{H}_P s'exprime en fonction de leurs opérateurs de position $\hat{\vec{r}}$.

Lorsque deux opérateurs commutent avec leur commutateur, l'identité de *Glauber* nous permet cependant de calculer ce produit :

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) \exp\left(-\frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}]\right) \quad (7.6)$$

De manière générale, on peut effectuer un développement de l'exponentielle de la somme $\hat{H}_P + \hat{H}_C$ en séries du commutateur des deux opérateurs. On va de la sorte pouvoir retrouver les propriétés de commutation de la physique classique (l'exponentielle de la somme est le produit des exponentielles) lorsque la valeur moyenne du commutateur $[\hat{H}_C, \hat{H}_P]$ est négligeable devant celles des opérateurs. Pour traduire cela en une condition sur le potentiel W , évaluons le commutateur entre la partie cinétique et la partie potentielle pour une particule unique :

$$[\hat{\vec{p}}, \hat{W}] = i\hbar \vec{\nabla} W(x) \quad (7.7)$$

et par conséquent :

$$\left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}, \hat{W} \right] = -\frac{i\hbar}{m} \vec{\nabla} W \cdot \hat{\vec{p}} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta W \quad (7.8)$$

La partie réelle et la partie imaginaire du commutateur doivent être négligeables toutes les deux devant le produit des deux opérateurs, soit :

$$\frac{\hbar}{m} \left| \vec{\nabla}W \cdot \hat{\vec{p}} \right| \ll \frac{\vec{p}^2}{2m} |W| \quad \text{et} \quad \frac{\hbar^2}{m} |\Delta W| \ll \frac{\vec{p}^2}{2m} |W| \quad (7.9)$$

En utilisant $\lambda = \hbar/p$, la longueur d'onde de de Broglie de l'atome ou de la molécule, on voit donc que la condition précédente s'écrit :

$$\left| \frac{\vec{\nabla}W}{W} \right| \ll \lambda^{-1} \quad \text{et} \quad \left| \frac{\Delta W}{W} \right| \ll \lambda^{-2} \quad (7.10)$$

Ces deux conditions signifient simplement que les longueurs typiques de variation relative du potentiel et de sa dérivée (donc de la force d'interaction) sont grandes par rapport à la longueur d'onde de de Broglie. En d'autres termes, à la fois le potentiel et la force varient sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie.

On sait que pour un gaz à température ordinaire, la longueur d'onde de de Broglie est de l'ordre de 10^{-11} m. Or, dans un cristal, les distances typiques entre atomes sont de l'ordre de l'angström, soit 10 fois plus grandes. Elles sont encore bien plus importantes dans un fluide ou un gaz ordinaire, et donc dans une région où le potentiel d'interaction entre atomes ou molécules varie très lentement. La condition de factorisation est donc bien remplie.

7.1.3 Hypothèse de continuité de la densité d'états

Dans un volume fini, la mécanique quantique impose des niveaux d'énergie discrets pour les états propres du hamiltonien. La fonction de partition Z doit donc s'écrire comme une somme discrète. En pratique, la séparation entre les niveaux d'énergie est tellement faible devant l'énergie interne totale du système que l'on peut remplacer cette somme discrète par une intégrale continue. Ainsi, dans un puits à une dimension de longueur L , la séparation entre les impulsions de deux états successifs à une particule est \hbar/L , ce qui donne une séparation des énergies de l'ordre de $\hbar^2/2mL^2$, soit des valeurs de l'ordre de 10^{-30} eV pour un système macroscopique, bien inférieures à $k_B T$ qui vaut environ 25 meV à température ambiante.

La donnée des valeurs possibles des énergies propres du hamiltonien du système complet, $\{\mathcal{E}_\alpha\}$, est alors remplacée par une *densité d'états d'énergie* continue, $\omega(\mathcal{E})$. La fonction de partition devient alors une intégrale :

$$Z(\beta) = \sum_{\alpha} e^{-\beta\mathcal{E}_{\alpha}} \quad \rightarrow \quad Z(\beta) = \int_{\mathcal{E}_{\min}}^{+\infty} e^{-\beta\mathcal{E}} \omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (7.11)$$

La probabilité pour que le système se trouve dans un état d'énergie compris dans l'intervalle $[\mathcal{E}, \mathcal{E} + d\mathcal{E}]$ est donc proportionnelle à la quantité sous

l'intégrale, $\exp(-\beta\mathcal{E}) \omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$. On en déduit immédiatement la densité de probabilité de présence du système autour de l'énergie \mathcal{E} :

$$p(\mathcal{E}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta\mathcal{E}} \omega(\mathcal{E}) \quad (7.12)$$

Il faut noter que l'expression sous forme discrète de Z n'est valable que dans le cas où l'on utilise la base propre du hamiltonien \hat{H} du système. On peut utiliser une autre base, qui n'est pas base propre de \hat{H} mais on doit alors utiliser l'expression la plus générale de la fonction de partition qui est :

$$Z = \text{Tr} \left(e^{-\beta\hat{H}} \right) = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta\hat{H}} | \alpha \rangle \quad (7.13)$$

En particulier, c'est cette expression que l'on utilisera dans le cas des gaz non parfaits, pour lesquels on conservera les états propres de la partie cinétique du hamiltonien comme base de calcul, bien qu'ils ne soient pas états propres de la partie potentielle (termes de rotation, vibration, interaction).

7.2 La factorisation de la fonction de partition

On choisit comme base d'états sur laquelle calculer la fonction de partition la base des états propres de l'impulsion. En toute rigueur, on doit écrire des fonctions d'onde complètement symétriques ou antisymétriques pour toute permutation des constituants du gaz. Dans la pratique, on va considérer que les distances entre ces constituants sont suffisamment importantes pour pouvoir utiliser des états simplement factorisés à partir des états à une particule, le caractère quantiques des particules n'apparaissant que dans le facteur multiplicatif $1/N!$ de la fonction de partition. Les fonctions de base à N constituants que l'on va utiliser sont donc des produits d'ondes planes :

$$\Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{k=1}^N \left(\frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i \vec{p}_k \cdot \vec{r}_k}{\hbar}} \right) , \quad (7.14)$$

ces fonctions satisfaisant bien : $\int |\Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3 r_1 \dots d^3 r_N = 1$.

Attention ! il faut bien voir que nous sommes en représentation x ici, et que donc les positions et les impulsions ne jouent pas des rôles symétriques. Les positions sont des variables de la fonction, les impulsions sont les paramètres qui caractérisent chaque fonction. En représentation p , chacune des fonctions individuelles serait un Dirac.

On peut écrire dans cette base la fonction de partition du système, que l'on peut donc factoriser dans les conditions énoncées précédemment. On

utilise alors le fait que cette base est base propre de la partie cinétique du hamiltonien :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}} | \alpha \rangle = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}_C} e^{-\beta \hat{H}_P} | \alpha \rangle \\ &= \sum_{\alpha} e^{-\beta U_{C,\alpha}} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}_P} | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (7.15)$$

La partie potentielle s'exprimant sous la forme d'une fonction des positions, l'élément de matrice de l'opérateur $e^{-\beta \hat{H}_P}$ se calcule par une simple multiplication :

$$\begin{aligned} \langle \alpha | e^{-\beta \hat{H}_P} | \alpha \rangle &= \\ \int \Psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\beta W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} \Psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d^3 r_1 \dots d^3 r_N & \end{aligned} \quad (7.16)$$

Il suffit alors de remarquer que $|\Psi_{\alpha}|^2 = 1/V$ en tout point pour aboutir à l'expression de l'élément de matrice que nous noterons Z_P :

$$Z_P = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (7.17)$$

On voit donc que l'élément de matrice Z_P , dans cette base, ne dépend pas de l'état $|\alpha\rangle$ du système. En conséquence, ce terme peut sortir de la somme dans la fonction de partition ce qui aboutit à la factorisation complète de Z :

$$Z = Z_C \cdot Z_P \quad \text{avec} \quad Z_C = \sum_{\alpha} e^{-\beta U_{C,\alpha}} \quad (7.18)$$

L'hypothèse de commutation des parties cinétique et potentielle du hamiltonien conduit donc à la factorisation de la fonction de partition, le terme cinétique Z_C étant identique à celui du gaz parfait. On peut remarquer que lorsque $W = 0$ (donc en l'absence d'interaction), on a bien $Z_P = 1$.

7.3 Les gaz parfaits

7.3.1 Le gaz parfait monoatomique

La fonction de partition du gaz parfait monoatomique est déterminée par les termes d'énergie cinétique, que l'on multiplie par la dégénérescence due au spin J . Nous avons déjà vu son expression dans le chapitre consacré aux systèmes fermés (chapitre 4) :

$$\begin{aligned} Z_C &= \frac{(2J+1)^N}{N!} \iiint_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \frac{\sum_{\alpha} p_{\alpha}^2}{2m}} d^3 p \\ &= \frac{1}{N!} \left[(2J+1) V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]^N \end{aligned} \quad (7.19)$$

Nous rappelons ici l'énergie interne et la pression qui s'en déduisent immédiatement comme on l'a vu au chapitre 4 :

$$\bar{U} = \frac{3}{2} N k_B T \quad \text{et} \quad P V = N k_B T \quad (7.20)$$

7.3.2 La distribution de Maxwell des vitesses

La factorisation de la fonction de partition obtenue en (7.18), quelque soit la nature du gaz, a une conséquence très importante. Si l'on examine la répartition en impulsions de la population, celle-ci est entièrement contenue dans la partie cinétique Z_C car le potentiel ne dépend pas des impulsions. Or la contribution de l'énergie cinétique à la fonction de partition à une particule est proportionnelle à :

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} d^3p = (4\pi) \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (7.21)$$

Par conséquent, la probabilité de trouver une particule dans un volume élémentaire $dp_x dp_y dp_z$ autour du point (p_x, p_y, p_z) est :

$$P([p_x; p_x + dp_x] \times [p_y; p_y + dp_y] \times [p_z; p_z + dp_z]) = \\ \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z \quad (7.22)$$

La distribution de probabilité dans l'espace des impulsions est donc une gaussienne dans \mathbb{R}^3 centrée en 0. De plus, en écrivant p^2 sous la forme $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, on peut décomposer cette distribution en produit de distributions suivant chaque axe :

$$P(\vec{p}) d^3p = \prod_{i=1}^3 f(p_i) dp_i \\ \text{avec } f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(-\frac{x^2}{2m k_B T}\right) \quad (7.23)$$

La distribution est donc isotrope et les lois de probabilités sont indépendantes suivant les trois axes, l'écart suivant chaque axe étant égal à $m k_B T$. La loi de probabilité sur les modules des vitesses est également isotrope et se déduit de la précédente en utilisant $\vec{p} = m\vec{v}$:

$$P(\vec{v}) d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 dv d\Omega \quad (7.24)$$

Cette distribution des normes des vitesses porte le nom de **loi de Maxwell-Boltzmann** (Fig. 7.1). On observe donc que la **distribution des vitesses**

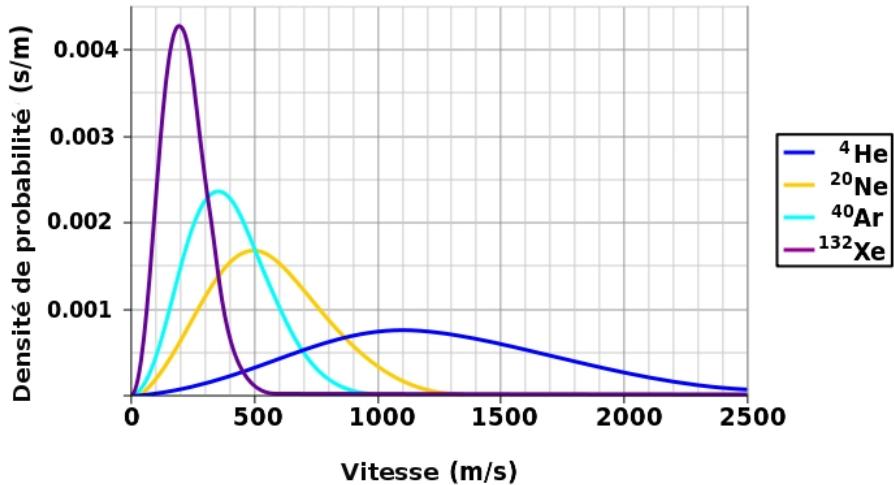


FIGURE 7.1 – Distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses à 25°C pour plusieurs gaz rares de masses atomiques différentes.

dans un fluide est universelle, et qu'elle ne dépend que de la masse des molécules et de la température du fluide, que le fluide soit parfait ou non.

En raison de l'élément de volume en coordonnées sphériques, on voit qu'apparaît un facteur v^2 entre la distribution des vitesses à trois dimensions et la distribution des modules des vitesses. En particulier, la vitesse moyenne est nulle car la distribution des vitesses est isotrope dans l'espace tridimensionnel, mais la moyenne des normes des vitesses est non nulle. On peut calculer aisément les premiers moments de cette loi :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad \text{et} \quad \bar{v^2} = \frac{3k_B T}{m} \quad (7.25)$$

Les fluctuations de vitesse sont représentées par la variance de la distribution qui vaut $(3 - 8/\pi)k_B T/m$, et donc du même ordre de grandeur que la vitesse moyenne. Ainsi, à l'échelle de la particule individuelle, les fluctuations des variables peuvent être considérables alors même que les caractéristiques du système macroscopique ont des fluctuations qui diminuent comme l'inverse de la racine du nombre de constituants, comme nous l'avons vu au chapitre 5.

7.3.3 Le théorème d'équipartition

Nous avons vu que l'énergie interne du gaz parfait est $U = 3/2 Nk_B T$. Si l'on retrace le raisonnement qui conduit à cette expression à partir du calcul de la fonction de partition, on s'aperçoit que le facteur 3 apparaît en fait en

tant qu'exposant lorsqu'on effectue le changement de variable $p \rightarrow (\beta/2m) u$ sur l'élément de volume $p^2 dp d\Omega$. En d'autres termes, ce '3' correspond à la dimension de l'espace dans lequel le système évolue, en l'occurrence \mathbb{R}^3 . On peut donc dire également que l'énergie interne du gaz parfait est $3k_B T/2$ par molécule, ou encore $k_B T/2$ par molécule et par degré de liberté d'impulsion (p_x , p_y ou p_z). Cette constatation peut se généraliser en fait à tout degré de liberté q qui intervient de manière quadratique dans l'énergie, à condition que ce degré de liberté soit une variable continue et que la densité d'états associée soit constante (ce qui est le cas pour la densité en impulsions d'états quantiques dans un potentiel de boîte).

En effet, supposons que le système puisse occuper des états caractérisés entre autres par un degré de liberté continu q , et dont la contribution à l'énergie est quadratique en fonction de ce degré, $E(q) = A q^2 + E_1$, l'énergie E_1 contenant la contribution de tous les autres degrés de liberté (Q_i) du système. Par ailleurs, on suppose que la densité d'états projetée sur q est constante et égale à ν . Dans ce cas, la fonction de partition s'écrit comme produit de deux contributions indépendantes :

$$Z = \sum_{\text{états}|\alpha\rangle} e^{-\beta E_\alpha} = \left(\int_0^{+\infty} e^{-\beta Aq^2} \nu dq \right) \times \sum_{Q_i} e^{-\beta E_1} = Z_q \cdot Z_1 \quad (7.26)$$

La contribution du degré de liberté q à la fonction de partition peut alors se calculer explicitement en effectuant le changement de variable $u = \sqrt{\beta A} q$:

$$Z_q = \nu \int_0^{+\infty} e^{-\beta Aq^2} dq = \frac{\nu}{\sqrt{\beta A}} \int_0^{+\infty} e^{-u^2} du = \frac{\nu}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta A}} \quad (7.27)$$

Par conséquent, l'énergie interne du système va s'exprimer comme la somme de deux contributions indépendantes, correspondant respectivement au degré de liberté q et aux degrés (Q_i) :

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_q}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{1}{2\beta} + \bar{U}_1 = \frac{1}{2} k_B T + \bar{U}_1 \quad (7.28)$$

Le degré de liberté q contribue donc pour $k_B T/2$ à l'énergie interne. Dans le cas où le système est constitué de N particules élémentaires possédant chacune ce degré de liberté, la contribution totale est alors $Nk_B T/2$.

Le théorème d'équipartition s'exprime donc sous la forme suivante : **tout degré de liberté continu (pouvant prendre toutes les valeurs dans \mathbb{R}_+ ou \mathbb{R}) qui contribue de manière quadratique à l'énergie d'un état du système et dont la densité d'états est constante, contribue pour $k_B T/2$ à l'énergie interne totale du système. Par conséquent, sa contribution à la capacité calorifique est constante et égale à**

$k_B/2$. En particulier, pour une mole de matière, la contribution à la capacité calorifique vaut $\mathcal{N}k_B/2 = \mathcal{R}/2$.

Ce théorème a plusieurs conséquences et applications :

- Tout d'abord, il permet de donner directement l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique à 1, 2 ou 3 dimensions. Les molécules n'ayant pas de degrés de liberté internes, seuls demeurent les degrés de liberté de translation, autrement dit les composantes de l'impulsion. Or l'énergie cinétique est proportionnelle à p^2 selon chaque axe. En particulier, en dimension 3, l'énergie interne est $3Nk_BT/2$. Si l'on considère des molécules plus complexes, diatomiques par exemple, des degrés de liberté de rotation internes à la molécule vont intervenir en introduisant une énergie cinétique de rotation du type $J\dot{\theta}^2/2$ dont la forme est également quadratique. De même, des degrés de liberté de vibration peuvent s'écrire pour les petits déplacements comme des oscillateurs harmoniques indépendants dont l'énergie comporte, outre l'énergie cinétique, un terme quadratique en fonction de l'écart à la position d'équilibre. Il suffit donc en définitive de compter le nombre de contributions n provenant des degrés de liberté de translation, de rotation et de vibration de la molécule. L'énergie interne du gaz est alors $\bar{U} = n Nk_BT/2$ (en tenant compte du gel éventuel de certains degrés de liberté en raison de la quantification des énergies, voir plus bas).
- Le modèle d'Einstein pour la capacité calorifique des solides décrit chaque atome comme un oscillateur harmonique en dimension 3. L'énergie de chacun de ces oscillateurs peut en fait s'écrire comme la somme des énergies de trois oscillateurs unidimensionnels indépendants. L'énergie de chaque oscillateur unidimensionnel (suivant un axe Ox par exemple) s'écrit $p^2/2m + m\omega^2x^2/2$ qui est donc la somme de deux contributions quadratiques. La contribution à l'énergie interne d'un oscillateur unidimensionnel est donc k_BT ce qui donne pour un mole de matériau en 3 dimensions : $\bar{U} = 3 \mathcal{N}k_BT = 3\mathcal{R}T$ et donc une capacité calorifique molaire égale à $3\mathcal{R}$. On retrouve bien la loi de Dulong et Petit.

L'écart à la loi qui s'observe dans le modèle d'Einstein aux basses températures provient du caractère en fait discret et non continu des niveaux d'énergie accessibles. L'étude de l'oscillateur harmonique en physique quantique nous montre que les niveaux d'énergie sont quantifiés et séparés de $\hbar\omega$. Pour des températures telles que $k_BT \ll \hbar\omega$, les fluctuations thermiques sont largement supérieures à l'écart entre niveaux d'énergies, et ceux-ci apparaissent par conséquent distribués continument. La capacité calorifique obéit alors à la loi de Dulong et Petit. Pour des températures inférieures à $\hbar\omega/k_B$, la quantification

des niveaux d'énergie apparaît et on sort des conditions d'utilisation du théorème d'équipartition. Ceci explique la chute de la capacité calorifique des solides aux basses températures : c'est une conséquence directe de la nature quantique de la matière.

7.4 Les gaz moléculaires et réels

Pour des gaz moléculaires (c'est-à-dire dont la molécule est composée de plus d'un atome) et les gaz réels, plus complexes que le gaz monoatomique, non seulement des degrés de liberté internes supplémentaires apparaissent, comme les degrés de liberté de vibration ou de rotation, mais les molécules ne peuvent plus être considérées comme ponctuelles et sans interaction. Nous allons tout d'abord évaluer l'ordre de grandeur des énergies en présence avant d'en déduire des conséquences sur la spectroscopie de ces gaz, ainsi que sur leurs équations d'état macroscopiques.

7.4.1 Les degrés de liberté internes

Dans le gaz monoatomique, les seuls degrés de liberté internes sont les degrés de liberté électroniques, autrement dit la capacité des électrons à acquérir ou à libérer de l'énergie en visitant les différentes orbitales électroniques. Dans des molécules plus complexes viennent s'ajouter à ces degrés les degrés de vibration et de rotation. Bien que le spectre qui en résulte soit complexe et dépende du détail de la morphologie de la molécule, il est néanmoins possible d'évaluer les ordres de grandeur des énergies mises en jeu dans chacun des grands types de mouvement, en fonction de la taille typique a de la molécule ainsi que des masses respectives de l'électron et des noyaux, m_e et M , en utilisant les relations d'incertitude d'Heisenberg :

- **Les énergies électroniques** : sur les orbitales électroniques, l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie cinétique $p^2/2m_e$. Par ailleurs, d'après les relations d'incertitude, $p \cdot a \approx \hbar$, d'où :

$$E_{el} \approx \frac{\hbar^2}{m_e a^2}$$

Les énergies électroniques typiques sont de l'ordre de l'électron-Volt (le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène est à 13,6 eV). À température ambiante, $k_B T$ est environ 25 meV, soit deux ordres de grandeur inférieur. Ce rapport important montre que les fluctuations thermiques ne permettent pas d'explorer les états électroniques à température ambiante, les électrons se trouvant majoritairement dans leur état fondamental. Par conséquent, ces degrés de liberté sont « gelés » et ne participent pas à la capacité calorifique ou à l'énergie interne dans la plupart des situations courantes.

— **Les énergies de vibration** : les énergies des modes de vibration des noyaux sont de l'ordre de $\hbar\omega$, ω étant la fréquence de l'oscillateur. Par analogie classique avec le ressort, $\omega = \sqrt{k/M}$, k étant la « raideur » de la liaison entre atomes. Pour évaluer cette dernière, on écrit que les atomes sont liés entre eux via les interactions électroniques, et donc que l'énergie de l'oscillateur, soit $k a^2/2$, est du même ordre que l'énergie de liaison électronique, $\hbar^2/(m_e a^2)$. En définitive, on a :

$$E_{vib} \approx \hbar \sqrt{\frac{k}{M}} \approx \hbar \sqrt{\frac{\hbar^2}{m_e Ma^4}} = \frac{\hbar^2}{\sqrt{m_e M} a^2}$$

La masse des noyaux étant de l'ordre 1000 fois plus élevée que celle des électrons, les énergies typiques requises pour explorer les degrés de liberté de vibration sont de 10 à 100 fois plus faibles que celles des énergies électroniques (1 à 10 eV), soit de l'ordre de 0,1 eV. Ces degrés de liberté peuvent donc être explorés pour des températures assez élevées.

— **Les énergies de rotation** : elles sont de la forme $J\dot{\theta}^2/2$, où J est le moment d'inertie. Ce moment d'inertie est de l'ordre de Ma^2 . Par ailleurs, on sait que le moment cinétique $L = J \dot{\theta}$ est quantifié et de l'ordre de \hbar . Par conséquent, cela donne des énergies de rotation de l'ordre de :

$$E_{rot} \approx J \left(\frac{L}{J} \right)^2 \approx \frac{\hbar^2}{M a^2}$$

Ces énergies sont typiquement 10 à 100 fois plus faibles que les énergies de vibration, et sont donc de l'ordre de 10^{-3} eV. Les degrés de liberté de rotation sont donc couramment explorés à température ambiante et participent à l'énergie interne, ainsi qu'à la capacité calorifique.

7.4.2 Le gaz parfait diatomique

Les constituants élémentaires de nombreux gaz courants (O_2 , N_2 , H_2 , Cl_2) sont des molécules diatomiques, c'est-à-dire des assemblages formés de deux atomes. Le cas de ces molécules peut s'étudier plus particulièrement en utilisant les méthodes et les résultats du cours de mécanique quantique sur la liaison covalente.

La fonction de partition diatomique

On suppose donc que la molécule étudiée est composée de deux atomes, pas forcément identiques, de masses respectives m_1 et m_2 . Le gaz étant parfait, on suppose également que toutes les molécules composant le gaz sont **sans interaction** entre elles. En revanche, les atomes composant la molécule sont bien évidemment en interaction.

On sait alors que le hamiltonien du système moléculaire se décompose en la somme de deux hamiltoniens, l'un représentant l'énergie cinétique de la masse totale $M = m_1 + m_2$, et l'autre l'énergie de la masse réduite μ ($\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$) dans le potentiel d'interaction entre les deux noyaux. Si l'on appelle \vec{r} la position de la masse réduite représentant la distance entre les deux noyaux, on peut supposer en outre que le potentiel d'interaction ne dépend que de la distance r et non de l'orientation de la molécule.

Ce deuxième terme, qui donne l'énergie de liaison de la molécule, peut en fait se décomposer lui-même en deux termes :

- Un hamiltonien \hat{H}_R dépendant du moment cinétique $\hat{\vec{J}}$ de la molécule, Il agit exclusivement sur les variables angulaires de la fonction d'onde et s'écrit :

$$\hat{H}_R = \frac{\hat{\vec{J}}^2}{2\mu r} \quad (7.29)$$

Dans l'approximation des petits mouvements de la molécule, la distance r peut être considérée comme fixe pour ce terme qui représente alors l'**énergie de rotation** de la molécule.

- Un hamiltonien \hat{H}_V ne portant que sur la variable r de la fonction d'onde et donnant l'**énergie de vibration** de la molécule. Dans l'approximation des petits mouvements, ce hamiltonien peut être décrit par un hamiltonien d'*oscillateur harmonique* :

$$\hat{H}_V = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2} \hat{r}^2 \quad (7.30)$$

Le hamiltonien total du système constitué de N molécules diatomiques s'écrit donc en définitive sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{P}_i^2}{2M} + \hat{H}_{Ri} + \hat{H}_{Vi} \right) \quad (7.31)$$

Chacun des hamiltoniens de la parenthèse porte sur des degrés de liberté différents. Les états propres de chacun de ces opérateurs sont respectivement :

- Des **ondes planes** $\Phi_{\vec{P}}(\vec{R})$ pour l'opérateur d'énergie cinétique du centre de masse de la molécule.
- Des fonctions dépendant uniquement des orientations de la molécule diatomique, qui sont vecteurs propres du moment cinétique : ce sont donc les **harmoniques sphériques** $Y_J^m(\theta_i, \phi_i)$ qui sont fonction des angles θ_i et ϕ_i caractérisant l'orientation de la molécule i .
- Des états propres $\psi_i(r_i)$ du hamiltonien de vibration \hat{H}_{Ri} . Ce sont des fonctions de r_i , **produit d'une gaussienne par un polynôme**, qui ont pour valeurs propres $\hbar\omega(n_i + 1/2)$, n_i étant un entier naturel.

On peut donc maintenant calculer la fonction de partition du système, sachant que les états $|\alpha\rangle$ du système vont s'écrire comme des produits sur toutes les molécules de ces trois types de fonctions propres :

$$Z(\beta) = \sum_{i=1}^N \langle \alpha | e^{-\beta \sum_{i=1}^N \hat{h}_i} | \alpha \rangle = \left(\sum_{|\alpha_i\rangle} e^{-\beta E_{|\alpha_i\rangle}} \right)^N = \frac{1}{N!} z^N \quad (7.32)$$

Dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, la fonction de partition s'écrit donc comme la fonction de partition d'une seule molécule à la puissance N , divisée par $N!$ pour tenir compte du caractère indiscernable des molécules : c'est là la conséquence du caractère « parfait » du gaz, et donc de l'absence d'interaction entre molécules. Comme les hamiltoniens individuels de translation, de rotation et de vibration de la molécule individuelle agissent sur des degrés de liberté différents, ils commutent. La fonction de partition de la molécule individuelle peut s'écrire alors comme produit des fonctions de partitions relatives à chacun de ces opérateurs :

$$z = z_T \cdot z_R \cdot z_V \quad (7.33)$$

On peut en déduire l'énergie libre du gaz parfait diatomique :

$$F = -k_B T \log Z = -N k_B T \log \left(\frac{z_T^N}{N!} \right) - N k_B T \log z_R - N k_B T \log z_V \quad (7.34)$$

On reconnaît dans le premier terme l'énergie libre d'un gaz de molécules ponctuelles de masse M sans aucun autre degré de liberté. C'est donc l'énergie libre F_{GP} du gaz parfait monoatomique déjà vue précédemment. Les autres contributions sont des énergies libres de rotation et de vibration, qui sont directement proportionnelles au nombre de molécules :

$$F = F_{GP} - N k_B T \log z_R - N k_B T \log z_V = F_{GP} + N(f_R + f_V) \quad (7.35)$$

L'énergie moyenne de rotation

Pour évaluer l'énergie moyenne de rotation d'un gaz de molécules diatomiques, il nous faut calculer la fonction de partition individuelle z_R rencontrée précédemment. Les états propres de l'opérateur moment cinétique sont les harmoniques sphériques dont les valeurs propres s'écrivent $j(j+1)\hbar^2$, chaque valeur propre étant dégénérée $(2j+1)$ fois comme nous l'avons vu dans le cours de mécanique quantique. Les états propres de l'opérateur \hat{H}_R sont donc les mêmes, le terme $2\mu r^2$ étant considéré comme quasiment constant (c'est le moment d'inertie de la molécule). La fonction de partition s'écrit donc :

$$z_R = \sum_{j,m} \exp \left(-\beta \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) = \sum_{j=0}^{+\infty} (2j+1) \exp \left(-\beta \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right) \quad (7.36)$$

On introduit alors un paramètre intermédiaire Θ_R homogène à une température, tel que :

$$\Theta_R = \frac{\hbar^2}{2k_B\mu r^2} \quad (7.37)$$

La fonction de partition de rotation à une molécule s'écrit donc :

$$z_R = \sum_{j=0}^{+\infty} (2j+1) \exp\left(-j(j+1)\frac{\Theta_R}{T}\right) \quad (7.38)$$

Lorsque la température est très inférieure à Θ_R , seuls les premiers termes de cette somme contribuent. Si on ne retient que les deux premiers termes aux températures très basses, on a alors :

$$z_R = 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\Theta_R}{T}\right)$$

d'où $\bar{U}_R = -N \frac{\partial \log z_R}{\partial \beta} = 6k_B N \Theta_R \exp\left(-\frac{2\Theta_R}{T}\right)$ (7.39)

L'énergie de rotation décroît donc très rapidement aux basses températures et les degrés de liberté de rotation sont *gelés*.

A haute température, un très grand nombre de degrés de liberté contribuent à la somme dans la fonction de partition et on peut approcher la somme par une intégrale en posant $x_j \approx j^2$ et $\Delta x_j = x_{j+1} - x_j = 2j + 1$. On a donc :

$$z_R \approx \sum_{j=0}^{+\infty} \Delta x_j \exp\left(-\frac{\Theta_R}{T} x_j\right) \approx \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{\Theta_R}{T} x\right) dx = \frac{T}{\Theta_R} \quad (7.40)$$

L'énergie moyenne de rotation est alors :

$$\bar{U}_R = -N \frac{\partial \log z_R}{\partial \beta} = \frac{N}{\beta} = Nk_B T \quad (7.41)$$

On retrouve les conséquences du théorème d'équipartition, les valeurs propres étant presque proportionnelles au carré de j et les niveaux d'énergie formant un quasi-continuum. Les deux angles θ et ϕ d'orientation de la molécule contribuent donc chacun pour $k_B T/2$ à l'énergie moyenne totale. Pour des gaz diatomiques courants, les valeurs de Θ_R sont de l'ordre de quelques Kelvins, et les degrés de liberté de rotation contribuent donc effectivement à la capacité calorifique totale.

L'énergie moyenne de vibration

La fonction de partition de vibration est celle d'un oscillateur harmonique. Elle est identique à celle rencontrée dans le calcul de la capacité

calorifique des solides au chapitre 4 :

$$z_V = \sum_{n=0}^{+\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \quad (7.42)$$

L'énergie moyenne de vibration s'en déduit donc immédiatement :

$$U_V = -N \frac{\partial \log z_V}{\partial \beta} = \frac{N\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (7.43)$$

On peut introduire ici également une température typique $\Theta_V = \hbar\omega/2k_B$, ce qui donne en définitive :

$$U_V = Nk_B\Theta_V \coth\left(\frac{\Theta_V}{T}\right) \quad (7.44)$$

Dans la limite des hautes températures, on retrouve $U_V = Nk_B T$, l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique prévue par le théorème d'équipartition. Cependant, pour la plupart des gaz courants, les valeurs de Θ_V oscillent entre quelques centaines voire quelques milliers de Kelvins ! Par conséquent, les degrés de liberté de vibration apparaissent comme *gelés* pour la capacité calorifique. Aux basses températures, l'énergie interne due à la vibration tend vers $Nk_B\Theta_V$.

En définitive, l'énergie moyenne d'un gaz diatomique à température ambiante est essentiellement donnée par la contribution de l'énergie de gaz parfait de particules ponctuelles, à laquelle vient s'ajouter l'énergie interne due aux degrés de liberté de rotation. On a donc le plus couramment :

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \bar{U}_{GP} + \bar{U}_R + \bar{U}_V \approx \frac{3}{2}Nk_B T + Nk_B T + Nk_B\Theta_V \\ &= \frac{5}{2}Nk_B T + Nk_B\Theta_V \end{aligned} \quad (7.45)$$

7.4.3 Les interactions moléculaires

Dans le gaz parfait, monoatomique ou moléculaire, les molécules sont supposées sans interaction. En revanche, si elles sont en interaction par le biais d'une énergie potentielle, nous avons vu que la fonction de partition pouvait se factoriser en un produit d'une contribution cinétique et d'une contribution potentielle (équation (7.18)), et que la partie potentielle s'exprime comme :

$$Z_P = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (7.46)$$

Cette expression très générale peut en fait se simplifier au prix de quelques hypothèses satisfaites dans de très nombreuses situations :

- **L'hypothèse d'interaction de paires** : on suppose que le potentiel W est en fait une somme d'interactions entre paires de molécules. Les interactions entrant en jeu étant toutes de nature électrostatique à l'origine, cette hypothèse est très généralement vérifiée.
- **La dépendance spatiale** : L'intensité de l'interaction entre deux molécules ne dépend que de leur distance relative, et non pas de leurs positions respectives dans l'espace, en particulier de leurs orientations. En effet, les distances entre molécules sont le plus souvent très grandes et chaque molécule apparaît comme ponctuelle vis-à-vis des autres. Cette hypothèse est donc parfaitement raisonnable pour les gaz peu denses.
- **La courte portée de l'interaction** : en raison des effets d'écranage des charges électroniques, les dépendances effectives du potentiel d'interaction en fonction de la distance sont typiquement en $1/r^6$, r étant la distance entre molécules (potentiel de *Lennard-Jones*). Dans un gaz dilué, les distances typiques entre molécules sont en général bien supérieures aux portées de ces interactions. Par conséquent, dans l'espace des configurations à N molécules, la plupart des configurations correspondent à un potentiel d'interaction quasi-nul. L'interaction de deux molécules peut être considéré comme un événement rare, et donc les configurations où seules deux molécules interagissent sont en nombre très supérieur aux configurations avec plusieurs paires en interaction. Dans la fonction de partition, l'intégration sur l'espace des configurations du terme correctif se réduira donc aux seules configurations où une seule paire de molécules contribue à W .

En définitive, le potentiel W peut se réécrire sous la forme :

$$W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} W_b(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \sum_{i < j} W_b(r_{ij}) \quad (7.47)$$

et donc la partie potententielle de la fonction de partition est :

$$Z_P = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta(\sum_{i < j} W_b(r_{ij}))} d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (7.48)$$

Si le potentiel W est nul, Z_P est égal à 1. On va maintenant regarder le terme correctif en introduisant l'hypothèse de gaz dilué et de courte portée vue plus haut :

$$Z_P = 1 + \frac{1}{V^N} \int \left[e^{-\beta(\sum_{i < j} W_b(r_{ij}))} - 1 \right] d^3 r_1 \dots d^3 r_N \quad (7.49)$$

On effectue l'intégration du terme correctif uniquement sur les configurations où une seule paire est en interaction. Il y a $N(N - 1)/2$ paires possibles :

$$Z_P \approx 1 + \frac{N(N - 1)}{2 V^2} \iiint_{\mathbb{R}^3} \left(e^{-\beta W_b(r)} - 1 \right) d^3 r \quad (7.50)$$

Le nombre de particules étant très grand, on peut remplacer $N(N - 1)$ par N^2 . La contribution de l'interaction entre molécules à l'énergie libre peut donc s'écrire, en intégrant sur toutes les directions possibles :

$$F_P = -k_B T \ln \left[1 + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^{+\infty} \left(e^{-\beta W_b(r)} - 1 \right) r^2 dr \right] \quad (7.51)$$

On introduit la fonction $B(T)$ définie par :

$$B(T) = 2\pi \int_0^{+\infty} \left(1 - e^{-\beta W_b(r)} \right) r^2 dr \quad (7.52)$$

En supposant que le terme $N^2 B(T)/V$ est un terme correctif, l'équation d'état du gaz s'obtient alors en évaluant la pression :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial \ln Z_C}{\partial V} + k_B T \frac{\partial \ln Z_P}{\partial V} \approx k_B T \frac{N}{V} + k_B T \frac{N^2}{V^2} B(T) \quad (7.53)$$

On en tire finalement l'équation d'état des gaz dilués :

$$PV = Nk_B T \left(1 + \frac{N}{V} B(T) \right) \quad (7.54)$$

Plus généralement, on peut écrire cette équation d'état comme la loi qui donne $P/k_B T$, le multiplicateur de Lagrange associée au volume, en fonction de la densité $\rho = N/V$:

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + B(T) \rho^2 \quad (7.55)$$

Le coefficient $B(T)$ porte le nom de *second coefficient du viriel* car on peut le voir comme le deuxième ordre du développement plus général de la loi donnant $P/k_B T$ en fonction de ρ .

7.4.4 Le gaz de Van der Waals

Le comportement thermodynamique d'une grande catégorie de gaz réels peut être modélisé par une équation d'état dite de *Van der Waals* (figure 7.2). Celle-ci permet de rendre compte à la fois d'effets dûs à un potentiel d'interaction et d'un volume minimal des molécules, même aux très grandes pressions. Pour retrouver cette équation, nous allons procéder en deux temps :

- Évaluer de façon approchée le terme $B(T)$ à partir d'un potentiel d'interaction à très courte portée comportant à la fois une partie répulsive et une partie attractive.

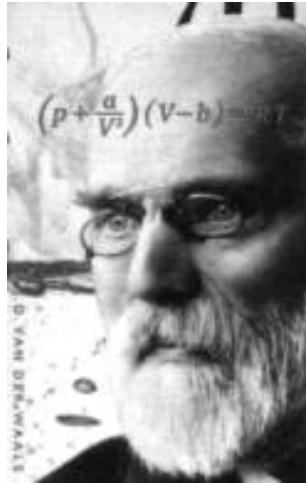


FIGURE 7.2 – Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

— Poursuivre le développement du viriel afin de créer une divergence à une valeur finie de la densité ρ .

Le potentiel d'interaction entre molécules distantes est de la forme :

$$W_b(r) = A \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (7.56)$$

On peut le résumer de manière schématique comme un potentiel de sphères dures, c'est-à-dire infini à des distances inférieures à r_0 , et négatif à des distances supérieures. Dans la partie à grande distance, ce potentiel décroît en valeur absolue très rapidement vers 0. $B(T)$ peut donc s'évaluer en découplant l'intégrale en deux termes, l'un portant sur les courtes distances (de 0 à r_0 où W_b est supposé infini) et l'autre sur les longues distances (de r_0 à $+\infty$ où W_b est supposé faible devant $k_B T$) :

$$\begin{cases} 2\pi \int_0^{r_0} \left(1 - e^{-\beta W_b(r)}\right) r^2 dr \approx 2\pi \frac{r_0^3}{3} \\ 2\pi \int_{r_0}^{+\infty} \left(1 - e^{-\beta W_b(r)}\right) r^2 dr \approx 2\pi \beta \int_{r_0}^{+\infty} W_b(r) r^2 dr \end{cases} \quad (7.57)$$

On introduit deux paramètres positifs a et b qui caractérisent le potentiel d'interaction :

$$a = - \int_{r_0}^{+\infty} W_b(r) r^2 dr \quad \text{et} \quad b = 2\pi \frac{r_0^3}{3} \quad (7.58)$$

En définitive, le second terme du viriel s'écrit : $B(T) = b - \frac{a}{k_B T}$

L'équation d'état qui en découle directement d'après (7.55) est donc :

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \rho^2 \quad (7.59)$$

En tant que telle, cette équation n'impose pas de borne supérieure à la densité car le développement a été interrompu au deuxième ordre (on s'est limité dans l'approximation aux configurations où seules deux particules sont proches l'une de l'autre, ce qui est clairement faux pour les grandes densités). Pour obtenir une vraie divergence à $\rho = b^{-1}$ qui constitue la densité maximale atteignable, il faut poursuivre le développement aux termes supérieurs. On peut alors montrer que celui prend essentiellement la forme suivante :

$$\frac{P}{k_B T} = \rho + b\rho^2 + b^2\rho^3 + \dots - \frac{a}{k_B T}\rho^2 = \frac{\rho}{1-b\rho} - \frac{a}{k_B T}\rho^2 \quad (7.60)$$

Cette équation peut se réécrire encore :

$$P + a \rho^2 = k_B T \frac{\rho}{1-b\rho} \quad \text{ou bien} \quad (P + a \rho^2)(1-b\rho) = k_B T \rho \quad (7.61)$$

et donc finalement :

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (7.62)$$

On retrouve bien l'expression classique en thermodynamique de l'équation d'état des gaz de Van der Waals. La physique statistique permet donc, à partir de considérations fondamentales au niveau microscopique, de retrouver avec un effort minime des équations d'état même compliquées par ailleurs établies de manière empirique à l'échelle macroscopique.

7.5 Exercices

7.5.1 Étude d'un gaz parfait en rotation uniforme

Un gaz parfait monoatomique est placé dans un récipient cylindrique fermé de rayon R qui tourne autour de son axe à la vitesse angulaire ω , maintenue constante. On se place dans le système en rotation avec le cylindre. L'ensemble est placé dans un thermostat de température T_0 . Le gaz comporte N_0 atomes de masse m . On appellera r la distance d'un atome à l'axe de rotation. Il sera commode d'introduire la température T_R définie selon $k_B T_R = \frac{1}{2}m\omega^2 R^2$.

1. Calculer l'énergie potentielle de la force centrifuge¹ pour un atome. Montrer que la fonction de partition Z_P associée à cette énergie potentielle peut se mettre sous la forme $Z_P = z_P^{N_0}$ où z_P est relatif à un atome et s'obtient en intégrant sur r une fonction qu'on exprimera à partir de r , m , ω et T_0 . Calculer z_P en fonction de T_0 et T_R .
2. Comment le nombre n d'atomes par unité de volume varie-t-il en fonction de r ? On se bornera à la dépendance en r sans chercher à normaliser la distribution.
3. Quelle quantité U_R doit-on ajouter à l'expression habituelle de l'énergie moyenne \bar{U} du gaz parfait au repos pour décrire le système en rotation? On exprimera U_R en fonction de N_0 , T_0 et T_R .
4. Quelle quantité C_R doit-on ajouter à l'expression habituelle de la capacité calorifique du gaz parfait au repos pour décrire le système en rotation? On discutera les cas où $T_0 \ll T_R$ et $T_0 \gg T_R$. Comment expliquez-vous qualitativement l'accroissement de chaleur spécifique avec la rotation dans le premier cas?

7.5.2 Étude de la sublimation d'un solide par un modèle simple

Un gaz monoatomique et un solide cristallin constitués des mêmes atomes, de masse m et de spin 0, coexistent à l'équilibre dans une enceinte de volume V_0 maintenue à la température T_0 par un thermostat. On négligera le volume du cristal devant celui du gaz. La vapeur est assimilée à un gaz parfait classique et le solide est décrit par le modèle d'Einstein avec une pulsation caractéristique ω . Toutefois, le zéro des énergies étant pris pour un atome **libre** au repos, le minimum du potentiel harmonique de chaque oscillateur correspond à la valeur $-\varepsilon_0$ (avec $\varepsilon_0 > 0$) pour tenir compte de la **liaison** des atomes dans le cristal. Ainsi, chaque atome du cristal possède une énergie :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = -\varepsilon_0 + \hbar\omega \left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left(n_z + \frac{1}{2} \right)$$

On appelle N_0 le nombre total d'atomes (solide et gaz) dans le volume V_0 et N_g le nombre de ceux qui sont à l'état gazeux.

1. On appelle $z_E(T_0)$ la fonction de partition pour un seul **atome**² dans le modèle d'Einstein tel qu'il est exposé dans le cours, c'est-à-dire sans contribution de l'énergie de liaison ($-\varepsilon_0$). En tenant compte

1. On ne tiendra pas compte de la force de Coriolis qui ne fournit aucun travail.
2. Attention, un atome = 3 oscillateurs à une dimension. On n'expliquera pas $Z_E(T_0)$ dans la suite.

du terme $-\varepsilon_0$, calculer la fonction de partition du solide Z_S pour une valeur fixée de N_g , en fonction de z_E , N_0 , N_g , ε_0 et $\beta_0 = 1/(k_B T_0)$.

2. Dans les mêmes conditions, montrer que la fonction de partition du gaz s'écrit sous la forme :

$$Z_G = \frac{[V_0 G(T_0)]^{N_g}}{N_g!} ,$$

où $G(T_0)$ est une fonction de la température qu'on précisera. Dans la suite de l'exercice, on n'explicitera pas $G(T_0)$.

3. Exprimer la fonction de partition totale à N_g fixé, soit Z_{N_g} , et trouver la valeur la plus probable \bar{N}_g du nombre d'atomes en phase gazeuse à l'équilibre. Montrer que l'équilibre ne peut être obtenu que si le volume est inférieur à une valeur critique qu'on exprimera en fonction de N_0 , ε_0 , T_0 , $z_E(T_0)$ et $G(T_0)$. Commenter la dépendance en ε_0 .

Chapitre 8

Les systèmes quantiques

Nous avons vu une première conséquence du caractère quantique des particules à l'échelle microscopique à travers le paradoxe de Gibbs (chapitre 3). Le caractère indiscernable des particules quantiques divise par $N!$, dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, le nombre de micro-états accessibles au système lorsque les N particules se partagent les mêmes états individuels. L'approximation de Maxwell-Boltzmann suppose que les particules sont suffisamment séparées, ou bien que le nombre d'états individuels disponibles pour ces dernières est suffisamment grand, de telle façon que deux particules ne soient jamais en compétition sur les mêmes états. En revanche, lorsque le nombre d'états de particules est restreint, ou bien lorsque la température est suffisamment faible, alors les particules entrent en compétition pour occuper les états de plus basse énergie. Nous allons voir au cours de ce chapitre que ceci entraîne une modification profonde des propriétés macroscopiques, modification qui dépend du caractère bosonique ou fermionique des particules individuelles.

8.1 Les statistiques de particules quantiques

L'examen des contraintes de symétrie ou d'antisymétrie que doivent satisfaire des fonctions d'onde des systèmes de particules quantiques identiques a montré au chapitre 1 que le nombre de micro-états accessibles diffère pour des particules quantiques indiscernables par rapport à un système de N particules classiques discernables. Dans la limite où le nombre d'états individuels disponibles est très grand devant le nombre de particules du système, alors cette réduction se traduit par une simple division du nombre d'états par $N!$, le nombre de permutations entre les N particules (approximation de Maxwell-Boltzmann).

Rappelons brièvement les résultats obtenus :

- Pour N particules classiques discernables pouvant occuper G états individuels, le nombre de micro-états total est G^N .
- Pour N fermions pouvant occuper G états individuels différents, le nombre de micro-états total est $\binom{G}{N}$.
- Pour N bosons pouvant occuper G états individuels différents, le nombre de micro-états total est $\binom{G+N-1}{N}$.
- Dans la limite où G est très grand devant N , les deux calculs précédents donnent asymptotiquement $G^N/N!$, ce qui correspond à des particules indiscernables occupant essentiellement toutes des états différents.

Par ailleurs, pour des systèmes isolés, les fonctions thermodynamiques à l'équilibre peuvent s'obtenir à partir de l'entropie qui est une fonction du nombre de micro-états seulement. En revanche, pour des systèmes pouvant échanger de l'énergie, il faut pondérer la somme intervenant dans la fonction de partition par le facteur de Boltzmann-Gibbs. Nous allons maintenant voir que cette somme est très difficile à calculer et que la bonne méthode consiste à se placer dans l'ensemble grand canonique, même pour des systèmes à nombre de particules *a priori* fixé, et à exploiter l'équivalence entre les ensembles dans la limite thermodynamique.

8.1.1 La fonction de partition

Si l'on désire calculer la fonction de partition canonique d'un système de N particules quantiques, on doit évaluer la somme suivante :

$$Z(\beta) = \sum_{|\alpha\rangle} e^{-\beta E_{|\alpha\rangle}} \quad (8.1)$$

où les $E_{|\alpha\rangle}$ sont les énergies de chaque micro-état $|\alpha\rangle$ du système. On suppose que les particules peuvent occuper des états individuels quantifiés d'énergie E_i , les E_i pouvant être éventuellement égaux (on tient ainsi compte des possibles dégénérescences). L'énergie totale de chaque micro-état $|\alpha\rangle$ peut alors s'écrire :

$$E_{|\alpha\rangle} = \sum_i n_i E_i \quad (8.2)$$

où n_i représente le nombre de particules dans l'état **individuel** d'énergie E_i , sachant que $\sum_i n_i = N$. Une telle fonction de partition est très difficile à calculer car elle impose de compter les configurations à N constant. Il est en fait beaucoup plus facile de laisser fluctuer N , et donc d'imposer le multiplicateur de Lagrange associé (ou *variable conjuguée*), autrement dit le potentiel chimique μ . On se place alors dans l'ensemble grand canonique.

La grande fonction de partition à calculer est dans ce cas :

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{|\alpha\rangle} e^{-\beta \left(\sum_i n_i E_i - \mu \sum_i n_i \right)} = \sum_{|\alpha\rangle} e^{-\beta \sum_i n_i (E_i - \mu)} \quad (8.3)$$

Un état $|\alpha\rangle$ est donc caractérisé par la liste des nombres (n_1, n_2, \dots) de particules qui occupent les états d'énergie (E_i) . Dans la somme précédente, au lieu de sommer sur les états, on regroupe les termes par énergie E_i , chaque somme à indice i fixé portant alors sur tous les nombres possibles n_i de particules pouvant occuper l'état i :

$$\Xi(\beta, \mu) = \prod_i \left(\sum_{n_i} e^{-\beta(E_i - \mu)n_i} \right) = \prod_i f[\beta(E_i - \mu)] \quad (8.4)$$

La grande fonction de partition est donc le produit de termes indépendants, chacun de ces termes portant sur un des niveaux d'énergie E_i . Il est commode là encore d'introduire la notion de densité continue d'états individuels, $g(E)$, et d'écrire le logarithme de la grande fonction de partition. Le produit sur les états se transforme alors en une somme que l'on réécrit comme intégrale avec la mesure $g(E) dE$:

$$\ln \Xi(\beta, \mu) = \int_E \ln(f[\beta(E - \mu)]) g(E) dE \quad (8.5)$$

La différence entre bosons et fermions apparaît alors exclusivement dans l'expression de f , ou encore dans l'expression du nombre de particules possibles pouvant occuper chaque état. Le nombre moyen de particules dans le système s'obtient en utilisant le formulaire de l'ensemble grand canonique vu au chapitre 6 :

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \sum_i \frac{\partial \ln f(\beta(E_i - \mu))}{\partial \mu} = - \sum_i \frac{f'(\beta(E_i - \mu))}{f(\beta(E_i - \mu))} \quad (8.6)$$

Chaque terme de la somme peut être interprété comme le nombre moyen \bar{n}_i de particules dans l'état individuel i . On a donc :

$$\bar{N} = \sum_i \bar{n}_i \quad \text{avec} \quad \bar{n}_i = - \frac{f'(\beta(E_i - \mu))}{f(\beta(E_i - \mu))} \quad (8.7)$$

L'énergie interne du système s'obtient de manière analogue en reprenant le même formulaire grand canonique :

$$\begin{aligned} \bar{U} &= - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \bar{N} = - \sum_i \frac{\partial \ln f(\beta(E_i - \mu))}{\partial \beta} - \mu \sum_i \frac{f'(\beta(E_i - \mu))}{f(\beta(E_i - \mu))} \\ &= \sum_i -E_i \frac{f'(\beta(E_i - \mu))}{f(\beta(E_i - \mu))} = \sum_i \bar{n}_i E_i \end{aligned} \quad (8.8)$$

Dans ce formalisme, l'état du système est donc décrit par le **nombre moyen** $\bar{n}(E)$ de particules dans un état d'énergie E donnée. Dans la limite où la densité d'états individuels peut être considérée comme une densité continue $g(E)$, les sommes discrètes (8.7) et (8.8) deviennent alors des intégrales :

$$\bar{n}(E) = -\frac{f'(\beta(E - \mu))}{f(\beta(E - \mu))} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \bar{N} &= \int_E \bar{n}(E) g(E) dE \\ \bar{U} &= \int_E \bar{n}(E) E g(E) dE \end{cases} \quad (8.9)$$

Nous allons maintenant étudier spécifiquement les cas des bosons et des fermions.

8.2 Les bosons

D'après ce que nous avons vu plus haut, la distinction entre bosons et fermions s'opère exclusivement dans la fonction $f(x)$ qui intervient dans l'expression (8.4) de la grande fonction de partition Ξ :

$$\Xi(\beta, \mu) = \prod_i f[\beta(E_i - \mu)] \quad \text{avec} \quad f(x) = \sum_{n_i} e^{-n_i x} \quad (8.10)$$

Dans l'expression de f , la somme porte sur tous les nombres possibles n_i de particules pouvant occuper l'état i . Le nombre moyen d'occupation \bar{n} se déduit alors directement de f : $\bar{n}(x) = -f'(x)/f(x)$.

8.2.1 La statistique de Bose-Einstein

Le caractère **symétrique** de la fonction d'onde à plusieurs particules permet aux bosons d'occuper des états quantiques individuels identiques. Par conséquent, la fonction $f(\beta, \mu, E)$ bosonique s'obtient en sommant sur tous les nombres entiers possibles de bosons dans l'état d'énergie E :

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}} \quad (8.11)$$

D'après (8.5), la grande fonction de partition bosonique s'écrit donc :

$$\ln \Xi(\beta, \mu) = - \int_E \ln(1 - e^{-\beta(E - \mu)}) g(E) dE \quad (8.12)$$

Par ailleurs, l'écriture (8.4) de Ξ permet d'isoler les contributions de chacun des états individuels. Pour un état donné d'énergie E , la quantité $f(\beta(E -$

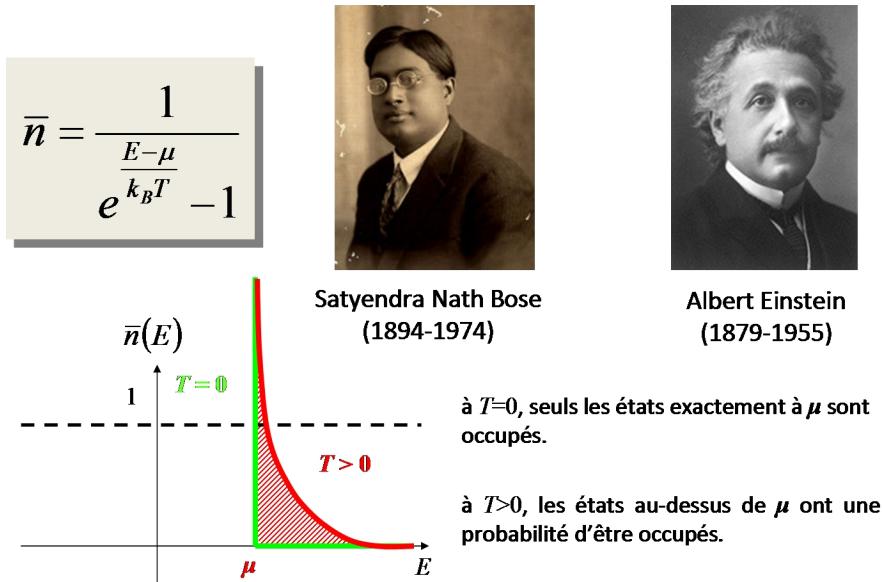


FIGURE 8.1 – Forme du nombre moyen d'occupation en fonction de l'énergie en statistique de Bose-Einstein.

$\mu)$) représente donc le facteur de normalisation qui permet d'obtenir les probabilités pour cet état d'être occupé par n bosons :

$$P(n) = e^{-\beta(E - \mu)n} \left(1 - e^{-\beta(E - \mu)}\right) \quad (8.13)$$

L'*occupation* de cet état individuel peut alors se calculer soit en évaluant $\sum_{n=0}^{+\infty} n P(n)$, soit plus directement en utilisant la formule vue plus haut pour $\bar{n}(x)$. On a ainsi :

$$\bar{n}(x) = -\frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1} \quad (8.14)$$

Ce nombre d'occupation représente donc le nombre moyen de bosons occupant l'état d'énergie E tel que $x = \beta(E - \mu)$, dans un système en contact avec un thermostat à la température $T = 1/k_B\beta$ et un réservoir de particules au potentiel chimique μ . Cette expression du nombre d'occupation porte le nom de **statistique de Bose-Einstein** : c'est la statistique à laquelle obéissent les bosons. La forme du nombre d'occupation est représentée en figure 8.1. C'est une fonction décroissante de E qui diverge lorsque E se rapproche du potentiel chimique μ . On voit donc que pour des bosons, **le potentiel chimique doit être inférieur à l'énergie de l'état fondamental individuel**. A température finie, les états individuels d'énergie sont donc de

moins en moins occupés à mesure que l'on explore des énergies plus élevées. Lorsque l'écart entre l'énergie E d'un état individuel et le potentiel chimique μ est très grand devant les fluctuations thermiques $k_B T$, $\beta(E - \mu)$ est très grand devant 1. Le nombre d'occupation se comporte asymptotiquement alors comme :

$$\bar{n} \approx e^{-\beta(E - \mu)} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \times e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (8.15)$$

Le nombre moyen de bosons dans un état individuel décroît alors comme un facteur de Boltzmann-Gibbs, à la différence près que ce facteur s'applique ici à un état individuel au lieu de s'appliquer à un micro-état du système entier.

8.3 Les fermions

8.3.1 La statistique de Fermi-Dirac

Les fermions obéissent au **principe d'exclusion de Pauli**, et donc ne peuvent pas occuper un état quantique identique. En particulier, deux fermions ne peuvent pas occuper le même état d'énergie. En conséquence, la fonction $f(x)$ fermionique s'obtient en sommant seulement sur les valeurs de n égales à 0 ou 1 :

$$f(x) = \sum_{n=0}^1 e^{-nx} = 1 + e^{-x} \quad (8.16)$$

La grande fonction de partition fermionique est donc :

$$\ln \Xi(\beta, \mu) = \int_E \ln \left(1 + e^{-\beta(E - \mu)} \right) g(E) dE \quad (8.17)$$

De manière analogue au cas des bosons, on évalue la probabilité d'avoir n fermions dans l'état d'énergie E ($n = 0$ ou 1) :

$$P(n) = \frac{e^{-\beta(E - \mu)n}}{1 + e^{-\beta(E - \mu)}} \quad (8.18)$$

Le nombre d'occupation vaut quant à lui :

$$\bar{n}(x) = -\frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} = \frac{1}{e^x + 1} \quad (8.19)$$

Ce nombre d'occupation correspond à la **statistique de Fermi-Dirac** à laquelle obéissent les fermions. On peut constater qu'il ne se distingue du nombre d'occupation bosonique de l'équation (8.14) que par le signe au dénominateur. La forme du nombre d'occupation en fonction de l'énergie

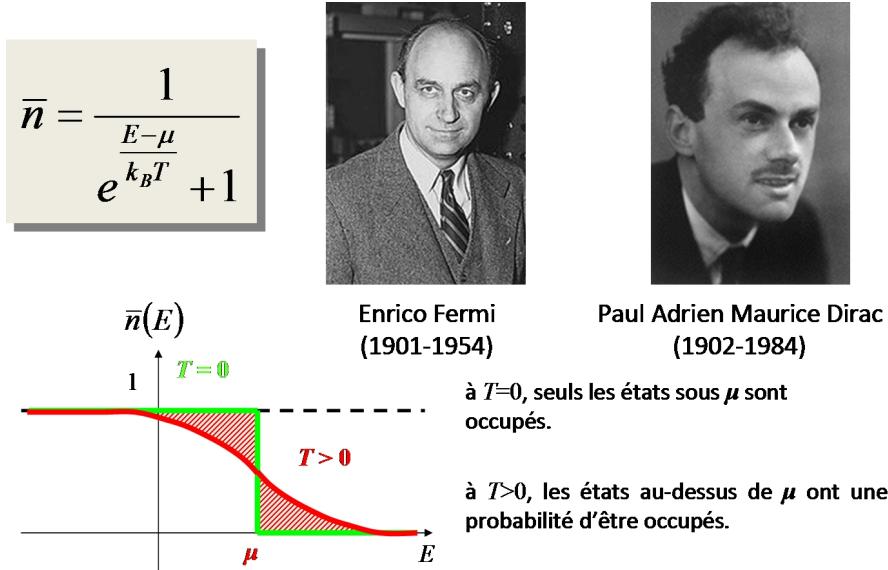


FIGURE 8.2 – Forme du nombre moyen d’occupation en fonction de l’énergie en statistique de Fermi-Dirac.

est représentée en figure 8.2. C'est une fonction décroissante qui tend vers 1 en $-\infty$ et vers 0 en $+\infty$. Elle possède un point de symétrie en $(E, \bar{n}) = (\mu, 1/2)$, le potentiel chimique μ étant appelé *niveau de Fermi*. D'autre part, l'extension de la zone de transition autour de $E = \mu$ est de l'ordre de $k_B T$. Dans la limite d'une température nulle, ce nombre d'occupation devient une fonction en escalier égale à 1 pour $E < \mu$ et à 0 pour $E > \mu$. En d'autres termes, tous les états d'énergie inférieure à μ sont occupés pleinement à température nulle, et tous les états d'énergie supérieure à μ sont vides. La valeur de μ à $T = 0$ est appelée *énergie de Fermi*.

Par ailleurs, sachant que $x = \beta(E - \mu)$, le nombre d'occupation est également une fonction décroissante de E . Lorsque l'écart entre l'énergie et le potentiel chimique μ est beaucoup plus grand que les fluctuations thermiques $k_B T$, ce nombre se comporte asymptotiquement comme :

$$\bar{n}(\beta(E - \mu)) \approx e^{\frac{\mu}{k_B T}} \times e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (8.20)$$

On retrouve donc un comportement identique à celui de la population de bosons. Lorsque le nombre de particules occupant un état devient très faible, la distinction entre bosons et fermions tend à disparaître et seule subsiste la **statistique de Maxwell-Boltzmann**.

8.4 Les gaz quantiques

On va s'intéresser maintenant à l'impact que peut avoir la statistique quantique dans des systèmes simples, notamment les gaz de particules. On rappelle ici l'expression de la densité d'états individuels de particules libres de spin J dans une enceinte de volume V , déjà rencontrée dans l'étude des gaz parfaits :

$$g(E) = (2J+1) \frac{dN}{dE} = (2J+1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (8.21)$$

Nous allons successivement examiner plusieurs exemples de gaz quantiques, bosoniques et fermioniques, pour terminer par un gaz de bosons tout à fait particulier, le gaz de photons.

8.4.1 La condensation de Bose-Einstein

La capacité des bosons à pouvoir occuper simultanément le même état quantique a une conséquence importante : à température très faible, tous les bosons d'un système se rassemblent sur l'état individuel fondamental. Ce phénomène porte le nom de *condensation de Bose-Einstein*. Pour l'étudier, considérons un gaz de bosons libres de spin J dans un volume V . On suppose que le niveau fondamental est situé à $E = 0$. Le potentiel chimique de ce système est relié au nombre total de bosons N présent dans le système via la statistique de Bose-Einstein :

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{g(E) dE}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.22)$$

Si la densité d'états $g(E)$ est continue et nulle en $E = 0$, alors la fonction :

$$\xi(T) = \int_0^{+\infty} \frac{g(E) dE}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.23)$$

vérifie $\lim_{T \rightarrow 0+} \xi(T) = 0$. Par conséquent, même en plaçant le potentiel chimique à sa borne maximale, soit $\mu = 0$, il existe une température finie T_D pour laquelle $\xi(T_D) = N$. Une autre façon de le voir consiste à dire que, à température T fixée, le nombre de particules que l'on peut mettre dans le système est borné car $\mu \leq 0$.

En deçà de cette température T_D , dite *température de dégénérescence*, on ne peut plus utiliser le formalisme continu de la densité d'états pour rendre compte du peuplement des états. Les particules se *condensent* alors sur l'état

fondamental, cette condensation devant être comprise non comme un changement de phase classique mais comme une condensation dans l'espace des énergies sur le niveau fondamental.

La répartition de la population de bosons pour des températures T inférieures à T_D peut alors se modéliser de la manière suivante :

- une population N_{BE} entièrement condensée sur le niveau fondamental $E = 0$. Cette population forme une entité quantique unique appelée *condensat de Bose-Einstein*.
- une population répartie en suivant la densité d'états continue $g(E)$.

La relation qui permet de calculer le nombre de particules dans le condensat de Bose-Einstein en fonction de la température T est donc :

$$N_{BE} = N - \int_0^{+\infty} \frac{g(E) dE}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.24)$$

Si le système est un gaz de bosons dans l'espace tridimensionnel, alors la densité d'états est du type $g(E) = KV\sqrt{E}$, K étant une constante ne dépendant que du spin et de la masse des bosons. Dans ce cas, la condition sur la température de condensation s'écrit :

$$N = \xi(T_D) = KV \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{E} dE}{\exp\left(\frac{E}{k_B T_D}\right) - 1} \quad (8.25)$$

soit encore, en effectuant le changement de variable $\varepsilon = E/k_B T_D$:

$$\frac{N}{V} = K (k_B T_D)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp(\varepsilon) - 1} \quad (8.26)$$

En utilisant que :

$$K = \frac{(2J+1)}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad \text{et} \quad \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp(\varepsilon) - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (8.27)$$

On aboutit finalement à l'expression de la température de condensation :

$$T_D = \frac{1}{k_B} \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{(2J+1)\zeta\left(\frac{3}{2}\right)V} \right)^{2/3} \quad (8.28)$$

Cette condition peut également se réécrire en faisant intervenir la longueur d'onde thermique Λ_{th} , qui est la longueur de de Broglie de particules ayant

une énergie typique de l'ordre de $k_B T$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{\Lambda_{th}} \right)^2 = k_B T \quad \text{soit} \quad \Lambda_{th} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mk_B T}} \quad (8.29)$$

La condition donnant la température de condensation T_D s'écrit alors :

$$\Lambda_{th}(T_D) = \left[(2J+1)\zeta \left(\frac{3}{2} \right) \right]^{1/3} \sqrt{\pi} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \approx \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \quad (8.30)$$

La longueur d'onde de de Broglie thermique Λ_{th} augmente lorsque la température diminue. Lorsque cette longueur d'onde devient du même ordre de grandeur que la distance moyenne entre particules, $(V/N)^{1/3}$, on sort de l'approximation de Maxwell-Boltzmann. Les fonctions d'onde des bosons commencent alors à se recouvrir et le système devient progressivement un seul objet quantique : le condensat de Bose-Einstein.

Même si la réalité est en fait plus complexe, ce type de comportement est à rapprocher du phénomène de **superfluidité** que l'on observe pour certains corps comme l'hélium 4. Les atomes d'hélium 4 sont des bosons de spin 0. Lorsque la température descend en-dessous de 2,18 K, ce corps ne se comporte plus comme un liquide classique mais comme un **liquide quantique** capable de s'écouler sans frottement et de sortir d'un récipient en l'absence de force extérieure apparente. L'ensemble du système apparaît comme **condensé** dans un seul état cohérent quantique. De fait, si l'on calcule la température de condensation de Bose-Einstein pour l'hélium 4 en suivant la formule (8.28), on obtient une température de 2,84 K. On est donc bien en présence, en première approximation, d'une condensation de Bose-Einstein.

8.4.2 Le gaz d'électrons d'un métal

Dans un métal, des électrons échappent au potentiel coulombien attractif des atomes pour occuper des états délocalisés dans l'ensemble du système. Ils forment alors en première approximation un gaz de fermions confiné à l'intérieur du volume du système. Nous allons étudier maintenant les propriétés thermodynamiques de ce gaz.

Le niveau de Fermi

Commençons par déterminer la valeur du potentiel chimique μ à température nulle. On a vu qu'à température nulle, le potentiel chimique μ est tel que tous les niveaux d'énergie inférieure à μ sont complètement occupés, tandis que tous ceux qui ont une énergie supérieure sont vides (figure 8.4.2). On peut donc déterminer ce potentiel chimique pour un système de N particules en remplissant les N premiers états individuels par énergie croissante.

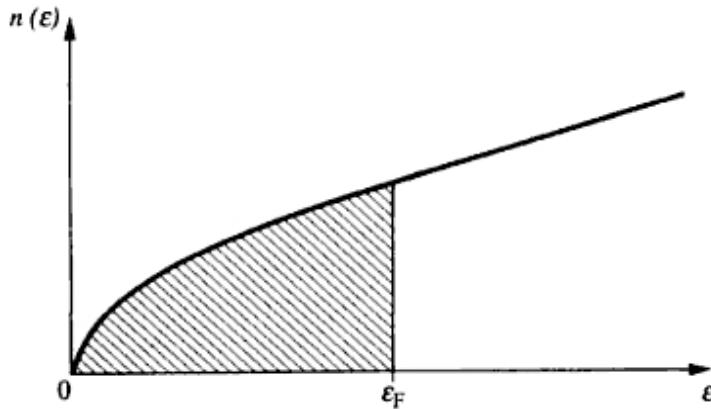


FIGURE 8.3 – Occupation de la densité d'états à $T = 0$ pour un gaz électro-nique tridimensionnel.

La formule déterminant μ est donc :

$$\bar{N} = \int_E \bar{n}(\beta(E - \mu)) g(E) dE = N \quad (8.31)$$

Ici, \bar{n} est en fait une fonction constante égale à 1 pour $E < \mu$ et nulle au-delà. Par conséquent, l'équation qui détermine μ est :

$$\int_{-\infty}^{\mu} g(E) dE = N \quad (8.32)$$

Par ailleurs, la densité d'états $g(E)$ est celle provenant du potentiel de boîte vue plus haut. La plus petite énergie possible est $E = 0$, ce qui se traduit par :

$$N = \int_0^{\mu} \frac{V}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{2m}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE \quad (8.33)$$

soit encore

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{2m}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3}\mu^{3/2} \quad (8.34)$$

Le potentiel chimique à température nulle ainsi déterminé porte le nom d'**énergie de Fermi**, notée E_F . On a donc :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (8.35)$$

Cette quantité est donc la valeur maximale de l'énergie occupée par un électron de ce gaz à température nulle. Elle ne dépend que de la concentration

de particules dans le système. Par ailleurs, on peut définir un vecteur d'onde k_F correspondant à l'énergie de Fermi tel que :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad \text{soit} \quad k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad (8.36)$$

On peut également calculer l'énergie interne du système :

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \int_E \bar{n}(E) E g(E) dE = \int_0^{E_F} E (K\sqrt{E}) dE \\ \text{avec } K &= \frac{V}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{2m}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (8.37)$$

Par conséquent, l'énergie interne du gaz électronique peut s'exprimer en fonction de l'énergie de Fermi :

$$\bar{U} = K \frac{2}{5} E_F^{5/2} \quad (8.38)$$

tandis que, par définition,

$$N = \int_0^{E_F} K\sqrt{E} dE \quad \text{soit} \quad N = K \frac{2}{3} E_F^{3/2} \quad (8.39)$$

Si on élimine K entre les deux expressions de \bar{U} et N , on aboutit finalement à l'expression reliant l'énergie moyenne et l'énergie de Fermi pour un gaz de fermions à température nulle :

$$\bar{U} = \frac{3}{5} N E_F \quad \text{ou encore} \quad \frac{\bar{U}}{N} = \frac{3}{5} E_F \quad (8.40)$$

L'énergie moyenne par particule est égale à $3/5$ de l'énergie de Fermi, donc du même ordre de grandeur que celle-ci. On peut évaluer cette énergie de Fermi pour des métaux courants et la traduire en termes de température en introduisant la température de Fermi Θ_F telle que $k_B\Theta_F = E_F$ (voir tableau 8.4.2).

Les énergies de Fermi des gaz électroniques dans les métaux correspondent à des températures considérables, de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvin, bien supérieures donc à celles des cristaux atomiques qui contiennent ces gaz, bien qu'on se soit placé pour ce calcul à température nulle. Le paradoxe n'est qu'apparent. En fait, le **principe d'exclusion de Pauli** oblige les électrons à occuper des états différents, donc à rechercher des états individuels disponibles toujours plus haut en énergie dans la densité d'états. Ainsi, plus la densité d'électrons par unité de volume est grande (N/V), plus l'énergie de Fermi est grande.

Métal	densité $n_0 = \frac{N}{V}$ (10^{28} m^{-3})	k_F (10^{10} m^{-1})	E_F (eV)	Θ_F (10^4 K)
Li	4,6	1,1	4,7	5,5
Na	2,5	0,9	3,1	3,6
Cs	0,86	0,63	1,5	1,7
Cu	8,5	1,35	7,0	8,1
Ag	5,8	1,19	5,5	6,4
Au	5,9	1,20	5,5	6,4

TABLE 8.1 – Caractéristiques des gaz électroniques de quelques métaux

Lorsque le gaz d'électrons est à température nulle, bien que la plupart des électrons soient très énergétiques, aucun électron ne peut céder d'énergie toujours en raison du principe d'exclusion de Pauli : en effet, l'électron devrait pour cela descendre à un niveau d'énergie déjà occupé par un autre électron, ce qui est impossible.

Le potentiel chimique des électrons à température non nulle

Pour calculer le potentiel chimique des électrons, nous allons exprimer la relation entre celui-ci et le nombre moyen d'électrons \bar{N} . Pour l'étude des systèmes quantiques, on se place dans l'ensemble grand canonique ce qui explique que le nombre total d'électrons n'est pas fixé, mais en raison de l'équivalence entre ensembles dans la limite thermodynamique, on peut d'ores et déjà faire la confusion entre \bar{N} et N . On a donc :

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{g(E) dE}{1 + \exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right)} \quad (8.41)$$

Si l'on effectue le changement de variable $x = E/k_B T$ et que l'on introduit un paramètre sans dimension α tel que $\alpha = \mu/k_B T$, alors, en utilisant la formule (8.35) du niveau de Fermi, on peut écrire :

$$\begin{aligned} N &= \frac{3N}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{1 + \exp(x - \alpha)} \\ \text{soit encore } &\frac{2}{3} \left(\frac{E_F}{k_B T} \right)^{3/2} = \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{1 + \exp(x - \alpha)} \end{aligned} \quad (8.42)$$

Nous avons vu que le niveau de Fermi des métaux correspond à des températures très supérieures aux températures courantes. Le membre de gauche de l'égalité est donc très supérieur à 1. Or la seule façon d'obtenir de très

grandes valeurs dans l'intégrale est d'avoir également α très grand devant 1. La fonction $1/(1 + \exp(x - \alpha))$ se comporte alors pratiquement comme une fonction en escalier, valant 1 pour $x < \alpha$ et 0 pour $x > \alpha$. Dans ce cas, l'intégrale peut s'évaluer de manière approchée par :

$$\int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{1 + \exp(x - \alpha)} \approx \int_0^{\alpha} \sqrt{x} dx = \frac{2}{3} \alpha^{3/2} \quad (8.43)$$

L'équation précédente reliant E_F et le potentiel chimique μ via la variable α devient alors simplement :

$$\frac{2}{3} \left(\frac{E_F}{k_B T} \right)^{3/2} \approx \frac{2}{3} \alpha^{3/2} \quad \text{soit} \quad \mu \approx E_F ! \quad (8.44)$$

Le potentiel chimique des électrons reste donc pratiquement égal à l'énergie de Fermi jusqu'aux températures ordinaires et même au-delà. **Toute la physique du gaz d'électrons s'opère essentiellement via de subtiles modifications des occupations d'états à proximité de l'énergie de Fermi, quelle soit la température.**

La capacité calorifique des métaux

Les électrons formant un gaz de particules tridimensionnel, la valeur théorique de sa capacité calorifique, donnée par le théorème d'équipartition, devrait être $3R/2$. Nous allons voir maintenant qu'il n'en est rien.

Pour calculer C_e , la capacité calorifique du gaz électronique, on doit exprimer l'énergie moyenne \bar{U} du gaz en fonction de la température. Pour cela, on va utiliser les deux relations qui donnent N et \bar{U} en fonction du potentiel chimique μ :

$$\begin{cases} N &= \int_0^{+\infty} \bar{n}(E) g(E) dE \\ \bar{U} &= \int_0^{+\infty} E \bar{n}(E) g(E) dE \end{cases} \quad (8.45)$$

Le potentiel μ restant très peu différent de E_F et très grand devant $k_B T$, on peut développer ces deux expressions en écrivant que le nombre moyen d'occupation $\bar{n}(E)$ est pratiquement une fonction en escalier autour de $E = \mu$, la différence $\Delta(E)$ constituant une correction très localisée en énergie autour de $E = \mu$. Ainsi :

$$N = \int_0^{+\infty} \bar{n}(E) g(E) dE \approx \int_0^{\mu} g(E) dE + \int_0^{+\infty} \Delta(E) g(E) dE \quad (8.46)$$

Le second terme de cette équation constitue donc la correction. On le calcule en le découplant en deux intégrales :

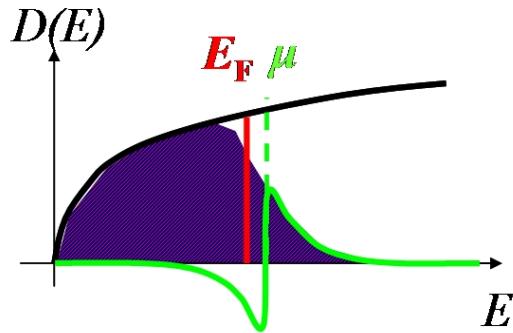


FIGURE 8.4 – Occupations des états électroniques à température nulle (ligne verticale) et à température finie (la courbe délimitant la région sombre). Le potentiel chimique μ restant pratiquement égal au niveau de Fermi E_F , la différence entre les deux occupations est non nulle dans une région très réduite d'énergies. On utilise cette propriété pour calculer la capacité calorifique du gaz d'électrons par une méthode de perturbations.

- La première va de 0 à μ . On effectue le changement de variable $x = (\mu - E)/k_B T$, ce qui donne une intégrale de $\mu/k_B T$ à 0. Cependant, μ étant très grand devant $k_B T$, on peut considérer que cette intégrale va de $+\infty$ à 0.
- La seconde intégrale va de μ à $+\infty$. On effectue le changement de variable $x = (E - \mu)/k_B T$, ce qui donne une intégrale de 0 à $+\infty$.

Ces deux opérations correspondent en fait à calculer l'intégrale en « dilatant » la zone autour de $E = \mu$. En définitive, la correction s'écrit :

$$\int_0^{+\infty} \Delta(E) g(E) dE = \int_0^{+\infty} \frac{g(\mu + k_B T x) - g(\mu - k_B T x)}{1 + e^x} dx \quad (8.47)$$

L'exponentielle au dénominateur limite les contributions de l'intégrale à des valeurs de x inférieures à quelques unités. Par conséquent, on peut développer le numérateur autour de μ , ce qui donne pour la correction :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \Delta(E) g(E) dE &\approx 2(k_B T)^2 g'(\mu) \int_0^{+\infty} \frac{x}{1 + e^x} dx \\ &= \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) \end{aligned} \quad (8.48)$$

On obtient donc la valeur de N en ajoutant cette correction au terme prépondérant vu dans l'équation (8.46). Le même raisonnement peut s'appliquer à

l'énergie \bar{U} et on trouve pour les deux quantités N et \bar{U} :

$$N = N \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \frac{N(k_B T)^2}{\sqrt{\mu E_F^3}} \quad (8.49)$$

$$\bar{U} = \frac{3}{5} N E_F \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{5/2} + \frac{3\pi^2}{8} N(k_B T)^2 \sqrt{\frac{\mu}{E_F^3}} \quad (8.50)$$

La première de ces équations nous permet de déterminer la valeur du potentiel chimique μ :

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (8.51)$$

On utilise cette expression pour calculer alors la valeur moyenne de l'énergie :

$$\bar{U} = \frac{3}{5} N E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (8.52)$$

La capacité calorifique du gaz d'électrons s'obtient alors en dérivant cette expression par rapport à T :

$$C_e = N \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{k_B T}{E_F} \quad (8.53)$$

Une mole de métal contient \mathcal{N}_A atomes (le nombre d'Avogadro) et donc $\nu \times \mathcal{N}_A$ électrons, ν étant la *valence* du métal c'est-à-dire le nombre d'électrons par atome du métal qui vont participer au gaz électronique. La capacité calorifique molaire du gaz électronique vaut alors :

$$C_e = \nu \frac{\pi^2}{2} \mathcal{R} \frac{k_B T}{E_F} \quad (8.54)$$

La capacité calorifique fait bien apparaître un terme de l'ordre de \mathcal{R} comme pour un gaz classique, mais corrigé par un facteur $k_B T / E_F$ très petit devant 1 ! En d'autres termes, seule une très petite proportion des électrons du métal participent effectivement à la capacité calorifique.

En effet, il faut fournir une énergie individuelle énorme, de l'ordre de la moitié de l'énergie de Fermi, pour pouvoir extraire un électron situé en milieu de la bande d'énergie. La plupart des électrons sont donc bloqués, même lorsque l'énergie du système fluctue en raison de son contact avec un thermostat. On dit que le **principe de Pauli gèle les degrés de liberté électroniques**. Seuls les électrons situés dans une bande de l'ordre de $k_B T$ sous l'énergie de Fermi peuvent acquérir de l'énergie et donc participer aux échanges avec l'environnement extérieur. Dans l'espace des impulsions, ces électrons appartiennent au voisinage de la *sphère dite de Fermi*, d'équation $k = k_F$.

8.4.3 Le gaz de photons

Nous allons maintenant étudier un cas très particulier de gaz de bosons de spin 1 : le gaz de photons. A l'intérieur d'un gaz parfait, les molécules ou particules n'interagissent pas entre elles. Si l'on part d'une population de particules dont la distribution des impulsions n'est pas à l'équilibre, donc pas *maxwellienne*, l'équilibre thermodynamique ne peut être atteint que par l'intermédiaire des parois. En réalité, dans tout gaz réel, il existe des interactions à courte portée qui permettent aux particules d'échanger de l'énergie afin d'atteindre la distribution d'équilibre. En revanche, dans le cas d'un gaz de photons, il n'existe aucune interaction directe entre photons. L'équilibre thermodynamique d'un gaz de photons ne peut alors se comprendre que si les photons sont en contact avec de la matière qui les absorbe et les réémet en permanence.

De nombreux processus physiques contribuent à ces absorptions et émissions incessantes : les transitions de niveaux électroniques, mais aussi les degrés de vibration et de rotation des molécules. Les séparations en énergie sont très faibles et le spectre des photons émis peut être considéré comme quasi-continu. Nous allons rechercher les propriétés d'un gaz parfait de photons à l'équilibre thermodynamique dans une enceinte de volume V . Rapelons ici les propriétés fondamentales de ces photons :

- Ce sont des bosons de **masse nulle**. Par conséquent, même si la densité d'états dans l'espace des impulsions est la même que pour tout système de particules libres, la relation énergie-impulsion est différente : c'est celle de particules relativistes de masse nulle, $E = cp$. La densité d'états dans l'espace des énergies sera donc différente de celle vue précédemment pour le gaz de bosons massifs.
- Ce sont des bosons de **spin 1**. Ils devraient donc normalement avoir trois états de polarisations possibles (car $2J + 1 = 3$). Cependant, en raison de leur masse nulle, on peut montrer en théorie quantique du champ électromagnétique qu'un de ces états disparaît. Ne subsiste alors que l'hélicité, la projection du spin suivant l'axe de propagation du photon, qui n'a que deux états possibles, +1 et -1. On retrouve cette propriété en électromagnétisme classique au travers des deux états de polarisation d'une onde électromagnétique dans le vide.
- Ce sont des particules **sans interaction**. Par conséquent, les hypothèses du gaz parfait sont exactement vérifiées. La seule contribution à l'énergie du système est l'énergie cinétique des photons.
- Le nombre de photons est une **variable aléatoire**. A l'équilibre, ce nombre fluctue en permanence et ne dépend que de la température et du volume de l'enceinte. Plus la matière est à haute température, plus elle émet de photons, quelle que soit la fréquence. A l'inverse,

l'état fondamental du gaz de photons, à température nulle, est l'état à 0 photon.

A priori, puisque le nombre de photons dans une enceinte en équilibre thermodynamique avec la matière n'est pas fixé, on pourrait penser que le formalisme naturel est celui de l'ensemble grand canonique. Cependant, on ne peut pas vraiment concevoir la matière en équilibre avec le rayonnement comme un « réservoir à photons », ces derniers pouvant être créés en nombre aussi grand que l'on veut pour des fréquences très basses.

Pour comprendre comment on peut attribuer une valeur de potentiel chimique bien que le système n'obéisse pas *a priori* au formalisme grand canonique, on se place dans l'ensemble canonique mais sans fixer la valeur de N . On considère donc le système de photons comme étant accolé à un thermostat qui fixe sa température, mais dont le nombre de photons est une observable qui peut prendre toutes les valeurs possibles. Comme toute autre observable, la valeur de N la plus probable s'obtient, comme nous l'avons vu au chapitre 4, en minimisant le potentiel correspondant à l'ensemble canonique, c'est-à-dire l'énergie libre, par rapport à N :

$$\frac{\partial F}{\partial N}(\bar{N}) = 0 \quad (8.55)$$

Dans le formalisme canonique traditionnel, cette quantité n'est autre que le potentiel chimique μ . La valeur la plus probable de N correspond donc à un potentiel chimique nul. Les ensembles étant tous équivalents dans la limite thermodynamique, on peut donc étudier ce même gaz de bosons dans l'ensemble grand canonique. Par conséquent, le gaz de photons apparaît comme un **système ouvert de potentiel chimique nul**.

Le nombre moyen de photons dans un état d'énergie E (et donc de fréquence ω telle que $E = \hbar\omega$) est :

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.56)$$

Ce nombre décroît exponentiellement à haute fréquence et diverge comme $1/\omega$ à basse fréquence. Pour calculer les fonctions thermodynamiques du gaz de photons à température T , il faut commencer par déterminer sa densité d'états. On reprend le calcul de la densité d'états dans l'espace des impulsions pour un système de particules libres, en se souvenant que la dégénérescence de spin, qui devrait être égale à $2J + 1 = 3$, est en fait égale à 2 dans le cas du photon :

$$dN = 2 \times \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp \quad (8.57)$$

La densité d'états en énergie s'obtient alors en utilisant $E = cp$ (**et non** $E = p^2/2m$) pour des photons de masse nulle :

$$dN = 2 \times \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \frac{E^2}{c^3} dE \quad \text{soit} \quad g(E) = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3} E^2 \quad (8.58)$$

Finalement, la densité de photons en fonction de l'énergie E est :

$$\bar{n}(E) g(E) = \frac{V}{\pi^2\hbar^3c^3} \frac{E^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.59)$$

Sachant que l'énergie d'un photon est $E = \hbar\omega$, on peut passer immédiatement à la densité en énergie du gaz de photons à température T :

$$dU = \hbar\omega \bar{n}(E) g(E) dE = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad (8.60)$$

On obtient donc ainsi la densité spectrale d'énergie de rayonnement par unité de volume d'un gaz de photons à température T , ou encore **spectre de Planck** :

$$u_0(\omega, T) = \frac{1}{V} \frac{dU}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (8.61)$$

Ce spectre ne dépend pas de la forme ou des constituants de la matière qui est à l'équilibre avec le gaz de photons, mais seulement de sa température. La densité spectrale (figure 8.4.3) se comporte comme ω^2 aux basses fréquences. Ce comportement, prévu par la théorie classique du rayonnement, est également connu sous le nom de **loi de Rayleigh-Jeans**. Malheureusement, il entraîne une divergence de l'énergie à haute fréquence, la *catastrophe ultraviolette*. A l'inverse, le spectre de Planck décroît exponentiellement comme $\omega^3 e^{-(\hbar\omega/k_B T)}$ à haute fréquence (un comportement établi auparavant de manière empirique sous le nom de **loi de Wien**).

On peut réécrire cette densité en introduisant un paramètre sans dimension, $X = \hbar\omega/k_B T$:

$$u_0(\omega, T) = \frac{(k_B T)^3}{\pi^2 \hbar^2 c^3} \frac{X^3}{e^X - 1} \quad (8.62)$$

Le spectre de Planck passe par un maximum à une fréquence proportionnelle à la température et donc à une longueur d'onde λ_m inversement proportionnelle à T ($\lambda_m = 2\pi c/\omega_m$) :

$$X = 2,822 \quad \text{soit} \quad \lambda_m = \frac{0,288}{T} \text{ cm} \cdot \text{K} \quad (8.63)$$

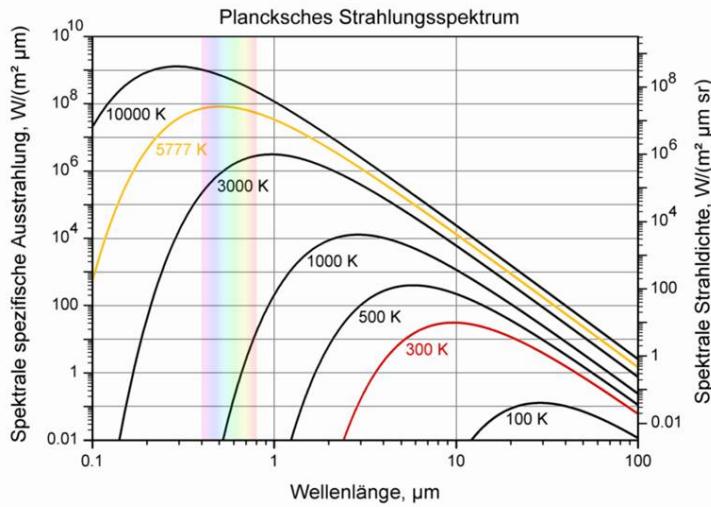


FIGURE 8.5 – Spectre de Planck pour diverses valeurs de la température T , en fonction de la longueur d'onde émise. La lumière solaire correspond à un spectre de Planck de température 5777 K (courbe jaune).

En résumé, le rayonnement à l'équilibre dans le thermostat est **isotrope**. Le spectre en fréquences de la densité d'énergie est **indépendant des matériaux** présents dans le thermostat. Ce spectre de Planck, est intrinsèque au gaz de photons. Il est donné par la formule (8.61). Dans cette formule, $u_0(\omega, T)$ est le produit de trois termes :

- L'énergie d'un photon de fréquence $\nu = \omega/2\pi$, soit $\hbar\omega$.
- La densité d'états en énergie, proportionnelle à E^2 (l'énergie étant proportionnelle à l'impulsion p pour le photon), donc à ω^2 .
- Le nombre moyen de photons par état individuel donné par la statistique de Bose-Einstein avec un potentiel chimique nul. Ce dernier facteur donne la dépendance de $u_0(\omega, T)$ par rapport à la température.

Les propriétés thermodynamiques du gaz de photons

Il est immédiat de calculer pour le gaz de photons à l'équilibre thermique la densité moyenne de photons. Celle-ci s'obtient en intégrant la densité d'états, obtenue en (8.58), multipliée par le nombre d'occupation $\bar{n}(E)$ dans la statistique de Bose-Einstein :

$$\bar{N} = \int_0^{+\infty} g(E) \cdot \bar{n}(E) \, dE = \int_0^{+\infty} \frac{V}{\pi^2 \hbar^2 c^3} \frac{E^2}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} \, dE \quad (8.64)$$

En effectuant le changement de variable $x = E/k_B T$, on aboutit donc à :

$$\bar{N} = V \frac{(k_B T)^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (8.65)$$

L'intégrale sans dimension vaut ici $2 \zeta(3)$, ζ étant la fonction de Riemann. Sachant que $\zeta(3) \approx 1,202$, on obtient finalement l'expression de la **densité moyenne de photons thermiques** :

$$\frac{\bar{N}}{V} = \frac{2 \zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 = 0,244 \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (8.66)$$

L'énergie moyenne \bar{U} du système de photons s'obtient quant à elle en intégrant (8.61) sur toutes les fréquences. On obtient alors :

$$\bar{U} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} (k_B T)^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (8.67)$$

L'intégrale sans dimension dans l'équation précédente vaut $\pi^4/15$, ce qui donne finalement la **densité moyenne d'énergie des photons thermiques** :

$$\frac{\bar{U}}{V} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (8.68)$$

L'énergie moyenne du système de photons thermiques varie donc comme la puissance quatrième de la température !

On peut en fait retrouver ce résultat, ainsi que toutes les propriétés thermodynamiques du système de photons à l'équilibre, à partir de la grande fonction de partition Ξ :

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= - \int_0^{+\infty} g(E) \ln \left(1 - e^{-\frac{E}{k_B T}} \right) dE \\ &= - \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{+\infty} E^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{E}{k_B T}} \right) dE \end{aligned} \quad (8.69)$$

Le potentiel chimique μ étant nul, les potentiels F et J sont égaux et on a, en effectuant le changement de variable $x = E/k_B T$ dans l'intégrale :

$$F = J = -k_B T \ln \Xi = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} (k_B T)^4 \int_0^{+\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \quad (8.70)$$

L'intégrale sans dimension s'obtient ici en intégrant par parties :

$$\int_0^{+\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = -\frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = -\frac{\pi^4}{45}$$

En définitive, on obtient ainsi le **potentiel thermodynamique** (énergie libre ou grand potentiel) du gaz de photons thermiques, ainsi que son **entropie** :

$$F = J = -\frac{\pi^2}{45} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (8.71)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \frac{4\pi^2}{45} V \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (8.72)$$

On peut remarquer qu'on retrouve dans l'expression de l'entropie le même facteur $(k_B T / \hbar c)^3$ que l'on avait déjà rencontré dans la densité de photons en (8.66). On voit ainsi apparaître un fait remarquable : **l'entropie d'un gaz de photons à l'équilibre ne dépend que de son nombre moyen de photons !** (indépendamment de leur énergie). L'entropie d'un photon vaut alors :

$$\frac{S}{N} = \frac{2\pi^4}{45 \zeta(3)} k_B = 3,602 k_B \quad (8.73)$$

L'énergie moyenne du gaz de photons peut se retrouver alors en écrivant que $\bar{U} = F + TS$. Par ailleurs, la pression du gaz de photons, appelée **pression de radiation** s'obtient en calculant la dérivée du potentiel par rapport au volume :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (8.74)$$

ce qui permet d'obtenir l'**équation d'état** du gaz de photons reliant \bar{U} , P et V :

$$P V = \frac{\bar{U}}{3} \quad (8.75)$$

Cette équation d'état est celle d'un **gaz tridimensionnel de bosons de masse nulle**. En fait, elle est également valable pour des particules massives dès lors que leur énergie moyenne est très grande devant leur énergie de masse au repos. C'est donc l'équation d'état générale d'un gaz tridimensionnel de particules ultra-relativistes.

En définitive, on peut résumer les différences importantes qui existent entre le gaz de photons et les gaz classiques ou quantiques étudiés jusque là :

- **L'énergie moyenne \bar{U} du système croît comme la puissance quatrième de la température T .** La capacité calorifique croît donc comme T^3 , soit comme le nombre moyen de photons. Nous avons vu

en revanche que pour un gaz parfait classique, la capacité calorifique est constante et ne dépend que du nombre de degrés de liberté disponibles dans le système. Dans le cas d'un solide, la capacité calorifique est constante à haute température et diminue lorsque l'on descend en température car des degrés de liberté sont progressivement « gelés » par la quantification des niveaux d'énergie. Les photons du gaz photonique peuvent donc être assimilés à des **degrés de liberté internes** du système : le champ électromagnétique est quantifié, et son état fondamental est le vide. Plus on augmente la température, plus on crée de photons (des excitations du niveau fondamental) et plus on augmente le nombre de degrés de liberté du système.

- **L'entropie est proportionnelle au nombre moyen de photons.** Il est remarquable que cette propriété soit indépendante de l'énergie moyenne des photons. Émettre des photons de basse énergie est donc un moyen efficace de produire de l'entropie à « faible coût ». Ceci permet de comprendre l'apparition au cours de l'évolution de l'Univers de structures de plus en plus organisées, noyaux, atomes, molécules, structures complexes, jusqu'à la vie, ce qui peut sembler aller à l'encontre du **deuxième principe de la thermodynamique** selon lequel l'entropie de l'Univers doit croître indéfiniment jusqu'à sa « mort thermique ».

En fait, la création d'une nouvelle structure, et donc la diminution d'entropie afférente, peut quand même s'accompagner d'un accroissement global de l'entropie par le biais du rayonnement qu'elle produit. Les étoiles ainsi produisent des noyaux plus lourds et plus complexes mais la perte d'entropie est compensée par le rayonnement qu'elles émettent. Le Soleil est ainsi non seulement une source d'énergie mais aussi et surtout un formidable émetteur d'énergie à basse entropie (photons ultra-violets), que nous renvoyons dans l'espace sous forme d'énergie à forte entropie (photons infra-rouges). La Terre, en effet, absorbe le rayonnement solaire dans le visible et l'ultra-violet et réémet dans l'infra-rouge un nombre bien plus important de photons ; elle peut ainsi être le siège de nombreuses synthèses chimiques et biologiques tout en satisfaisant le deuxième principe de la thermodynamique.

Pour terminer, on peut évaluer l'énergie moyenne d'un photon thermique en divisant l'énergie moyenne du gaz photonique par le nombre moyen de photons :

$$\frac{\bar{U}}{\bar{N}} = \frac{\pi^2}{15} \frac{\pi^2}{2 \zeta(3)} k_B T = \frac{\pi^4}{30 \zeta(3)} k_B T \approx 2,7 k_B T \quad (8.76)$$

On voit donc que l'énergie moyenne d'un photon thermique est du même ordre de grandeur que l'énergie moyenne d'un atome ou d'une molécule. En

revanche, la densité de photons est en générale bien **inférieure** à celle de systèmes matériels. Pour une température de l'ordre de 1000 K, la densité de photons est d'environ $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, à comparer aux 10^{23} cm^{-3} des densités d'atomes. Dans l'équilibre matière-rayonnement, l'énergie portée par le rayonnement est donc souvent négligeable ou faible devant l'énergie totale du système.

Cependant, le rayonnement peut constituer une part importante des pertes énergétiques, et même l'essentiel de celles-ci lorsque le système est environné de vide. La puissance émise vers l'extérieur joue alors un rôle prépondérant car elle définit le temps typique maximal pendant lequel on peut considérer le système en équilibre.

Enfin, même si la densité de photons est très faible aux températures ordinaires, la dépendance en T^3 de celle-ci permet d'atteindre des valeurs comparables aux densités d'atomes à une température T_R telle que :

$$\frac{\bar{N}}{V} = 0,244 \left(\frac{k_B T_R}{\hbar c} \right)^3 = \frac{d}{A} \times \mathcal{N}_A \times 10^6 \text{ m}^{-3} \quad (8.77)$$

d représente ici la densité de la matière considérée par rapport à l'eau, A le nombre de masse des atomes la constituant et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro. Ceci donne donc pour T_R :

$$T_R = \frac{\hbar c}{k_B} \left(\frac{10^6 \mathcal{N}}{0,244} \frac{d}{A} \right)^{1/3} \approx \left(\frac{d}{A} \right)^{1/3} \times 3,1 \cdot 10^7 \text{ K} \quad (8.78)$$

C'est l'ordre de grandeur des températures rencontrées au coeur du Soleil. Dans ce cas, l'énergie de rayonnement est du même ordre de grandeur que l'énergie de la matière, et la pression de radiation du même ordre que la pression des atomes. Cette pression permet de contrebalancer l'attraction gravitationnelle qui autrement provoquerait un effondrement de l'étoile.

8.5 Exercices

8.5.1 Le gaz de bosons bidimensionnel

On considère un gaz de bosons confinés dans une boîte bidimensionnelle de taille $S = L_x \times L_y$. Ces bosons ont un spin nul et une masse m , et sont sans interaction entre eux. On suppose par ailleurs que ce gaz de bosons est à une température T fixée.

1. Calculer la densité d'états d'énergie pour des particules quantiques de masse m confinées dans cette boîte. Quel est l'espacement typique entre niveaux d'énergie ? À quelle condition sur la température peut-on considérer que l'on a affaire à une densité d'états continue ? (On prendra comme masse celle d'un atome d'hélium 4).
2. Dans la réalité, ce gaz n'est pas absolument bidimensionnel, mais est confiné dans une très faible épaisseur ε dans la troisième dimension. À quelle condition liant la température et l'épaisseur ε peut-on considérer qu'il s'agit d'un gaz bidimensionnel ?
3. On conserve l'hypothèse bidimensionnelle. Exprimer la relation entre le potentiel chimique μ et le nombre de bosons N dans le système. On introduira notamment $\Lambda_{\text{th}} = (\hbar^2 \beta / 2m)^{1/2}$. Que représente cette quantité ?
4. Comment évolue le potentiel chimique lorsque la température tend vers 0 ? Le nombre de bosons, vu comme une fonction de μ , est-il borné supérieurement ? Comparer avec le cas tridimensionnel vu en cours.
5. Peut-on observer une condensation de Bose-Einstein dans un gaz bidimensionnel de bosons ?

8.5.2 Semiconducteur à impuretés

On modélise un semiconducteur à impuretés de la manière suivante :

- Les seuls électrons « libres » sont fournis par les impuretés (appelées « donneurs »). Le cristal pur est isolant.
- Un électron peut toutefois être piégé par une impureté et donc ne plus contribuer à la conduction. Au zéro absolu, **tous les électrons sont piégés**.
- Le zéro des énergies est celui des énergies cinétiques des électrons libres. Avec cette convention, l'énergie individuelle d'un électron piégé est **négative** et vaut $-E_d$ avec $E_d > 0$.
- Le nombre total d'électrons N se décompose en N_p électrons piégés et $N_\ell = N - N_p$ électrons libres. On suppose $E_d \gg k_B T$ à température

ordinaire ; on a donc $N_\ell \ll N$. On désigne par μ le potentiel chimique des électrons ; l'un des buts de l'exercice est de calculer μ qui **n'a pas** ici la valeur donnée dans le cours pour un système d'électrons tous libres.

1. Donner le nombre moyen N_p d'électrons piégés, en fonction de N , E_d , μ et T . Comment se traduit sur les 3 dernières variables la condition $N_\ell \ll N$?
2. Donner la probabilité d'occupation d'un état « libre » (donc d'énergie $E > 0$) en fonction de E , μ et T . On admettra dans la suite que μ est négatif et satisfait $\exp(-\mu/(k_B T)) \gg 1$, sous réserve de vérification ultérieure.
3. Si V est le volume du cristal, on rappelle que le nombre d'états¹ « libres » d'énergie comprise entre E et $E + dE$ vaut :

$$g(E) dE = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e^3} \sqrt{E} dE ,$$

m_e étant la masse de l'électron. Dans l'approximation $\exp(-\mu/(k_B T)) \gg 1$, montrer que le nombre moyen N_ℓ d'électrons libres vaut :

$$N_\ell = N \left(\frac{k_B T}{E_0} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \quad \text{avec} \quad E_0 = \frac{\pi \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{4N}{V} \right)^{2/3} .$$

On donne l'intégrale définie : $\int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \sqrt{\pi}/2$.

4. Donner une autre expression de N_ℓ à partir de la valeur de N_p calculée en (1). En déduire que :

$$\mu = -\frac{E_d}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{E_0}{k_B T} \right)$$

et justifier *a posteriori* l'hypothèse sur μ faite en (2).

5. Calculer N_ℓ en fonction de N , E_d , E_0 et T .

8.5.3 Correction à l'approximation de Maxwell-Boltzmann

Le but de cet exercice est de trouver la petite correction **quantique** à apporter à l'approximation de Maxwell-Boltzmann pour un gaz parfait, selon que ce gaz est constitué de fermions ou de bosons. Le gaz parfait est en contact avec un thermostat de température T_0 . Il occupe le volume V_0 et

1. Il s'agit évidemment d'états linéairement indépendants au sens de la mécanique quantique.

comporte un nombre N_0 de particules de masse m et de spin J . On appelle μ le potentiel chimique du gaz et l'on pose :

$$\phi = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T_0}\right)$$

Cette dernière quantité est appelée « fugacité » du gaz. On définit également la longueur Λ par :

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T_0}\right)^{1/2}$$

1. Donner une interprétation physique de Λ (en ordre de grandeur). On se place d'abord dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann et on appelle ϕ_{MB} la valeur de la fugacité calculée dans cette condition. Exprimer ϕ_{MB} en fonction de N_0 , V_0 , J et Λ . Montrer que $\phi_{MB} \ll 1$; on justifiera cette inégalité à partir de l'interprétation de Λ donnée plus haut.
2. On se place maintenant dans le cas où l'approximation de Maxwell-Boltzmann n'est plus exacte. Donner l'expression du nombre moyen n de particules par état quantique individuel en fonction de l'énergie E de l'état, de la fugacité ϕ et de T_0 . On posera $\varepsilon = +1$ si les constituants sont des fermions et $\varepsilon = -1$ si ce sont des bosons. Donner simplement le *principe* du calcul de ϕ à partir des caractéristiques du gaz et de l'expression de \bar{n} .
3. Si l'on est dans des conditions assez proches de l'approximation de Maxwell-Boltzmann, on peut se contenter d'un développement de \bar{n} au deuxième ordre en ϕ . Avec un minimum de calculs², déduire la relation :

$$\phi_{MB} = \phi \left(1 - \frac{\varepsilon\phi}{2\sqrt{2}}\right)$$

Donner réciproquement le développement limité de ϕ au second ordre en ϕ_{MB} .

4. Toujours dans les mêmes conditions, on veut calculer l'énergie interne moyenne \bar{U} du gaz. On appelle \bar{U}_{MB} sa valeur à l'approximation de Maxwell-Boltzmann ($\bar{U}_{MB} = (3/2)N_0 k_B T_0$). Montrer avec un minimum de calculs que l'on a :

$$\frac{\bar{U}}{\bar{U}_{MB}} = \frac{\phi}{\phi_{MB}} \left(1 - \frac{\varepsilon\phi}{4\sqrt{2}}\right).$$

2. On donne les intégrales définies suivantes : $I = \int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \sqrt{\pi}/2$ et $I' = \int_0^{+\infty} x^{3/2} e^{-x} dx = 3I/2$.

En déduire la correction au premier ordre en ϕ_{MB} à apporter à \bar{U}_{MB} pour obtenir \bar{U} . Montrer que le caractère fermionique ou bosonique des constituants simule une interaction entre eux. Quand s'agit-il d'une répulsion apparente ? Quand s'agit-il d'une attraction apparente ?

Chapitre 9

L'équilibre matière-rayonnement

9.1 Les interactions « photon-atome »

Avant d'aborder l'étude de l'équilibre thermique entre le rayonnement et la matière, il faut nous pencher sur les caractéristiques de l'interaction microscopique entre les photons et les atomes ou molécules. Il s'agit ici d'un problème de mécanique quantique dans lequel le champ électromagnétique est lui-même quantifié et où intervient explicitement le nombre de photons (dans le cours de mécanique quantique, si l'atome est traité de façon quantique, le champ était encore considéré classiquement). Cette étude sort du cadre de ce cours. Nous nous contenterons donc de donner sans justification quelques résultats importants qui nous seront utiles dans le bilan microscopique de l'équilibre « matière-rayonnement ».

9.1.1 Processus du premier et du second ordre

L'interaction entre les atomes et les photons est électromagnétique. De manière générale, l'atome, qui est globalement neutre, est caractérisé par son moment dipolaire électrique \vec{D} . Lorsqu'il est plongé dans un champ électrique \vec{E} , l'énergie d'interaction est donnée par $-\vec{D} \cdot \vec{E}$. La charge de l'électron e , qui est en facteur dans l'expression de \vec{D} , apparaît ainsi comme une constante de couplage de l'interaction. On peut exprimer cette constante au travers d'un nombre sans dimension, la **constante de structure fine** α :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137,0359895(61)} \quad (9.1)$$

où ε_0 est la permittivité du vide et c la vitesse de la lumière dans le vide. Cette constante, qui mesure en quelque sorte la « force » de l'interaction électromagnétique, est petite devant l'unité. Par conséquent, on peut développer les amplitudes de transition en mécanique quantique en puissance de

Interaction électromagnétique quantique

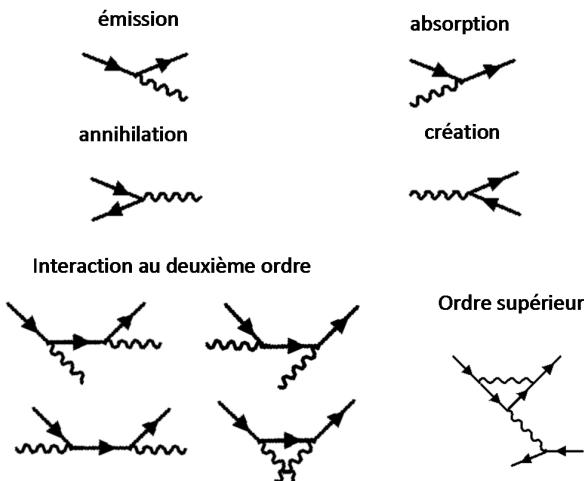


FIGURE 9.1 – Diagrammes de Feynman de l’interaction entre une particule chargée et un ou plusieurs photons. En haut, les diagrammes de premier ordre : émission et absorption, suivis des diagrammes élémentaires d’annihilation et de création (impossibles dans le vide). En bas, les diagrammes de deuxième : double émission, double absorption et diffusion (2 diagrammes). En bas à droite, un exemple de diagramme d’ordre supérieur.

e , ou encore en puissance de $\sqrt{\alpha}$. Ce sont des développements en série de perturbation et l’on peut alors classer les processus conduisant à une transition selon l’ordre des amplitudes correspondantes dans ce développement. Ainsi, les termes du premier ordre qui consistent en des processus avec une seule interaction dominant, corrigés ensuite par les termes d’ordre supérieur qui comportent plusieurs interactions élémentaires.

Ce développement a été formalisé par Richard Feynman qui a introduit pour chacun de ces termes de la série une représentation graphique baptisée **diagramme de Feynman**. La figure 9.1.1 donne quelques exemples des diagrammes les plus simples entre particule chargée et photon, correspondant aux processus d’ordre les plus bas. Schématiquement, un diagramme de Feynman est constitué par :

- Des **lignes externes** représentant les particules de l’état initial (à gauche) et de l’état final (à droite). Les particules chargées sont figurées par des lignes continues et les photons par des lignes ondulées.
- Des **lignes internes**, soit continues soit ondulées représentant le transport de particules virtuelles (respectivement des particules char-

gées ou des photons). Ces particules sont des états intermédiaires qui ne sont pas observés.

- Des « **vertex** » qui sont des points où se rejoignent plusieurs lignes (externes ou internes). Le vertex est caractéristique de l’interaction qu’il représente. Dans le cas de l’interaction électromagnétique, un vertex est constitué par la rencontre de deux lignes continues (départ et/ou arrivée d’une particule chargée) et d’une ligne ondulée (absorption ou émission d’un photon). Chaque vertex apporte un facteur e dans l’amplitude du diagramme considéré. Le développement en perturbations va donc classer les diagrammes par nombre croissant de vertex.

En « lisant » le diagramme de gauche à droite (de l’état initial à l’état final), on obtient une représentation parlante du phénomène. Mais il faut se rappeler que toutes les amplitudes correspondant à un même état initial et à un même état final doivent être sommées et par suite interférer.

Sur la figure 9.1.1 sont indiqués les diagrammes du premier et du second ordre dans lesquels figurent une particule chargée (dans l’état initial et dans l’état final) et au moins un photon (dans l’état final **ou** dans l’état final). Les diagrammes du premier ordre n’ont qu’un seul vertex ; ils correspondent à l'**émission** ou à l'**absorption** d’un photon par la particule. Les diagrammes du second ordre (en bas dans la figure) correspondent à des amplitudes bien plus faibles et nous ne les considérerons pas dans la suite. Ils représentent les phénomènes suivants :

1. Emission de deux photons.
2. Absorption de deux photons.
3. Diffusion d’un photon par une particule.

Ce dernier phénomène (la diffusion) est en général négligeable car du second ordre comme les précédents, sauf dans deux cas particuliers :

- La diffusion **résonante** dans laquelle l’énergie du photon incident est telle que l’état de la particule intermédiaire créée est proche d’un état excité réel. L’amplitude de diffusion est alors anormalement élevée. Dans le cas où la particule est un atome, cela correspond au phénomène de *fluorescence de résonance*.
- La diffusion **vers l’avant** dans laquelle il y a addition des amplitudes diffusées par les différents atomes. Dans un milieu homogène et transparent, ces amplitudes interfèrent avec l’onde incidente pour produire une onde « réfractée » qui semble se propager à une vitesse inférieure à c . A la surface de séparation de deux milieux, le même effet explique la diffusion de la lumière dans deux directions privilégiées : la direction réfléchie et la direction réfractée.

Les processus dominants sont donc ceux du premier ordre, c'est-à-dire l'émission ou l'absorption d'un seul photon. Dans ce cas, le photon a une énergie définie par la différence des deux niveaux (initial et final) de la particule (à la largeur près due au principe d'incertitude d'Heisenberg). Nous allons maintenant examiner comment on peut évaluer les amplitudes de ces transitions.

9.1.2 L'absorption et l'émission d'un photon par un atome

Lors de l'interaction entre un atome et un photon, l'état initial du système n'est pas seulement défini par celui de l'atome, mais aussi par le nombre de photons déjà présents et par les états qu'ils occupent. Comme pour tous les gaz de particules déjà rencontrés, nous supposons que ces photons sont enfermés dans une cavité de volume V qui impose des conditions aux limites : les conditions naturelles sont évidemment celles de Born-von Karman. Les états de photons sont alors caractérisés par leurs vecteurs d'onde quantifiés \vec{k} et leurs hélicités (leurs polarisations).

9.2 Bilan microscopique de l'équilibre

Considérons des atomes qui ne possèdent que deux états d'énergie. De tels atomes n'existent évidemment pas dans la nature mais cette simplification ne change pas fondamentalement le problème posé et facilite le raisonnement. Les états « fondamental » et « excité » de l'atome sont désignés respectivement par les indices 1 et 2 : leurs énergies sont E_1 et E_2 . L'atome peut donc absorber ou émettre des photons d'énergie $\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$. Ces photons ne sont en fait pas complètement monochromatiques car, l'état excité étant instable en présence du champ électromagnétique, il occupe des énergies situées dans une largeur Γ autour de E_2 . Les photons absorbés émis ou absorbés occupent donc une largeur fréquentielle $\Delta\omega = \Gamma/\hbar$.

Les atomes sont supposés sans interaction et on étudie leur interaction avec le rayonnement caractérisé par sa densité d'énergie par unité de volume et de fréquence $u(\omega)$. A priori, on ne suppose pas que l'équilibre est atteint et cette densité n'est pas nécessairement donnée par celle de la loi de Planck qui sera désignée par $u_0(\omega, T)$. Nous négligerons ici les processus du second ordre et nous n'envisagerons que l'émission et l'absorption d'un seul photon. On supposera donc que seul l'état interne de l'atome (la position de ses électrons sur leurs niveaux d'énergie) est affecté par le rayonnement.

9.2.1 Équation cinétique de l'atome à deux niveaux

Nous allons décrire une équation d'évolution analogue à l'équation maîtresse (cf. chapitre 2), à ceci près que nous raisonnons ici sur un ensemble d'atomes (une mesure de probabilité sur les états d'un atome) et non sur

un ensemble de systèmes macroscopiques (une mesure de probabilité dans l'espace des phases d'un système). Cette approche est permise par l'indépendance statistique entre atomes.

Appelons P_1 et P_2 les probabilités respectives de présence de l'atome dans les états 1 et 2. Bien évidemment, $P_1 + P_2 = 1$. De manière générale, P_1 augmente lorsque l'atome émet un photon (passant alors de l'état 2 à l'état 1) et diminue lorsque l'atome absorbe un photon (passant de l'état 1 à l'état 2). Si l'on appelle e_t et a_t les probabilités respectives d'émission et d'absorption par unité de temps (analogues des amplitudes de transition du chapitre 2), l'équation d'évolution de P_1 s'écrit alors :

$$dP_1 = P_2 \cdot e_t \, dt - P_1 \cdot a_t \, dt. \quad (9.2)$$

Dans un premier temps, nous supposons que l'émission est spontanée, c'est-à-dire que la probabilité d'émission par unité de temps est intrinsèque et donc *indépendante* du nombre de photons déjà présents dans la cavité. Cette probabilité par unité de temps peut donc s'écrire comme l'inverse d'un temps τ caractéristique de l'atome : $e_t = 1/\tau$.

À l'inverse, la probabilité d'absorption par unité de temps est évidemment directement *proportionnelle* au nombre de photons déjà présents dans la cavité : plus ce nombre est grand, plus la probabilité pour que l'un de ces photons soit absorbé est grande. $u(\omega)$ étant la densité de ces photons, on a alors : $a_t = B u(\omega_{12})$, B étant un coefficient caractéristique de l'atome.

L'équation cinétique s'écrit alors :

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{P_2}{\tau} - B u(\omega_{12}) P_1 \quad (9.3)$$

L'équilibre de l'atome est atteint lorsque les probabilités P_1 et P_2 sont stabilisées, donc lorsque $dP_1/dt = 0$, ce qui se traduit par :

$$\frac{P_2}{P_1} = B\tau u(\omega_{12}) \quad (9.4)$$

À l'équilibre dans un thermostat à température T , on sait que les atomes obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann. Les probabilités d'occupation des états sont donc proportionnelles à leurs poids de Boltzmann-Gibbs, d'où :

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{12}}{k_B T}\right) \quad (9.5)$$

Par ailleurs, on sait également que la densité $u(\omega)$ est donnée à l'équilibre par la loi de Planck, $u_0(\omega, T)$. On en déduit donc :

$$u_0(\omega_{12}, T) = \frac{1}{B\tau} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{12}}{k_B T}\right) \quad (9.6)$$

ce qui est clairement incompatible avec l'expression trouvée au chapitre précédent pour la densité d'énergie d'un gaz de photons à l'équilibre :

$$u_0(\omega_{12}, T) = \frac{\hbar\omega_{12}^3}{\pi^2 c^3 \left(e^{\frac{\hbar\omega_{12}}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (9.7)$$

Pour pouvoir résoudre ce paradoxe, il faut en fait revenir sur l'hypothèse d'une émission purement **spontanée**, indépendante du nombre de photons présents dans la cavité. Pour cela, on écrit maintenant la probabilité d'émission par unité de temps comme la somme de deux termes, un terme constant A correspondant à l'émission spontanée (le $1/\tau$ précédemment vu), et un terme proportionnel au nombre de photons déjà présents. Ce deuxième correspond donc à une **émission stimulée** par les autres photons de la cavité :

$$e_t = A + C u(\omega_{12}) \quad (9.8)$$

Les quantités A , B et C sont appelées les **coefficients d'Einstein**. L'équilibre s'écrit donc cette fois :

$$P_2 [A + C u(\omega_{12})] - P_1 \cdot B u(\omega_{12}) = 0 \quad (9.9)$$

Soit encore :

$$u(\omega_{12}) = \frac{A}{B \frac{P_1}{P_2} - C} = \frac{A}{B \exp\left(\frac{\hbar\omega_{12}}{k_B T}\right) - C} \quad (9.10)$$

On retrouve alors bien l'expression de la loi de Planck si l'on vérifie les relations suivantes entre les coefficients d'Einstein :

$$\frac{A}{B} = \frac{\hbar\omega_{12}^3}{\pi^2 c^3} \quad \text{et} \quad B = C \quad (9.11)$$

L'équilibre entre les photons et la matière est donc possible ; son existence impose les relations (9.11) entre les coefficients introduits phénoménologiquement par Einstein, et donc, en particulier, un terme d'émission due à des photons déjà présents dans le système. On parle d'*émission stimulée*. Ces coefficients étant des caractéristiques microscopiques des atomes, les relations (9.11) ne concernent pas spécifiquement l'état d'équilibre et sont toujours valables, quel que soit l'état macroscopique du système. Nous allons maintenant voir quelles en sont les conséquences sur l'équilibre thermodynamique général entre matière et rayonnement.

9.2.2 Conséquences des relations entre les coefficients d'Einstein

En dehors de l'équilibre thermique, nous pouvons appliquer l'équation d'évolution (9.2) en tenant compte des relations générales entre les coefficients d'Einstein (9.11). Supposons que la matière soit exposée à un rayonnement intense, très bien défini en direction et pratiquement monochromatique

à la fréquence ω_{12} . Dans l'espace des vecteurs d'onde, les états de photons fortement peuplés sont alors représentés par des points d'une toute petite région, définie par un intervalle en fréquences $\Delta\omega < \Gamma/\hbar$ et un intervalle en angle solide $\Delta\Omega$.

Cette situation est typiquement celle d'un solide exposé à un faisceau *laser*. Appelons \bar{n}_k le nombre moyen de photons par état quantique $|k\rangle$ dans cette petite région. La densité d'énergie de rayonnement par unité de volume et de fréquence vaut alors :

$$u = \frac{\hbar\omega_{12}^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \cdot \bar{n}_k \quad (9.12)$$

Dans cette formule on retrouve :

- le premier facteur $\hbar\omega_{12}^3/\pi^2 c^3$ qui provient du produit de l'énergie d'un photon $\hbar\omega_{12}$ par la densité d'états en fréquence par unité de volume.
- le deuxième facteur $\Delta\Omega/4\pi$ qui rend compte de l'angle solide réduit occupé par le rayonnement dans l'espace des vecteurs d'onde, alors que la densité d'états du premier facteur suppose une intégration sur toutes les directions possibles.
- le troisième facteur \bar{n}_k qui est simplement le nombre moyen de photons par état quantique.

Cette expression de u ne diffère de celle de l'équilibre $u_0(\omega, T)$ que par les deux derniers facteurs. Le nombre moyen de photons n'est différent de zéro que dans la petite région de l'espace des vecteurs d'onde considérée plus haut. Appelons $|k\rangle$ les états de cette région. On peut, à partir de l'équation d'évolution, exprimer les probabilités d'absorption et d'émission par unité de temps même en dehors de l'équilibre :

- **Absorption** : la probabilité d'absorption par unité de temps est simplement $B u(\omega)$.
- **Emission spontanée** : la probabilité d'émission spontanée totale par unité de temps est A , mais le photon est alors émis dans une direction quelconque. Si nous nous restreignons aux états $|k\rangle$ du rayonnement incident, nous devons multiplier par un facteur de réduction $\Delta\Omega/4\pi$. La probabilité d'émission spontanée par unité de temps est donc $A \Delta\Omega/4\pi$.
- **Emission stimulée** : l'émission stimulée produit des photons dans des états déjà peuplés. La probabilité d'émission stimulée par unité de temps est donc directement donnée par le terme $C u(\omega)$.

On remplace maintenant u par son expression obtenue précédemment dans (9.12) pour obtenir l'expression générale des probabilités d'absorption et

d'émissions par unité de temps :

$$\begin{cases} a_k &= B \frac{\hbar\omega_{12}^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \cdot \bar{n}_k \\ e_k^{sp} &= B \frac{\hbar\omega_{12}^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \\ e_k^{st} &= B \frac{\hbar\omega_{12}^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \cdot \bar{n}_k \end{cases} \quad (9.13)$$

On peut donc réécrire de manière générale l'absorption et l'émission par unité de temps sous la forme :

$$a_k = g_k \cdot \bar{n}_k \quad \text{et} \quad e_k = e_k^{sp} + e_k^{st} = g_k \cdot (\bar{n}_k + 1) \quad (9.14)$$

g_k représentant la probabilité d'émission spontanée par unité de temps dans l'angle solide $\Delta\Omega$ et pour les états $|k\rangle$.

Le raisonnement d'équilibre d'Einstein permet donc, par un simple argument de physique statistique, d'en induire un phénomène intrinsèque à la mécanique quantique. De fait, l'apparition d'un terme d'émission stimulée pourrait sembler paradoxale si l'on considère les photons uniquement comme des particules classiques.

Si l'on regarde attentivement les équations, on s'aperçoit que cette émission est en réalité une conséquence de la statistique des photons qui sont des bosons et qui donc, pour un observateur classique, donnent *l'apparence* de vouloir se condenser sur des états identiques. Dans ce cadre, il est logique que l'émission soit favorisée dans des états déjà occupés. Cette émission est en définitive le simple reflet de la **comptabilité quantique** bosonique.

9.2.3 L'émission stimulée dans le rayonnement thermique

On peut se demander pourquoi l'émission stimulée n'avait pas été observée expérimentalement au moment de sa prédiction par Einstein. On peut tenter, pour comprendre cela, d'évaluer son importance. Pour que l'émission stimulée domine l'émission spontanée, il faut que le nombre moyen \bar{n} de photons par état quantique soit grand devant 1. Pour une source thermique à température T (comme un filament par exemple), ce nombre est donné par la statistique de Bose-Einstein des photons :

$$\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (9.15)$$

Ce nombre sera grand devant 1 uniquement lorsque :

$$\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) < 2 \quad \text{soit} \quad \omega < \frac{k_B T \log 2}{\hbar} \quad (9.16)$$

Pour une température de 3000 K, ceci correspond à des longueurs d'onde supérieures à 7 microns, donc dans le domaine des micro-ondes. Pour un rayonnement thermique classique, l'émission stimulée ne peut alors être dominante que pour de très grandes longueurs d'onde, dans le domaine hertzien ou micro-ondes. Dans le domaine optique en revanche, les phénomènes prépondérants sont la désexcitation des atomes accompagnée d'une émission spontanée et l'excitation accompagnée par l'absorption.

Il faudra attendre la deuxième moitié du XX^{ème} siècle pour voir apparaître des sources de lumière qui permettent d'avoir des nombres moyens de photons très grands dans un état quantique donné. Ces sources sont les lasers. Cependant la lumière laser est obtenue en plaçant les atomes dans une situation hors d'équilibre dans laquelle le niveau excité est plus peuplé que le niveau fondamental : on parle alors d'*inversion de population*. C'est donc un exemple dans lequel le nombre moyen de photons est très grand devant 1 même dans le domaine optique, mais pas un exemple de système en équilibre thermique.

9.3 Bilan macroscopique de l'équilibre

Pour comprendre l'équilibre thermique entre matière et rayonnement, nous avons raisonné sur une enceinte close à l'intérieur de laquelle le rayonnement reste confiné. Dans la réalité, toute enceinte est sujette à des pertes énergétiques : l'hypothèse précédente revient donc en fait à considérer que les pertes d'énergie par rayonnement restent petites devant l'énergie du thermostat durant les intervalles de temps où l'on étudie le système. Il est cependant intéressant de regarder les caractéristiques de ce rayonnement émis par le système à l'équilibre thermique.

On peut caractériser l'objet émetteur par deux quantités macroscopiques : son **pouvoir émissif** et son **pouvoir absorbant**. Quand un objet est plongé dans un thermostat et soumis au rayonnement d'équilibre donné par la loi de Planck, nous allons voir que le bilan macroscopique de ses gains et de ses pertes en énergie donne une relation qui lie ces deux quantités.

9.3.1 Pouvoir émissif et pouvoir absorbant : la loi de Kirchoff

Nous nous intéressons à un objet placé en équilibre contre un thermostat à température T , avec lequel il interagit uniquement en échangeant du rayonnement. Entre l'objet et le thermostat, seuls circulent les photons du rayonnement d'équilibre dont la densité par unité de volume et de fréquence est donnée par $u_0(\omega, T)$, conformément à la loi de Planck. Par ailleurs, nous supposons que l'objet est suffisamment absorbant pour que tout photon entrant dans l'enceinte où se trouve l'objet finisse par y être absorbé (pas forcément dès la première rencontre avec l'objet).

Pour effectuer le bilan énergétique de cet objet, nous évaluons tout d'abord l'énergie émise et absorbée par une surface élémentaire dS de l'objet, sous forme de photons dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Les vecteurs d'onde de ces photons se trouvent dans un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction particulière qui forme un angle θ avec la normale de l'élément de surface dS .
- Leurs fréquences appartiennent à l'intervalle $[\omega, \omega + d\omega]$.

L'énergie émise pendant le temps dt par l'élément de surface dS sous forme de photons de ce type est donc :

$$dU^+ = E_M(\omega, \theta, T) dt dS d\Omega d\omega \quad (9.17)$$

E_M définissant ainsi le pouvoir émissif de l'objet pour la direction θ et la fréquence ω considérées. C'est une puissance par unité de surface, de fréquence et d'angle solide. L'indice M a pour fonction de rappeler qu'il s'agit là d'une caractéristique dépendant du matériau. Le pouvoir émissif dépend également de la température car le nombre d'atomes dans les états d'énergie susceptibles d'émettre un photon dans la bande de fréquences autour de ω en dépend, via la densité des états électroniques.

Considérons maintenant les photons de la population restreinte définie plus haut qui arrivent sur le même élément de surface dans un temps dt . Ils sont donc contenus dans un cylindre qui a pour base l'élément de surface dS et dont les génératrices font un angle θ avec la normale à dS . Par ailleurs, ces photons étant arrivés pendant une durée dt , la longueur du cylindre est $c dt$. Le volume du cylindre est par conséquent : $dV = c \cos \theta dt dS$. L'énergie apportée à la surface dS pendant un temps dt par ces photons incidents en équilibre thermique venant dans un angle solide $d\Omega$ est donc :

$$dU_{inc} = dV \cdot u_0(\omega, T) d\omega \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{c \cos \theta u_0(\omega, T)}{4\pi} dt dS d\Omega d\omega \quad (9.18)$$

On doit tenir compte de l'angle solide car la densité u_0 est celle du rayonnement isotrope.

Seule une partie de ces photons incidents va être absorbée par l'objet. On caractérise cette absorption partielle par un nombre sans dimension compris entre 0 et 1, $A_M(\omega, \theta, T)$. Ce nombre est appelé **pouvoir absorbant** pour la fréquence et la direction considérées. Comme le pouvoir émissif, c'est également une caractéristique du matériau (indice M) qui dépend de la température. En définitive l'énergie réellement absorbée sous forme de photons définis par les critères vus plus haut, par l'élément de surface dS durant le temps dt est :

$$\begin{aligned} dU^- &= A_M(\omega, \theta, T) dU_{inc} \\ &= \frac{c \cos \theta u_0(\omega, T)}{4\pi} A_M(\omega, \theta, T) dt dS d\Omega d\omega \end{aligned} \quad (9.19)$$

À l'équilibre thermique, le bilan global de l'objet doit compenser exactement l'absorption et l'émission, et ceci de façon indépendante pour toutes les fréquences et toutes les directions possibles (ceci en supposant que la diffusion par les atomes de l'objet soit négligeable). Ceci peut se justifier par les arguments suivants :

- indépendamment pour toutes les fréquences : entre sa naissance et sa mort, un photon ne peut subir que des « réflexions » qui modifient sa direction de propagation mais pas sa fréquence. L'absorption et l'émission doivent donc être compensées à chaque fréquence.
- indépendamment pour toutes les directions : un photon peut changer de direction par réflexion à la surface de l'objet, mais ces changements sont exactement compensés par les changements réciproques de photons réfléchis en sens inverse. On peut donc également faire le bilan direction par direction.

Le bilan émission/absorption fréquence par fréquence et direction par direction sur l'élément dS donne donc en définitive :

$$E_M(\omega, \theta, T) = \frac{c \cos \theta}{4\pi} u_0(\omega, T) A_M(\omega, \theta, T) \quad (9.20)$$

On obtient ainsi la **loi de Kirchhoff** :

$$\frac{E_M(\omega, \theta, T)}{A_M(\omega, \theta, T)} = \frac{c \cos \theta}{4\pi} u_0(\omega, T) \quad (9.21)$$

Le rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant est une fonction **universelle** de l'angle θ , de la fréquence Ω et de la température T . Cette fonction est **indépendante du matériau** dès lors que celui-ci est suffisamment opaque et ne diffuse pas sauf par réflexion sur sa surface.

La dépendance en fréquence est donnée par le spectre de Planck à la température de l'objet, et la dépendance en direction est en $\cos \theta$ (loi dite de *Lambert* qui est donc imposée par l'équilibre thermique du corps matériel avec le rayonnement).

9.3.2 Le rayonnement thermique d'équilibre : le corps « noir »

Nous allons pour finir considérer un objet suffisamment massif pour qu'il constitue à lui seul un thermostat, même s'il n'est pas en équilibre avec son environnement extérieur. Ceci se vérifie si ses pertes énergétiques sont faibles devant son énergie totale pendant une durée macroscopique d'évolution. Le pouvoir absorbant de l'objet étant toujours compris entre 0 et 1, la loi de Kirchhoff nous donne une borne maximale au pouvoir émissif de l'objet :

$$E_M(\omega, \theta, T) \leq \frac{c \cos \theta}{4\pi} u_0(\omega, T) \quad (9.22)$$

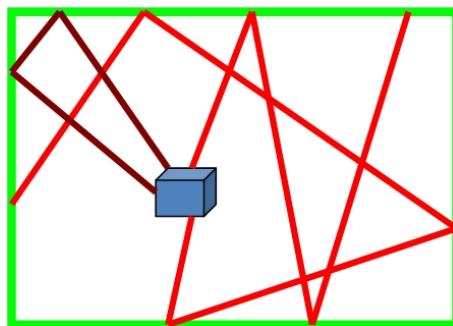


FIGURE 9.2 – Vision schématique d'un corps noir : une enceinte isolée thermiquement de l'extérieur est percée d'un trou très fin. Le corps placé à l'intérieur est en équilibre thermique avec le rayonnement.

On imagine maintenant un corps idéal dont le pouvoir absorbant serait égal à 1 quelle que soit la fréquence et quelle que soit la direction du rayonnement incident. Un tel corps est appelé « **corps noir** ».

On peut concevoir un corps noir par exemple comme une enceinte très bien isolée thermiquement de son environnement extérieur percée par un trou très fin (figure 9.3.2) et dont l'intérieur est constitué par un matériau absorbant. Un photon pénétrant dans cette enceinte aurait très peu de chances de pouvoir ressortir immédiatement. Il subirait quelques réflexions sur les parois internes avant d'être finalement absorbé.

D'après l'équation (9.22), le spectre d'émission du corps noir n'est rien d'autre que le spectre de Planck. On voit donc qu'un corps parfaitement absorbant en équilibre thermique interne ne va pas émettre de façon uniforme sur toutes les fréquences (contrairement à ce que pourrait faire penser l'appellation « noir »). À 300 K, le spectre de Planck est essentiellement centré dans l'infra-rouge. Lorsque l'on monte en température, vers 1000 K, le maximum est toujours dans l'infra-rouge mais comporte maintenant une partie significative dans le rouge (on parle d'un objet chauffé « au rouge »). Si l'on continue à monter en température, le spectre continue à se déplacer vers des longueurs d'onde plus courtes et l'objet apparaît de plus en plus blanc (on parle d'un objet chauffé « à blanc »).

Aussi paradoxal que cela puisse paraître, la couche externe du Soleil lui-même est une très bonne approximation de corps noir. En effet, la plupart des photons produits à l'intérieur du Soleil sont réabsorbés par celui-ci, si bien que l'on peut considérer l'enveloppe externe du Soleil, constituée essentiellement d'atomes d'hydrogène, en équilibre avec son rayonnement. La surface même du Soleil peut donc être vue comme le trou très fin à travers lequel s'échappe une faible proportion du rayonnement total. Cette dernière étant à une température voisine de 6000 K, le spectre du rayonnement so-

laire que nous observons depuis la Terre est donc pratiquement exactement le **spectre de Planck à 6000 K**. Celui-ci est cependant légèrement modifié par l'absorption et la diffusion dans l'atmosphère terrestre.

Par ailleurs, une surface élémentaire apparente dS vue de la Terre située à une latitude θ sur le Soleil correspond à une surface élémentaire $dS/\cos \theta$. La dépendance angulaire du pouvoir émissif en $\cos \theta$ est donc **exactement** compensée par l'angle sous lequel on voit la surface émissive. Le soleil nous apparaît alors comme un disque uniformément brillant quelque soit la position sur sa surface.

Lorsque le pouvoir absorbant varie peu dans de larges plages de fréquences (en dehors de quelques raies d'absorption), le spectre d'émission d'un corps est alors proportionnel au spectre de Planck dans cette bande de fréquences, au facteur d'absorption près. On parle alors de **corps gris**.

9.3.3 La loi de Stefan

Tout rayonnement par incandescence est donc soumis à la limitation intrinsèque donnée par l'inégalité (9.22), le pouvoir émissif d'un corps étant toujours borné par celui du corps noir à la même température. En intégrant cette quantité sur toutes les directions et toutes les fréquences, on peut alors obtenir la puissance maximale rayonnée par unité de surface (N étant l'indice désignant le corps noir) :

$$\frac{dP_N}{dS} = \int E_M^N(\omega, \theta, T) d\Omega d\omega \quad (9.23)$$

On remplace E_N^M par son expression et on intègre dans un demi-espace délimité inférieurement par dS (avec $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$) :

$$\frac{dP_N}{dS} = \int_{\omega=0}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{c \cos \theta}{4\pi} u_0(\omega, T) \sin \theta d\theta d\phi d\omega \quad (9.24)$$

Après intégration sur θ et ϕ , il reste finalement :

$$\frac{dP_N}{dS} = \frac{c}{4} \int_0^{+\infty} u_0(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \quad (9.25)$$

En effectuant le changement de variable $x = \hbar\omega/k_B T$, on aboutit à :

$$\frac{dP_N}{dS} = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (9.26)$$

L'intégrale sans dimension dans l'équation précédente vaut $\pi^4/15$, ce qui donne en définitive la puissance maximale rayonnée par unité de surface pour un corps à température T , dite **loi de Stefan** :

$$\frac{dP_N}{dS} = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} (k_B T)^4 = \sigma T^4 \quad (9.27)$$

σ étant la **constante de Stefan-Boltzmann** :

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67051(19) \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$$

La surface solaire étant considérée comme un corps noir à 6000 K, chaque centimètre carré cette dernière émet ainsi 7,3 kW.

L'interaction entre rayonnement et matière rend donc extrêmement théorique la notion de système isolé. En effet, tout système à température T perd de l'énergie sous forme de rayonnement proportionnellement à T^4 . On ne peut donc parler d'équilibre que pendant un temps de plus en plus court au fur et à mesure que la température s'accroît. Au final, la notion d'équilibre n'a plus de sens si cette durée est inférieure au temps que met un photon pour traverser le système. En effet, l'objet aura perdu une quantité significative de son énergie entre l'émission et l'absorption du rayonnement.

Supposons que cet objet soit par exemple une sphère de diamètre D . Le temps mis par un photon pour la traverser est donc $\tau = D/c$. Par ailleurs, l'énergie rayonnée pendant ce temps par l'objet est :

$$U = \tau \times (\pi D^2) \times \sigma T^4 = V \frac{\pi^2}{10} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (9.28)$$

La densité de photons correspondante est pratiquement identique à la densité moyenne d'énergie des photons thermiques de l'équation (8.66). Ainsi donc, l'objet a créé dans le temps τ une quantité de photons du même ordre de grandeur que celle du rayonnement à l'équilibre. L'équilibre thermodynamique de la matière ne peut donc se comprendre qu'avec celui du rayonnement qui le baigne.

Chapitre 10

La physique statistique dans l'Univers

10.1 Cosmologie : le rayonnement fossile

Nous avons vu précédemment qu'un système physique à température non nulle rayonne toujours ; en ce sens, il n'est jamais isolé du reste de l'Univers. Comment la physique statistique doit-elle considérer l'Univers ? Aujourd'hui, ce dernier est loin de l'équilibre thermique puisque coexistent des « points chauds » comme les étoiles et des régions à très basse température. Y a-t-il une évolution vers l'équilibre comme c'est le cas pour un système isolé ordinaire ? Les fondateurs de la thermodynamique le croyaient effectivement et prédisaient ainsi la *mort thermique* et la disparition inéluctable de toute structure organisée. Cependant, deux importantes découvertes ont renouvelé au XX^e siècle les concepts cosmologiques :

1. **L'expansion de l'Univers** mise en évidence en 1929 par Edwin Hubble.
2. **Le rayonnement cosmologique** à 2,7 K observé pour la première fois par A. Penzias et R. Wilson en 1964.

Ces nouvelles données interprétées dans le contexte de la théorie de la relativité générale conduisent à la conclusion surprenante que cet équilibre thermique a été réalisé **dans le passé**. Aujourd'hui, au contraire, nous nous écartons de cet équilibre et nous constatons l'existence de structures très organisées et donc peu entropiques. Pourtant, le Deuxième Principe de la thermodynamique n'est pas remis en cause : l'entropie augmente toujours dans l'Univers. L'explication du paradoxe tient d'une part au rôle du rayonnement et d'autre part à la capacité de l'Univers à « éponger » en quelque sorte les photons grâce à son expansion.

Nous allons maintenant décrire brièvement les deux découvertes précédentes et en donnerons leur interprétation dans le cadre du modèle cosmo-

logique standard (le « Big Bang ») en nous restreignant aux aspects qui concernent la création d'ordre.

10.1.1 L'expansion de l'Univers

La matière présente dans l'Univers est essentiellement détectée par le rayonnement électromagnétique qu'elle émet dans tout le domaine du spectre (des ondes radio aux ondes gamma). On sait que les ondes électromagnétiques émises par un objet en mouvement sont affectées par un décalage en longueur d'onde (« l'effet Doppler ») qui nous permet de déterminer la vitesse radiale relative de l'émetteur. Ce décalage existe aussi bien en physique classique qu'en physique relativiste. Pour des sources se déplaçant à faible vitesse, le décalage relatif en longueur d'onde est proportionnelle à la vitesse relative :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda_r - \lambda_e}{\lambda_e} \approx \frac{v_r}{c} \quad (10.1)$$

λ_e et λ_r étant les longueurs respectivement à l'émission et à la réception, et v_r la vitesse radiale relative de la source. Après avoir recensé et mesuré les décalages vers le rouge (« redshift ») des galaxies connues à l'époque, Hubble publia en 1929 un diagramme (figure 10.1.1) établissant une corrélation entre la distance estimée de la galaxie et son décalage. Cette corrélation positive semblait indiquer que les galaxies s'éloignaient toutes à une vitesse v_r proportionnelle à leur distance D à la Terre, suivant une loi proportionnelle :

$$v_r = H_0 D \quad (10.2)$$

H_0 étant la constante de Hubble. Cette constante est homogène à l'inverse d'un temps compris entre 20 et 30 milliards d'années. La précision des mesures ne permet cependant pas de déterminer cette constante à un facteur 2 près. Notre position n'étant pas privilégiée dans l'Univers, cet éloignement relatif s'opère en tout autre point, ce qui traduit en fait une gigantesque dilatation tridimensionnelle de l'espace, ou encore **expansion**.

En négligeant les mouvements locaux et en s'intéressant aux mouvements d'ensemble, on peut effectuer un repérage lié à la matière tel que toute galaxie conserve les mêmes coordonnées $\vec{r}(t)$ dans ce repère. Les coordonnées réelles de chaque galaxie peuvent alors s'écrire comme le produit des coordonnées dans le repère fixe par un facteur de dilatation $R(t)$, appelé également **paramètre d'échelle**.

La distance D à laquelle se trouve une galaxie s'écrit donc $D = R(t) d$, et sa vitesse d'éloignement est donnée par :

$$v_r = \dot{D} = \dot{R}(t) d = \frac{\dot{R}(t)}{R(t)} D \quad \text{d'où} \quad H_0 = \frac{\dot{R}(t)}{R(t)} \quad (10.3)$$

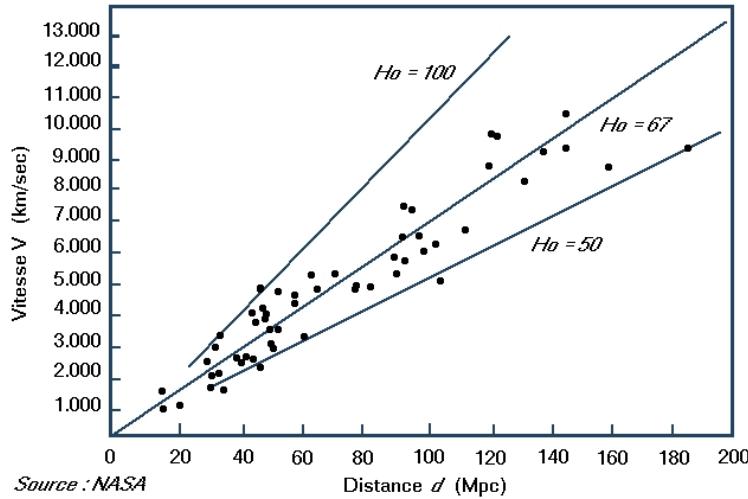


FIGURE 10.1 – Diagramme de la vitesse relative (obtenue à partir du décalage vers le rouge) des galaxies en fonction de leur distance estimée. La corrélation claire semble montrer que l’Univers est en expansion uniforme.

L’expansion est évidemment combattue par la force de gravitation (attractive). Par conséquent, la « vitesse d’expansion » $\dot{R}(t)$ est une fonction décroissante du temps. Celle-ci était donc beaucoup plus grande dans le passé.

En faisant appel à la relativité générale, A. Friedmann, un théoricien russe a établi en 1922 qu’un univers homogène et isotrope ne pouvait être statique mais devait au contraire soit se dilater, soit se contracter. Si l’on dispose d’une équation d’état de la matière et du rayonnement dans l’Univers, on peut alors écrire une équation d’évolution complètement cohérente et remonter cette évolution. On aboutit alors à un temps pour lequel la quantité $R(t)$ s’annule. L’Univers était donc à cet instant, théoriquement, entièrement concentré en un point !

Cette singularité ne doit pas être prise à la lettre ; la relativité générale est une théorie qui n’incorpore pas les propriétés microscopiques quantiques de la matière qui apparaîtraient obligatoirement en dessous d’une certaine taille de l’Univers. Il faut alors avoir recours à des théories de « gravitation quantique » dont aucune ne donne aujourd’hui entièrement satisfaction. On prend donc par convention comme origine des temps ce point extrapolé, baptisé **Big Bang**, qui remonte à une date dont l’ordre de grandeur est donné par la constante de Hubble, soit entre 13 à 14 milliards d’années.

10.1.2 Le rayonnement thermique cosmologique

Dans le passé, l’Univers occupait un espace beaucoup plus réduit et était donc par conséquent beaucoup plus dense. En 1948, le physicien russe G. Ga-

mow émit l'hypothèse que l'Univers ait pu également être beaucoup plus chaud et en équilibre thermique. Sa théorie prédisait notamment un effet observable permettant d'en vérifier la validité : l'existence d'un **rayonnement thermique à basse température**, véritable « fossile du rayonnement » de cette époque primitive.

En 1964, alors qu'ils sont occupés à mettre au point des antennes micro-ondes extrêmement sensibles, A. Penzias et R. Wilson découvrent qu'un bruit de fond permanent perturbe leur réception. Après avoir successivement éliminé toutes les causes possibles de bruit externe, ils en viennent à la conclusion que ce bruit provient de l'Univers. Il s'agit d'un rayonnement qui sera mesuré et étudié en détail par la suite, notamment par le satellite COBE en 1990, par WMAP en 2003 et par le satellite Planck depuis 2009. Les mesures montrent que ce rayonnement suit une loi de Planck avec une très grande précision, loi caractérisée par une température de **2,728 Kelvin** (figure 10.1.2). Comment interpréter un tel rayonnement d'équilibre ainsi que la température correspondante ?

Si l'on se place dans la théorie dite du « Big Bang », il s'agit là d'un vestige de l'ancien équilibre thermique dans l'Univers primitif. Imaginons donc un Univers dense et chaud dans lequel tous les atomes sont ionisés et où la matière n'est présente que sous la forme d'un plasma chaud en équilibre thermique avec le rayonnement qui l'entoure. Les photons interagissent alors intensément avec les nombreuses particules chargées qu'ils rencontrent : ils sont en permanence émis puis absorbés par ce milieu, et leur *libre parcours moyen*, comme nous l'avons vu au chapitre 11, est très faible.

L'expansion progressive de l'Univers va venir modifier cet état de choses. En effet, les mécanismes de retour à l'équilibre dans le magma primitif sont très rapides mais, à mesure que l'Univers se dilate, les protons et les électrons commencent à se combiner pour former des atomes d'hydrogène **neutres**. Cette formation d'atomes se produit autour d'une température d'environ 3000 K.

Les interactions entre photons et atomes neutres sont bien moins intenses, et la section efficace de diffusion (σ) chute alors brutalement. Par voie de conséquence, le libre parcours moyen des photons s'accroît également pour atteindre des distances comparables à la taille de l'Univers. Dans cette situation, les mécanismes de retour à l'équilibre deviennent bien moins efficaces et l'Univers évolue en un système « hors d'équilibre » alors qu'il était auparavant à l'équilibre ! L'expansion de l'Univers est venue détruire l'équilibre initial.

À partir de ce moment, le gaz de photons n'est quasiment plus en interaction avec la matière et forme un système pratiquement *isolé*. On parle alors de **découplage** entre rayonnement et matière. Que deviennent alors ces photons ? La relativité générale nous dit que leur longueur d'onde augmente **proportionnellement à la dilatation de l'Univers**, soit à $R(t)$. Considérons le rayonnement initial au moment du découplage : c'est un

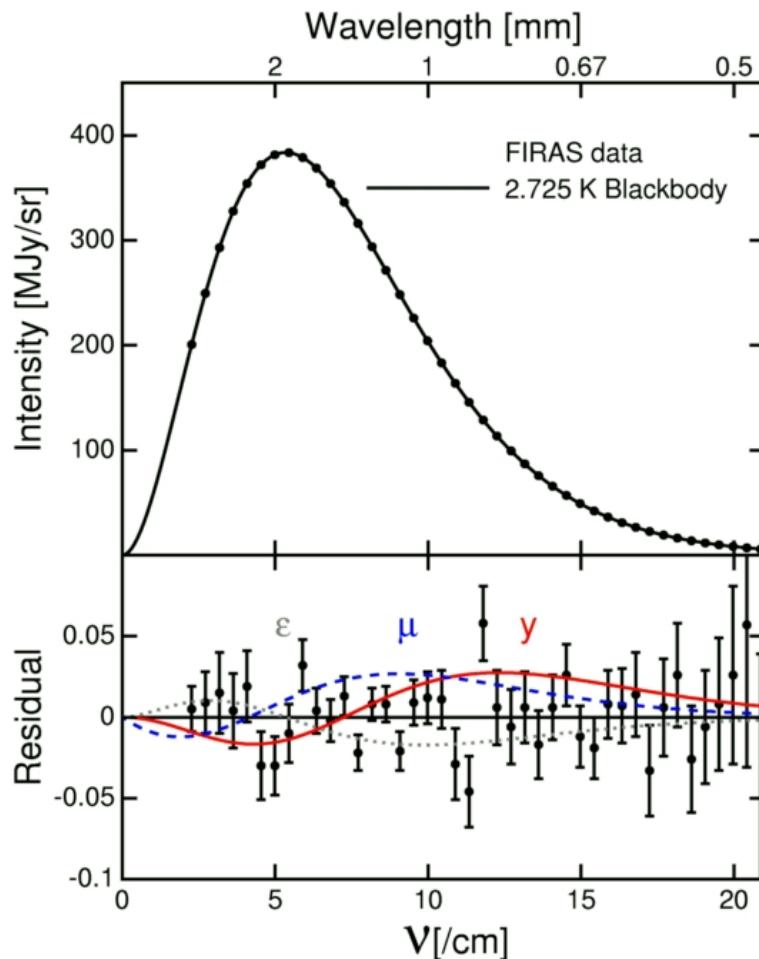


FIGURE 10.2 – Spectre du rayonnement fossile de l’Univers mesuré par le Satellite COBE en 1990. Ce spectre est extrêmement proche d’une loi de Planck à 2,725 K. C’est en fait la meilleure approximation d’un corps noir jamais mesurée à ce jour. En bas, l’erreur par rapport à la courbe théorique du corps noir.

rayonnement à l'équilibre qui suit donc la loi de Planck. Sa densité de photons en fréquence est :

$$u_0(\omega, T_0) = \frac{V_0}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right) - 1} \quad (10.4)$$

Il faut considérer la densité de *photons* et non la densité en *énergie* car cette dernière va être modifiée par l'expansion de l'Univers. En effet, au cours de l'évolution, le volume V_0 se modifie pour donner le volume V_1 tel que :

$$\frac{V_1}{V_0} = \left(\frac{R(t_1)}{R(t_0)}\right)^3 = \alpha^3 \quad (10.5)$$

La longueur d'onde d'un photon est donc multipliée par α entre les instants t_0 et t_1 , et sa fréquence divisée par le même facteur α . Par conséquent, la densité de photons en fréquence à l'instant t_1 dans une bande de fréquences $[\omega, \omega + d\omega]$ est donnée par la densité qui existait dans une bande α fois plus intense à t_0 :

$$u(\omega) = \frac{V_0}{\pi^2 c^3} \frac{(\alpha\omega)^2 d(\alpha\omega)}{\exp\left(\frac{\hbar\alpha\omega}{k_B T_0}\right) - 1} = \frac{V_1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_0}\right) - 1} \quad (10.6)$$

Si on pose $T_1 = T_0/\alpha$, alors on voit que la densité de photons en fréquence au temps t_1 est également **exactement un spectre de Planck** à température T_1 .

Si le gaz de photons à 3 Kelvins observé aujourd'hui dans l'Univers correspond donc au gaz de photons à 3000 Kelvins existant dans l'Univers au moment du découplage rayonnement-matière, cela signifie que le facteur α vaut environ $3000/3 = 1000$. Par conséquent, on en déduit le scénario d'un Univers en expansion à partir d'un équilibre lumière-matière, puis un découplage qui s'est opéré à un âge où l'Univers était environ $1000^3 = 1$ milliard de fois plus petit en volume qu'aujourd'hui. Le rayonnement cosmologique observé par Penzias et Wilson, appelé **fond diffus cosmologique** (ou *Cosmic Microwave Background Radiation* en anglais), est ainsi la trace du rayonnement à l'équilibre thermodynamique au moment du découplage, rayonnement qui a depuis traversé les âges sans plus jamais interagir avec la matière.

10.1.3 La création d'ordre dans l'univers

Au chapitre 8, nous avons vu que l'entropie augmentait proportionnellement au nombre de photons émis, quelles que soient leurs longueurs d'onde. Cette propriété est importante pour permettre la création d'ordre tout en obéissant au Deuxième Principe de la thermodynamique qui réclame un accroissement permanent de l'entropie totale, dans des phénomènes comme

par exemple la nucléosynthèse au cœur des étoiles ou la création de la vie sur Terre.

Il faut cependant évacuer l'entropie et donc le rayonnement du système considéré. Si ce n'est pas le cas, les photons seront réabsorbés un jour ou l'autre par le système, contribuant à détruire l'ordre précédemment créé et à revenir vers l'équilibre thermique. A l'échelle de l'Univers, cet effet est absent car le nombre de photons reçus des étoiles ou galaxies lointaines est très faible. Ainsi le ciel nocturne nous apparaît pratiquement noir même si l'Univers actuel est transparent au rayonnement. Cette constatation avait déjà été faite par J. Chézeaux, et ensuite reprise et popularisée par H. Olbers au XVIII^{ème} siècle, sous le nom de « **paradoxe de Olbers** ».

Dans un Univers qui serait statique et rempli uniformément de sources de photons, la luminosité apparente divergerait. Dans un Univers en expansion en revanche, les photons sont d'autant plus décalés vers le rouge qu'ils sont émis depuis longtemps, c'est-à-dire depuis une source lointaine. Ceci permet d'aboutir à une intégrale du rayonnement convergente dans laquelle la contribution des sources lointaines est minime. La lueur du « Big Bang », la source plus éloignée de nous, n'a ainsi guère d'influence sur les phénomènes actuels.

En résumé, grâce à son expansion, l'Univers autorise la création d'ordre bien qu'il **soit déjà passé par l'étape de la mort thermique**, tout en respectant le Deuxième Principe de la thermodynamique, car les photons qui le parcoururent ont aujourd'hui une énergie environ 1000 fois plus faible qu'au moment de leur émission.

Troisième partie

Incursion dans la physique statistique hors d'équilibre

Chapitre 11

La diffusion : le mouvement sans force

L'ensemble de la physique statistique présentée dans cet ouvrage s'attache exclusivement à la compréhension des systèmes à l'équilibre. Ce chapitre fait exception, en présentant un phénomène **de transport**, donc de situation hors d'équilibre. La raison en tient à l'importance de la diffusion dans de nombreux systèmes physiques, chimiques ou biologiques, à la liaison qu'elle permet d'établir entre les mondes microscopique et macroscopique, à la relative simplicité des équations continues qu'on peut en dériver, et finalement, à l'importance que l'étude de la diffusion a eu en histoire des sciences, avec notamment la démonstration de l'hypothèse atomiste grâce aux travaux d'Albert Einstein et de Jean Perrin au début du XX^e siècle.

Nous allons voir que, lorsqu'un milieu solide, liquide ou gazeux est soumis à un gradient de concentration ou un gradient de température, on observe un transport de masse, de porteurs ou d'énergie (conduction de la chaleur). Ce phénomène de transport, que l'on peut relier au niveau microscopique dans le cas du transport de masse à un mouvement aléatoire des particules, occupe une place fondamentale dans un très grand nombre de processus physiques. Nous allons l'étudier ici tout à la fois aux échelles micro- et macroscopique, en explicitant comment s'effectue le passage de l'une à l'autre.

11.1 La nature microscopique de la diffusion

Les premières observations expérimentales de diffusion datent de la première moitié du XIX^e siècle. En 1827, Robert Brown, botaniste et conservateur de l'imposante collection de Sir Joseph Banks, observe au microscope des grains de pollen en suspension dans de l'eau immobile. À sa grande surprise, les grains de pollen sont agités par un mouvement désordonné, sans cause apparente. Ayant cru déceler dans un premier temps une possible manifestation d'un « fluide vital » qui parcourrait les grains de pollen, il dut



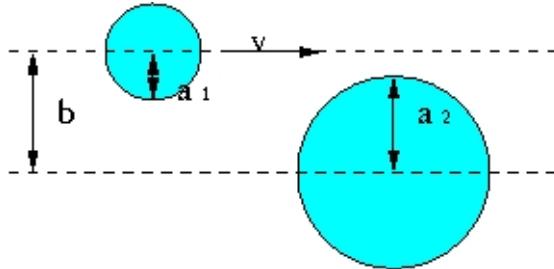
FIGURE 11.1 – Robert Brown (1773-1858). Il a le premier observé l'agitation aléatoire de particules dans une suspension au repos.

constater, après de multiples expériences sur des grains beaucoup plus anciens ou sur des poussières minérales, que rien ne lui permettait d'expliquer cette observation microscopique. Il faudra attendre les travaux de Jean Perrin plus de 80 ans plus tard pour apporter une explication à ces mouvements. C'est en hommage à ces premières observations que le processus mathématique stochastique, qui est la limite continue de la marche aléatoire discrète, porte aujourd'hui le nom de *mouvement brownien*.

11.1.1 Le mouvement aléatoire des molécules dans un gaz

Nous allons étudier maintenant les règles qui gouvernent le mouvement aléatoire des molécules dans un gaz et montrer que ces règles conduisent à une équation globale du mouvement qui fait apparaître un paramètre physique, appelé *coefficient de diffusion*, dans la limite du modèle continu.

Considérons une population de molécules (baptisées *A*) en faible quantité à l'intérieur d'un volume de gaz constitué de molécules *B*. On suppose tout d'abord que, vue la faible densité de molécules *A*, les chocs entre molécules *A* sont négligeables et que ces dernières subissent uniquement des collisions contre les molécules du gaz *B*. L'efficacité des collisions entre molécules *A* et *B* dépend de leurs formes et des forces qui s'exercent entre elles. Cependant, ces forces sont à courte portée et l'on peut, pour simplifier, considérer les molécules comme de petites sphères qui ne peuvent s'interpénétrer. C'est l'approximation dite de *sphères dures*. Soit Φ un flux de molécules *A* (nombre de particules par unité de surface et par unité de temps) envoyées sur une molécule cible du gaz. Cette cible va intercepter un certain nombre N de

FIGURE 11.2 – Paramètre d’impact b dans une collision entre particules.

molécules A qui seront donc « diffusées » pendant l’unité de temps. On peut toujours écrire

$$N = \Phi\sigma \quad (11.1)$$

où σ a la dimension d’une surface. Cette quantité porte le nom de *section efficace de diffusion*. La quantité ($\sigma/1 \text{ cm}^2$) décrit la probabilité relative de collision qu’offre une molécule à une particule sur une surface de 1 cm^2 . En fait, deux molécules se rencontreront et subiront donc une collision si leur paramètre d’impact b est plus petit que la somme de leurs rayons (voir figure 11.2).

Autrement dit, les molécules peuvent être considérées comme ponctuelles mais diffusant dans un milieu composé de particules de diamètre $d = a_1 + a_2$ et subissant une collision si b est plus petit que d . Dans l’espace, elles offrent donc à la collision « entre centres de molécules » une surface apparente égale à $s = \pi d^2$. Considérons maintenant une particule qui se déplace dans un gaz de densité n avec une vitesse V . Pendant un temps dt , cette particule parcourt une distance Vdt . Sa « zone d’interception » est constituée par une surface σ perpendiculaire à la vitesse \vec{V} et constamment centrée sur la particule. Cette surface décrit donc un volume σVdt dans lequel se trouvent $nV\sigma dt$ cibles. Le nombre de collisions pendant dt sera donc

$$dN = n V \sigma dt \quad (11.2)$$

De ceci, nous tirons plusieurs conclusions :

1. Dans un gaz de densité n , une particule a une probabilité de collision par unité de temps égale à $nV\sigma$. Cette quantité, homogène à l’inverse d’un temps, peut s’écrire sous la forme

$$\frac{1}{\tau} = nV\sigma \quad (11.3)$$

2. Le temps $\tau = 1/(nV\sigma)$ est le temps moyen entre deux collisions. La distance parcourue pendant ce temps est appelée **libre parcours moyen** et est notée λ . Ce libre parcours moyen s’écrit donc :

$$\lambda = \tau V = \frac{1}{n\sigma} \quad (11.4)$$

Repassons brièvement en revue les approximations faites jusque là :

- Approximation de **sphères dures**. En toute rigueur, les molécules ne sont pas exactement des sphères et il faudrait tenir compte de leur forme et de leur orientation.
- Directions des vitesses des molécules *A* **aléatoires**.
- Cibles **immobiles**. En réalité, ces cibles ne sont pas immobiles et toutes les molécules n'ont pas la même vitesse. Il faut donc en tenir compte dans le calcul, sachant que la vitesse \vec{V} précédemment introduite est en fait la vitesse relative entre la molécule *A* et la cible *B*. Entre deux molécules de vitesses \vec{v}_1 et \vec{v}_2 , la vitesse relative est $\vec{V} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$. Si bien que :

$$V^2 = (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \quad (11.5)$$

En moyenne, le produit scalaire est nul à cause de l'isotropie de la distribution des vitesses, et donc $V^2 = v_1^2 + v_2^2$. La valeur moyenne de la vitesse relative est donc $V = \sqrt{2}v$ où v est la vitesse moyenne. On a donc

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{2}nv\sigma \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (11.6)$$

On voit donc que cela introduit une légère correction à la valeur du libre parcours moyen.

Ces prédictions peuvent être justifiées plus rigoureusement dans le cadre de l'équation de transport de Boltzmann. On remarque par ailleurs que le libre parcours moyen ne dépend pas de la vitesse mais décrit les propriétés géométriques du milieu gazeux en tant qu'il est constitué d'un ensemble d'obstacles de diamètre d . Ainsi, dans un liquide, le libre parcours moyen sera de l'ordre du diamètre d'une molécule.

Qu'en est-il dans l'air ? L'ordre de grandeur du diamètre d'une molécule d'azote est environ 2.10^{-10} mètre. La vitesse moyenne d'une molécule y est de l'ordre de 5.10^2 m.s $^{-1}$. Dans l'air à pression atmosphérique où n est de l'ordre de 10^{25} m $^{-3}$, le libre parcours moyen est d'environ 3.10^{-7} m (0,3 micron) et le temps entre collisions est de l'ordre de 6.10^{-10} s.

11.1.2 Statistique temporelle des collisions

Nous allons maintenant tenter d'élaborer une approche probabiliste du mouvement des molécules. Bien qu'il y ait certaines analogies avec l'approche probabiliste des systèmes vue au chapitre 2, il faut souligner que nous ne nous plaçons pas là au même niveau de description. Au chapitre 2, les inconnues étaient les probabilités du système *complet* de se trouver dans un micro-état donné alors qu'ici, nous allons évaluer la probabilité d'*une seule* molécule de subir une collision.

Dans la description de la diffusion des molécules d'un gaz, nous avons vu apparaître de façon naturelle une probabilité de collision par unité de temps écrite sous la forme $1/\tau = \sqrt{2}nv\sigma$. La probabilité de diffusion de la particule pendant dt vaut dt/τ . Appelons $p(t)$ la probabilité qu'une molécule ne subisse aucune collision entre l'instant $t = 0$ et l'instant t : cette quantité porte le nom de *probabilité de survie à l'instant t* . La probabilité de survie jusqu'à $t + dt$ sans collision, $p(t + dt)$, exige d'une part que la molécule n'ait pas subi de collision jusqu'à t , d'autre part qu'elle n'en ait pas subi entre t et $t + dt$. Si l'on considère ces deux événements comme *indépendants*, ce qui est une hypothèse forte analogue à celle rencontrée pour l'évolution des systèmes au chapitre 2, on peut évaluer $p(t + dt)$:

$$p(t + dt) = p(t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \quad (11.7)$$

L'hypothèse d'indépendance des processus aléatoires entre les intervalles $[0, t]$ et $[t, t + dt]$ peut sembler anodine mais elle traduit une propriété profonde : le processus est une **chaîne de Markov**. À l'instar de l'approche probabiliste pour l'équation maîtresse, c'est dans cette hypothèse que réside à l'échelle microscopique l'irréversibilité de la diffusion qui émergera plus tard dans les équations continues d'évolution à l'échelle macroscopique.

On tire donc de l'équation précédente : $dp = -p.dt/\tau$ et donc $p(t) = \exp(-t/\tau)$ car la probabilité de survie sans collision est égale à 1 au temps $t = 0$. Appelons maintenant $P(t) dt$ la probabilité infinitésimale pour qu'une molécule n'ait subi aucune collision entre 0 et t , et qu'elle en subisse une pendant la durée dt comprise entre t et $t + dt$. C'est donc la probabilité que le *temps de vol* de la particule soit compris entre t et $t + dt$. On a alors :

$$P(t) dt = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \frac{dt}{\tau} \quad (11.8)$$

La densité de probabilité $P(t)$, qui suit une distribution exponentielle, permet alors de calculer le temps moyen $\langle t \rangle$ entre deux collisions :

$$\langle t \rangle = \int_0^{+\infty} t P(t) dt = \tau \quad (11.9)$$

Ceci justifie le fait d'avoir considéré plus haut τ comme le *temps moyen* entre deux collisions. Remarquons que la moyenne du carré du temps entre collisions est donnée par

$$\langle t^2 \rangle = \int t^2 P(t) dt = 2\tau^2 \quad (11.10)$$

et que la variance vaut :

$$\langle (t - \tau)^2 \rangle = \langle t^2 \rangle - 2 \langle t \rangle \tau + \tau^2 = \tau^2 \quad (11.11)$$

L'écart-type de la distribution des temps de vol est donc égal à la moyenne.

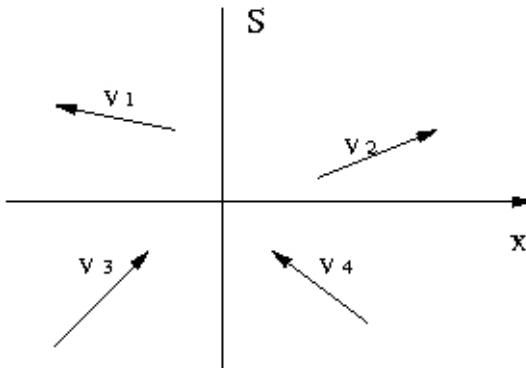


FIGURE 11.3 – Modèle de Drude de la diffusion. Les molécules de vitesses telles que leur vitesse v_x traversent la surface S à l'instant t interviennent positivement dans le courant de diffusion J_x . On leur soustrait la contribution des molécules de vitesse $-v_x$.

11.1.3 Le modèle de Drude

Nous allons maintenant utiliser la loi de probabilité établie dans la section précédente pour établir un modèle mésoscopique continu de la diffusion. On ne verra donc plus les particules réellement individuellement mais au travers de densités continues dans l'espace. Considérons donc un gaz classique de concentration n_0 dans lequel se trouve une population d'autres molécules, en nombre beaucoup plus restreint, et dont la concentration n_1 n'est pas uniforme. Par souci de simplicité, nous allons supposer pour l'instant que le gradient de concentration de ces secondes molécules est porté uniquement le long de l'axe Ox , et nous allons chercher à évaluer à l'instant t le flux de particules qui traverse une surface unité perpendiculaire à Ox . Ce flux est constitué de toutes les particules qui traversent la surface par la gauche, en se déplaçant à vitesse uniforme depuis leur dernière collision, quantité à laquelle il faut soustraire le flux analogue de particules venant de droite (figure 11.3).

On écrit alors simplement que, pour qu'une particule traverse la surface à l'instant t avec la vitesse v_x , il faut qu'elle n'ait subi aucune collision depuis la dernière collision à l'instant t' (en utilisant la distribution exponentielle). A cet instant, la particule se trouvait à une abscisse égale à $x - v_x(t - t')$. Le nombre de telles particules est $n_1[x - v_x(t - t')]$. Le courant de particules étant proportionnel à la vitesse des particules, le courant total peut s'écrire

$$J_x = \int_{-\infty}^t n_1 [x - v_x(t - t')] v_x \exp\left[-\frac{t - t'}{\tau}\right] \frac{dt'}{\tau} - \int_{-\infty}^t n_1 [x + v_x(t - t')] v_x \exp\left[-\frac{t - t'}{\tau}\right] \frac{dt'}{\tau}$$

En effectuant un développement limité au premier ordre, qui ne sera correct que si le gradient de n_1 reste approximativement constant sur un libre parcours, on obtient :

$$J_x = \int_{-\infty}^t -2 \frac{dn}{dx} v_x^2 \cdot (t-t') \exp\left[-\frac{t-t'}{\tau}\right] \frac{dt'}{\tau} \quad (11.12)$$

Par conséquent, le courant macroscopique de particules peut s'écrire sous la forme :

$$J_x = -D \frac{dn}{dx} \quad \text{avec} \quad D = 2v_x^2 \tau \quad (11.13)$$

On voit donc apparaître une caractéristique essentielle du courant de diffusion : il est **proportionnel au gradient de la concentration de particules et de signe opposé**. Cependant, ce calcul a été effectué pour une valeur de v_x fixée. Il faut maintenant, pour obtenir l'expression générale du coefficient de diffusion, intégrer sur l'ensemble des vitesses possibles. Étant donné que seules les valeurs positives de v_x contribuent, l'intégrale de v_x^2 qui entre dans le calcul de D n'est donc que la moitié de l'intégrale de v_x^2 sur tout le gaz. Par ailleurs, le milieu étant isotrope, on a :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle_{gaz}$$

Enfin, si l'on confond $\langle |v| \rangle^2$ et $\langle v^2 \rangle$, ce qui est vrai pour les distributions de vitesse couramment rencontrées dans les gaz, on obtient :

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle^2 \tau = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \quad (11.14)$$

Cette expression simple permet donc de relier le coefficient de transport macroscopique à des grandeurs microscopiques. Examinons comment il dépend des grandeurs thermodynamiques classiques. Le coefficient de diffusion D varie avec la température par l'intermédiaire de la vitesse moyenne $\langle v \rangle$. Or dans un gaz à température T , $\frac{1}{2}m\langle v \rangle^2$ est de l'ordre de $k_B T$, donc $\langle v \rangle$ varie comme $T^{1/2}$. Par ailleurs, λ varie comme $1/n_0$. Or, dans un gaz parfait, la pression s'écrit $P = n_0 k_B T$. Par conséquent, λ varie comme $k_B T/P$. Au total, D varie donc comme $T^{3/2}/P$.

11.1.4 La marche aléatoire sur un réseau

Nous allons maintenant montrer que l'expression du coefficient de diffusion, qui a été obtenue de manière statistique en moyennant à un instant donné sur un ensemble de molécules possédant des vitesses aléatoires, peut se retrouver en effectuant une moyenne temporelle sur *une seule* molécule qui parcourt une trajectoire aléatoire. On retrouve là une propriété essentielle en physique statistique : l'**ergodicité** du processus physique qui permet de relier moyenne sur un ensemble statistique et moyenne dans le temps.

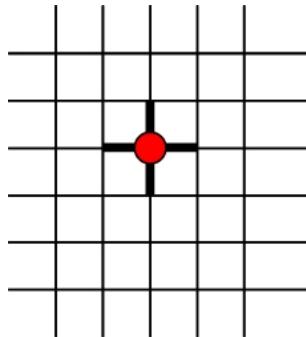


FIGURE 11.4 – Marche aléatoire d'un seul atome sur un réseau de taille de maille a . L'atome se trouve sur un nœud du réseau et peut se déplacer vers l'un quelconque des noeuds voisins, aléatoirement. Un saut élémentaire est effectué tous les temps τ .

Considérons donc les parcours successifs d'une particule animée d'un mouvement aléatoire sur un réseau (figure 11.4). Notre but ici est de montrer que la distribution probabiliste de particules au bout du temps t obéit à une loi gaussienne que nous retrouverons comme solution de l'équation de diffusion. Nous dirons par définition que le mouvement d'une particule est purement aléatoire lorsque les deux hypothèses suivantes sont vérifiées :

1. Le mouvement de chaque particule est indépendant du mouvement de toutes les autres particules,
2. Les sauts successifs d'une même particule sont indépendants les uns des autres.

Dans toute théorie du mouvement aléatoire, on doit se fonder sur des valeurs moyennes. Celles-ci peuvent être calculées de deux façons : soit en les effectuant sur un très grand nombre de particules, soit en les évaluant pour un très grand nombre de sauts d'une particule quelconque. Nous ne discuterons pas ici l'équivalence de ces deux définitions, mais nous utiliserons la moyenne sur une particule réalisant un très grand nombre de sauts. Chaque saut $i = (1, 2, 3, \dots, N)$ correspond à un déplacement $\delta \vec{x}_i$ sur un réseau régulier de pas a . Au bout de N sauts, la longueur du déplacement moyen est :

$$\langle L \rangle = \left\langle \left\| \sum_{i=1}^N \delta \vec{x}_i \right\| \right\rangle = 0 \quad (11.15)$$

Le parcours vectoriel moyen au bout de N sauts est nul car il n'y a pas de direction privilégiée dans la marche aléatoire. En revanche, la distance

quadratique moyenne parcourue est :

$$\langle L^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \delta \vec{x}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \delta x_i^2 \rangle + 2 \sum_{i < j} \langle \delta \vec{x}_i \cdot \delta \vec{x}_j \rangle = N a^2 \quad (11.16)$$

car d'une part les sauts sont *indépendants* et donc, en moyenne, les termes croisés sont nuls et d'autre part, tous les $\langle \delta x_i^2 \rangle$ sont égaux à a^2 . On réintroduit le temps en disant que les N sauts s'effectuent en une durée totale $t = N\tau$ si bien que :

$$\langle L(t)^2 \rangle = \frac{a^2}{\tau} t \quad (11.17)$$

On voit donc que l'écart-type par rapport à la position initiale varie comme la racine carrée du temps. On retrouvera ce comportement par la suite dans l'étude de la diffusion continue. On écrit la constante de proportionnalité sous la forme

$$\langle L(t)^2 \rangle = 2d D t \quad \text{avec} \quad D = \frac{a^2}{2d\tau} \quad (11.18)$$

où d est la dimension de l'espace (dans le dessin, $d = 2$) et D le coefficient caractérisant la diffusion dont on verra plus tard qu'il correspond au coefficient de diffusion déjà rencontré précédemment dans le modèle de Drude. **Cet accroissement linéaire avec le temps du déplacement quadratique moyen est une signature du processus de diffusion.**

11.1.4.1 Distribution pour un grand nombre de pas

Pour trouver la forme que prend la distribution dans la limite d'un grand nombre de pas, on applique le **théorème de la limite centrale**. D'après ce dernier, la somme S_N de N variables identiques indépendantes qui obéissent chacune à une loi de probabilité de moyenne m et d'écart-type σ , converge vers une loi de probabilité gaussienne (on prend le cas à une dimension) :

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} P(S_N = x) \approx \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi N}} \exp \left[-\frac{(x - Nm)^2}{2N\sigma^2} \right] \quad (11.19)$$

Sachant que la variable temps t est égale à $N\tau$ et que m et σ sont respectivement égaux à 0 et à a , on peut réécrire la densité de probabilité de la distance parcourue x sous la forme :

$$P(x) = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{\tau}{2\pi t}} \exp \left[-\frac{\tau x^2}{2a^2 t} \right] \quad (11.20)$$

On introduit alors la variable $D = a^2/2\tau$, ce qui donne finalement :

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{x^2}{4Dt} \right] \quad (11.21)$$

Le cas général en dimension quelconque s'obtient en multipliant les densités de probabilité suivant chaque axe (qui sont indépendantes). La densité de probabilité d'être dans un volume dV à une distance r de l'origine après un temps t dans un espace à d dimensions est donc :

$$P(r) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] \quad (11.22)$$

On retrouvera cette loi gaussienne plus loin dans les modèles continus de la diffusion, permettant ainsi de faire la liaison entre les approches microscopiques et macroscopiques de la diffusion.

11.1.4.2 Probabilités de retour

L'équivalence entre le traitement probabiliste et les solutions de l'équation de diffusion permet de trouver le comportement de la *probabilité de retour à l'origine* pour une particule qui la quitte à l'instant $t = 0$. Cette probabilité sera donnée par $P(r = 0, t)$. Par conséquent :

- $P_{\text{return}}(t)$ varie comme $t^{-1/2}$ à une dimension.
- $P_{\text{return}}(t)$ varie comme t^{-1} à deux dimensions.
- $P_{\text{return}}(t)$ varie comme $t^{-3/2}$ à trois dimensions.

L'intégrale sur le temps de ces fonctions diverge à une et deux dimensions, ce qui veut dire que la probabilité de retour au bout d'un temps infini est 1. A trois dimensions en revanche, la probabilité de retour est finie. Elle est de l'ordre de 0,3 sur un réseau cubique.

Ces résultats sont obtenus dans un espace infini. Si l'on cherchait la probabilité de retour dans un système fermé, on pourrait se servir du développement en fonctions propres du Laplacien décrit ultérieurement dans la partie consacrée aux solutions dépendantes du temps dans un domaine borné.

11.2 Le modèle macroscopique continu de la diffusion

Nous allons maintenant étudier les conséquences macroscopiques de la forme du courant de diffusion établi dans les sections précédentes. Considérons un ensemble de particules A identiques (par exemple les molécules d'un gaz) en concentration totale n_0 . On suppose de plus que ce gaz contient d'autres particules B qui se différencient des premières, par exemple parce qu'elles sont radioactives. Au lieu de n_1 , nous allons à partir de maintenant utiliser la notation $C(x, y, z, t)$ pour désigner la concentration de ces particules (notation plus classique). Dans une situation d'équilibre, ces particules B sont uniformément distribuées dans le volume permis, si bien que

les concentrations n_0 et C sont indépendantes de la position. En situation hors d'équilibre en revanche, la distribution de C n'est plus uniforme et C dépend de la position : $C = C(\vec{x})$ (n_0 restant quant à elle constante). Un mouvement des particules B va alors alors s'instaurer tendant à accroître l'entropie, c'est-à-dire tendant à rendre la concentration C uniforme, et ceci bien qu'il n'y ait pas de mouvement net de matière.

Appelons \vec{J} le courant de particules. Si $C(\vec{x})$ n'est pas constant, on s'attend en première approximation à ce que la densité de courant, définie comme le nombre de particules passant par unité de surface et par unité de temps, soit proportionnelle au gradient de la concentration (on va se restreindre pour commencer à un cas unidimensionnel où la seule variation est le long de l'axe x) :

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \quad (11.23)$$

Pour un coefficient D positif, si le gradient dC/dx est positif, le flux est négatif et tend bien à égaliser les concentrations. On observe que cette équation, qui porte le nom de **première loi de Fick**, décrit correctement la diffusion dans un grand nombre de cas. Si l'on couple cette équation avec une équation de conservation du nombre de particules :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J} = 0 \quad (11.24)$$

qui exprime que le nombre de particules dans un petit volume dv ne peut varier que par apport ou fuite à travers sa surface, alors on obtient

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11.25)$$

Cette équation porte le nom d'**équation de diffusion**. Elle décrit le comportement spatiotemporel de la concentration C quand elle s'écarte de l'uniformité. On voit immédiatement sur cette équation que si le nombre total de particules reste constant, le phénomène de diffusion fait passer des particules des régions riches, où $\partial^2 C / \partial x^2$ est négatif, vers les régions pauvres où $\partial^2 C / \partial x^2$ est positif. On note aussi que la seule solution stationnaire serait obtenue pour $C = \text{constante}$ ou $\partial C / \partial x = \text{constante}$. Lorsque le gradient de concentration ne suit pas de direction privilégiée, le flux est décrit par un vecteur \vec{J} et la réponse, dans un milieu isotrope, est donnée par

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C \quad (11.26)$$

Si l'on couple cette équation à l'équation de conservation (11.24), on obtient l'équation (tridimensionnelle) de la diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (11.27)$$

De la même façon, si l'on considère un système dans lequel la température n'est pas uniforme, la chaleur va se propager spontanément depuis les régions les plus chaudes vers les régions les plus froides. Il apparaîtra donc un flux de chaleur macroscopique par unité de surface :

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla}T \quad (11.28)$$

La quantité κ porte le nom de coefficient de conduction ou **conductibilité thermique**. Cette loi est observée dans pratiquement tous les milieux isotropes. En notant C_V la capacité calorifique, on peut écrire que la chaleur contenue dans un petit volume $d\tau$ est égale à $C_V T d\tau$. Par conservation de l'énergie, ce contenu de chaleur ne peut varier que par le bilan du flux de chaleur entrant (ou sortant) :

$$\frac{\partial(C_V T)}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}_Q \quad (11.29)$$

Comme précédemment dans le cas de la diffusion de particules, on obtient une équation, dite « de la chaleur » ou *équation de Fourier* :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{C_V} \Delta T \quad (11.30)$$

On remarquera qu'une répartition de concentration ou de température ne peut être constante dans le temps que dans deux cas :

1. C ou T sont uniformes dans l'espace.
2. ΔC ou ΔT sont nuls, c'est à dire si les concentrations (ou températures) obéissent à l'équation de Laplace $\Delta C = 0$. Ceci correspond à des états stationnaires de diffusion.

Ces équations décrivent un comportement macroscopique qui est très général. Si l'étude détaillée des mécanismes de conduction de la chaleur remontent à plus de deux siècles, les problèmes liés à la diffusion n'en demeurent pas moins très actuels et font l'objet de recherches très poussées, des mathématiques pures jusqu'aux mesures expérimentales dans divers domaines. Parmi ceux-là, on peut citer :

1. la diffusion en métallurgie, traitement des aciers, soudure,
2. la diffusion dans les mécanismes biologiques, diffusion des protéines dans les cellules, diffusion de l'oxygène dans les poumons,
3. la diffusion dans les problèmes électrochimiques (batteries des portables),
4. la diffusion dans la physique des semi-conducteurs (fonctionnement des diodes et des transistors),
5. dans les problèmes de dissémination spontanée des produits dangereux en écologie...

Il est donc important de connaître le comportement des solutions de ces équations dans quelques cas représentatifs. Nous examinerons successivement les solutions dépendant du temps et les solutions stationnaires qui ont toutes deux leurs importances respectives pour des problèmes spécifiques.

11.2.1 Résolution de l'équation de diffusion à une dimension pour une source ponctuelle

On va tout d'abord s'intéresser à la résolution de l'équation de diffusion à une dimension, à partir d'une source ponctuelle à l'instant $t = 0$. L'équation s'écrit donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11.31)$$

On a vu, dans la diffusion microscopique, que la distance parcourue augmentait comme la racine carrée du temps écoulé. D'où l'idée de chercher une solution sous la forme :

$$C(x, t) = F\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) \quad (11.32)$$

Les deux membres de l'équation de diffusion deviennent alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{x}{2t^{\frac{3}{2}}} F' \left(\frac{x}{\sqrt{t}} \right) \quad \text{et} \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{t} F'' \left(\frac{x}{\sqrt{t}} \right) \quad (11.33)$$

Si l'on prend comme nouvelles inconnues la variable réduite $u = x/\sqrt{t}$ ainsi que f , la dérivée de F , alors l'équation de diffusion devient :

$$f' = -\frac{u}{2D} f \quad (11.34)$$

qui se résout immédiatement en : $f = K \exp\left[-\frac{u^2}{4D}\right]$

Une solution de l'équation est donc :

$$C(x, t) = K \int_{-\infty}^{\frac{x}{\sqrt{t}}} \exp\left(-\frac{u^2}{4D}\right) du \quad (11.35)$$

La constante K est prise de façon à ce que $C(x, t)$ tende vers 1 lorsque x tend vers $+\infty$. En rappelant que $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}$, on obtient la valeur de K :

$$K = \frac{1}{\sqrt{4\pi D}} \quad (11.36)$$

Pour obtenir la solution recherchée initialement, il suffit de dériver cette solution obtenue par rapport à x (on remarque sans difficulté que toute

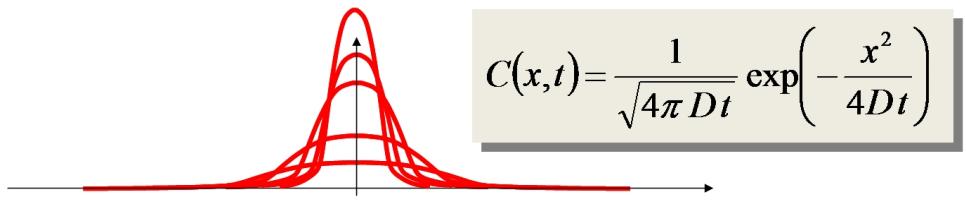


FIGURE 11.5 – Evolution de la concentration au cours du temps obéissant à l'équation de diffusion. La condition initiale est un « Dirac » en $x = 0$, soit une masse unité concentrée en un seul point.

dérivée par rapport à x d'une solution de l'équation de diffusion est encore solution). On obtient en définitive :

$$C(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (11.37)$$

Cette solution (figure 11.5) est une gaussienne dont l'écart-type est égal à $\sqrt{2Dt}$. Cette dernière quantité est une longueur aussi appelée la *longueur de diffusion au temps t*. La distribution de concentration est donc intégralement concentrée autour de $x = 0$ en $t = 0$ puis s'étale progressivement au cours du temps. De par la construction de la solution, il est immédiat de voir que son intégrale suivant x est constante et égale à 1 : c'est la traduction de la conservation de la matière implicite dans l'équation. On a donc bien là la solution de l'équation de diffusion pour une quantité de matière unitaire se trouvant en $x = 0$ à $t = 0$.

11.2.2 Solution générale unidimensionnelle

On suppose maintenant que l'on connaît la distribution de concentration $C_0(x)$ en $t = 0$. On peut alors considérer que c'est une somme de sources ponctuelles de masses infinitésimales $C_0(y) dy$ réparties entre $-\infty$ et $+\infty$. L'équation de diffusion étant linéaire, la solution générale est donc la somme des solutions pour chacune de ces sources ponctuelles :

$$C(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right] C_0(y) dy \quad (11.38)$$

La solution générale est donc obtenue comme le **produit de convolution** de la solution particulière pour une source ponctuelle par la distribution initiale :

$$C = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] * C_0 \quad (11.39)$$

Cette technique de résolution de l'équation aux dérivées partielles *linéaire* régissant l'évolution de la concentration $C(x,t)$ est en fait très générale. La

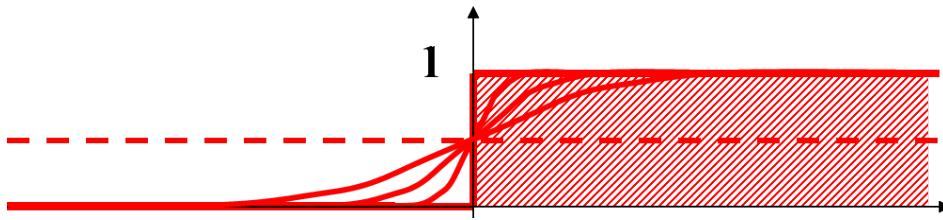


FIGURE 11.6 – Évolution temporelle à partir d'une distribution initiale semi-infinie à $t = 0$. La concentration s'uniformise progressivement et tend vers $1/2$ en tout point aux temps infinis.

fonction solution de l'équation de diffusion pour une source ponctuelle porte le nom de *fonction de Green* de l'équation. On montre alors que la solution, pour toute condition initiale donnée, s'obtient en effectuant le produit de convolution de la fonction de Green avec la distribution de concentration initiale.

11.2.3 Quelques exemples de solutions de l'équation de diffusion

Si le coefficient de diffusion est constant, on peut obtenir assez facilement un certain nombre de solutions dans des cas typiques. Nous présentons maintenant quelques résultats dont la portée est générale car ils permettent de décrire et de comprendre qualitativement le comportement spatiotemporel de la diffusion macroscopique dans des cas plus vastes.

Diffusion à partir d'une source plane infiniment mince

Ce cas correspond exactement au problème de diffusion à partir d'une source ponctuelle à une dimension. Il a donc été déjà traité et on a :

$$C(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (11.40)$$

Distribution initiale infinie

Ce cas est réalisé en pratique par la soudure de deux échantillons suivant le plan d'accolement $x = 0$. Les longueurs de ceux-ci peuvent être considérées comme infiniment grandes au moins pour les temps pour lesquels la diffusion n'aura pas atteint les extrémités. Cette dernière condition signifie qu'après le traitement de diffusion, une partie de l'échantillon reste non affectée par la diffusion. Les conditions initiales sont : à $t = 0$, la concentration est uniforme et égale à C_0 pour $x > 0$ et nulle pour $x < 0$ (voir figure 11.6). D'après la solution générale de l'équation de diffusion à une dimension, on sait donc

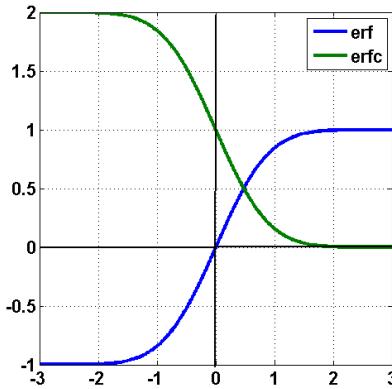


FIGURE 11.7 – Fonction *erreur* (erf) et *erreur complémentaire* (erfc) de la gaussienne.

que la concentration en un point x au temps t sera :

$$\begin{aligned} C(x, t) &= \int_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right) C_0 dy \\ &= \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) dy \end{aligned} \quad (11.41)$$

Sachant que les fonctions $\text{erf}(x)$ et $\text{erfc}(x)$, appelées respectivement « fonction d'erreur » et « fonction d'erreur complémentaire », sont définies par :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp[-u^2] du \quad \text{et} \quad \text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) \quad (11.42)$$

on voit que la concentration $C(x, t)$ s'exprime également :

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{1}{2} \text{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right) \quad (11.43)$$

Cette distribution est représentée sur la figure (11.7). On remarque que la variable naturelle est toujours la distance réduite $u = x/\sqrt{4Dt}$. Pour $x = 0$ la concentration reste constante et égale à $C_0/2$. Il y a un flux de la droite vers la gauche qui peut donc être calculé en évaluant le flux au point $x = 0$. Celui-ci vaut exactement :

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{C_0}{2} \times \frac{1}{\sqrt{4Dt}} \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} = -D \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (11.44)$$

Le flux est infini à $t = 0$ ce qui correspond à la dérivée de la fonction *escalier*. La quantité totale qui a transité de la droite vers la gauche est

$$M(t) = \int_0^t \frac{DC_0}{\sqrt{4\pi Dt}} = C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (11.45)$$

Cette quantité varie donc comme la racine du temps.

Milieu semi-infini de concentration superficielle constante

Les conditions initiales et aux limites s'écrivent : à $t = 0$, $C = 0$ pour $x > 0$ et $C = C_1 = \text{constante}$. On remarque que la solution précédente est telle que la concentration au point $x = 0$ est constante et égale à $C_0/2$. La solution ici est analogue, à la symétrie droite-gauche et au facteur 2 près. Elle s'écrit : $C(x, t) = C_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4\pi Dt}} \right)$ et le flux est

$$M(t) = \int_0^t \frac{D C_1}{\sqrt{\pi Dt}} = 2 C_1 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (11.46)$$

Ce type de solution s'applique par exemple en métallurgie. Deux cas intéressants peuvent être envisagés :

1. C_S est donnée et l'échantillon est « vide » au départ. C'est le cas de la carburation d'une pièce de fer. Le flux entrant à la surface, c'est-à-dire la quantité de matière (carbone ici) entrante, est donné par l'expression ci-dessus.
2. Dans le cas où on partirait d'une concentration C_{vol} uniforme dans le volume et que l'on maintiendrait une concentration nulle en surface, par exemple plaçant la pièce sous vide, le flux serait négatif, (sortant) et égal à

$$M(t) = -2 C_{vol} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (11.47)$$

Ce cas correspond par exemple à la décarburation d'une pièce d'acier ou à la *dézincification* d'un laiton sous vide ou encore au dégazage de matériaux sous vide.

Remarque : Dans tous les cas considérés on trouve que la distance L atteinte par la diffusion au temps t est de l'ordre de \sqrt{Dt} . Il y correspond une « vitesse » de diffusion L/t de l'ordre de $\sqrt{D/t}$ qui devient très faible aux temps longs.

Milieu semi-infini de concentration superficielle oscillante

On cherche une solution de la forme $C(x, t) = C(x) \exp(j\omega t)$ avec une concentration à la surface $C(0, t) = C(0) \exp(j\omega t)$. En substituant cette

solution dans l'équation de diffusion, il vient

$$j\omega C(x) = D \frac{d^2C(x)}{dx^2} \quad (11.48)$$

Le milieu étant semi-infini, on va chercher une solution décroissante en x . Celle-ci est $C(x) = C(0) \exp(-x/\Lambda_D)$ avec $\Lambda_D = \sqrt{D/j\omega}$ et donc :

$$C(x, t) = C(0) \exp(-x/\Lambda_D) \exp(j\omega t) \quad (11.49)$$

La quantité Λ_D porte le nom de « longueur de diffusion à la fréquence ω ». Comme la pulsation est égale à $2\pi/T$ (T étant la période de l'oscillation sinusoïdale), on voit que cette longueur (ou plutôt son module car cette quantité est complexe) vaut $|\Lambda_D| = \sqrt{2\pi D/T}$. Elle est bien de l'ordre de la longueur de diffusion pendant la période T . Il existe donc un courant de diffusion alternatif de la forme

$$\begin{aligned} J_{x=0}(t) &= -D \frac{dC(x)}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{D C(0)}{\Lambda_D} \exp(j\omega t) \\ &= \sqrt{j\omega D} C(0) \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (11.50)$$

Ce courant de diffusion alternatif est déphasé de $\pi/4$ par rapport à l'excitation superficielle. Cet effet est couramment mesuré et utilisé en électrochimie. Par ailleurs, la partie imaginaire de Λ_D a pour conséquence de déphasier la concentration en profondeur par rapport à la surface. Il existe ainsi une profondeur telle que la concentration passe par un maximum temporel alors même qu'elle passe par sa valeur minimale à la surface.

11.2.4 Diffusion en dimension quelconque

Diffusion en milieu infini homogène

Il s'agit de trouver les solutions de l'équation de diffusion à deux ou trois dimensions à partir d'une masse M concentrée en $r = 0$ à $t = 0$. A deux dimensions la solution est

$$C(r, t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (11.51)$$

et à trois dimensions

$$C(r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (11.52)$$

De façon générale, on peut voir que la solution en dimension quelconque d s'écrit :

$$C(r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (11.53)$$

Ceci est donc la fonction de Green de l'équation de diffusion dans R^d .

Solution générale pour une condition initiale stationnaire quelconque

De manière identique à une dimension, on peut décomposer une distribution de concentration en $t = 0$ en somme infinie de sources ponctuelles. Comme à une dimension, et en raison de la linéarité de l'équation de diffusion, la solution générale est la somme des solutions pour chacune de ces sources ponctuelles :

$$C(x, t) = \iiint \frac{1}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{\|\vec{x} - \vec{y}\|^2}{4Dt}\right) C_0(\vec{y}) d^3y \quad (11.54)$$

11.2.5 Cas des domaines bornés : les modes de diffusion

Dans le cas où le domaine de diffusion n'est pas l'espace tout entier, une méthode générale pour résoudre l'équation de diffusion consiste à chercher des solutions de la forme $C(x, y, z, t) = X(x, y, z) T(t)$. En reportant cette formule dans l'équation de diffusion, on obtient :

$$X(x, y, z) \frac{dT}{dt} = D T(t) \Delta X \quad (11.55)$$

ou encore :

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \Delta X \quad (11.56)$$

Le membre de gauche ne dépend que de la variable temps alors que celui de droite ne dépend que de la variable spatiale. Cette égalité ne peut être vérifiée que si les deux termes sont constants. Cette constante est homogène à l'inverse d'un temps. Comme l'on s'intéresse à des solutions qui s'amortissent en fonction du temps, on appellera cette constante $-1/\tau$. L'équation de diffusion se transforme alors en ce système de deux équations :

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\tau} \quad \text{d'une part et} \quad \Delta X = -\frac{1}{D\tau} X \quad \text{d'autre part} \quad (11.57)$$

La solution de la première équation est $T = T_0 \exp(-t/\tau)$. La seconde équation est une équation dite aux valeurs propres qui n'a de solutions que pour des valeurs discrètes de τ : $(\tau_n)_{(n \geq 1)}$. Pour une valeur particulière de τ_n , il existera une (ou plusieurs) solutions $X_n(x, y, z)$ satisfaisant l'équation :

$$\Delta X_n = -\frac{1}{D\tau_n} X_n \quad \text{et les conditions aux bords} \quad (11.58)$$

Les solutions $C_n(x, y, z, t) = X_n(x, y, z) \exp(-t/\tau_n)$ sont appelées les **modes de diffusion** du domaine. Par ailleurs, on peut montrer que l'ensemble des fonctions propres (X_n) du Laplacien forme une base complète orthogonale.

Comme l'équation de diffusion est linéaire, la solution la plus générale est une combinaison linéaire de ces solutions particulières :

$$C(x, y, z, t) = \sum_{n=1}^{+\infty} a_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) X_n(x, y, z) \quad (11.59)$$

Notons que, à $t = 0$:

$$C(x, y, z, 0) = \sum_{n=1}^{+\infty} a_n X_n(x, y, z) \quad (11.60)$$

Les coefficients a_n peuvent donc être obtenus par projection de $C(x, y, z, t = 0)$ sur les fonctions $X_n(x, y, z)$:

$$a_n = \iiint C(x, y, z, 0) X_n(x, y, z) dx dy dz \quad (11.61)$$

11.2.6 Quelques solutions stationnaires de l'équation de diffusion

Ce sont des solutions de l'équation de Laplace $\Delta C = 0$ adaptées aux conditions aux limites particulières.

Cas d'une membrane parallèle d'épaisseur d

La membrane est entourée à gauche (pour $x = 0$) par une concentration C_g et à droite (pour $x = d$) par une concentration C_d avec $C_g > C_d$. La solution est linéaire :

$$C(x) - C_g = (C_d - C_g) \frac{x}{d}, \quad (11.62)$$

et le flux $-D \frac{dC}{dx} = (C_g - C_d) \frac{D}{d}$ est positif.

L'ensemble se comporte comme un objet de perméabilité Y égale à D/d . Le flux est proportionnel à la différence des concentrations. Dans cette situation, il existe un flux constant dans le temps et, au bout du temps t , la quantité transportée au travers d'une membrane de section S est

$$M = S(C_g - C_d) \frac{D}{d} t \quad (11.63)$$

Diffusion à partir d'une sphère

Les solutions possédant la symétrie sphérique, on utilise le Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (11.64)$$

Les solutions stationnaires sont donc solutions de :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] = 0 \quad (11.65)$$

et sont donc de la forme : $C = A + \frac{B}{r}$.

Cas de la diffusion entre deux sphères concentriques

On considère le cas où les particules diffusent entre deux sphères concentriques de rayons R_1 et R_2 . Les concentrations aux rayons R_1 et R_2 sont respectivement n_1 et n_2 . La solution est de l'équation de diffusion est alors :

$$C(r) = \frac{(R_2 - r)R_1 n_1 + (R_1 - r)R_2 n_2}{r(R_2 - R_1)} \quad (11.66)$$

Si R_2 est infini avec $n_2 = 0$, on obtient $C = \frac{R_1 n_1}{r}$ et la masse totale diffusée au temps t est :

$$M(t) = -4\pi R_1^2 t D \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R_1} = 4\pi R_1 n_1 D t \quad (11.67)$$

11.2.7 Equivalence avec d'autres problèmes physiques

Dans le cas général, le problème revient donc à chercher des solutions du Laplacien qui obéissent à des conditions aux limites prescrites. Ce n'est pas le seul cas où l'on s'intéresse à ces solutions. En effet, cette équation régit un grand nombre de phénomènes dans des cadres très différents. Citons

- En électrostatique : répartition du champ électrique et des charges sur les conducteurs.
- En électrodynamique : répartition du champ électrique et des courants dans les cuves électrochimiques.
- Catalyse hétérogène en chimie : répartition des flux de diffusion et des zones de réaction dans les catalyseurs poreux.
- Physiologie : distribution du flux diffusif de l'oxygène dans les poumons.

11.3 Exercices

11.3.1 Une application étonnante : la relation de Stokes-Einstein

On considère une population de particules sphériques en suspension dans un récipient contenant un fluide au repos, à température T . On peut par exemple imaginer des grains de poussière flottant dans l'air. On supposera que ces particules sont caractérisées par un rayon identique, noté r et une masse m . Elles sont donc soumises à la force de gravité créée par le champ de pesanteur \vec{g} :

$$\vec{P} = m \vec{g}$$

On admettra par ailleurs qu'une particule de rayon r se déplaçant à une vitesse \vec{v} dans un fluide subit une force de frottement égale à :

$$\vec{F}_{fr} = - 6\pi r \eta \vec{v} ,$$

η étant la viscosité du fluide (formule de Stokes).

Pour les applications numériques, on prendra :

$$r = 0,5 \mu m , m = 6 \cdot 10^{-16} Kg , \eta = 8,5 \cdot 10^{-4} Kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} ,$$

$$\mathfrak{R} = 8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

1. En l'absence de diffusion, quelle serait la situation d'équilibre du système ? Établir, en présence de frottement, l'équation du mouvement d'une particule individuelle dont la vitesse initiale est nulle. Quelle est la valeur de la vitesse à temps très grand ? Au bout de quel temps typique cette valeur est-elle atteinte ?
2. Retrouver l'ordre de grandeur de la vitesse thermique typique des molécules dans l'air, sachant que la masse du proton est d'environ $1 \text{ GeV}/c^2$, que la masse molaire de l'air est de 29 g et qu'à température ambiante, $k_B T \approx 1/40 \text{ eV}$ (on se place dans les conditions normales de température et de pression). Sachant que le libre parcours moyen dans l'air est de $0,3 \mu m$, quel est l'ordre de grandeur typique du temps entre deux collisions ? Comparer avec le temps trouvé à la question précédente. Quelles conclusions peut-on en tirer ?
3. On change maintenant de point de vue et on considère la population de particules comme un gaz que l'on cherche à étudier de façon macroscopique. On rappelle la loi de Fick qui relie la densité de courant de diffusion à la concentration de particules : $\vec{J} = -D \vec{\nabla} C$. Écrire la densité de courant de particules comme la somme de deux contributions. En déduire, à l'équilibre, une équation sur la concentration de particules. Comment varie cette dernière en fonction de la position ?

4. Montrer que l'on peut retrouver ce comportement en étudiant la thermodynamique classique d'une colonne de gaz parfait immobile (les particules de l'exercice étant les constituants de ce gaz). Comment explique-t-on que l'on obtienne le même résultat en ne faisant plus apparaître la diffusion dans l'air ?
5. On rappelle l'expression du poids de Boltzmann : $p(E) = \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$. En vous fondant sur un raisonnement thermodynamique d'équilibre, en déduire une relation reliant les paramètres physiques du problème à la température de l'air. Cette relation porte le nom de **relation de Stokes-Einstein**.
6. Comment peut-on mesurer D macroscopiquement ? Le démontrer en calculant l'évolution de $\langle z^2 \rangle$ pour une population évoluant par diffusion depuis une situation initiale où elle est piquée en $z = 0$ à $t = 0$. Comment peut-on mesurer η ? Montrer que l'on peut déterminer, à partir de ces mesures, une estimation du nombre d'Avogadro.

Ci-dessous, deux extraits de l'article original de Jean Perrin en 1912 reproduisant les mesures expérimentales du nombre d'Avogadro à partir de l'observation du mouvement brownien de particules de taille et de masse diverses dans une solution aqueuse (z représente la viscosité).

Quelles remarques peut-on en tirer ?

100τ	Nature de l'émulsion	Rayon des grains μ	Masse $m \cdot 10^{18}$	Déplacements utilisés	$N \cdot 10^{22}$
1	I. Gomme-goutte	0,50	600	100	80
1	II. Gomme-goutte	0,312	48	900	69,5
4 à 5	III. Mêmes grains dans eau sucrée (35 p. 100) (température mal connue)	0,212	48	400	55
1	IV. Mastic	0,52	650	1.000	72,5
1,2	V. Grains énormes (mastic) suspendus dans solution d'uree ...	5,50	750.000	100	78
125	VI. Gomme-goutte dans glycérine (1/10 d'eau)	0,385	290	100	64
1	VII. Grains de gomme-goutte bien égaux	0,367	246	1.500	69
	(deux séries)			120	64

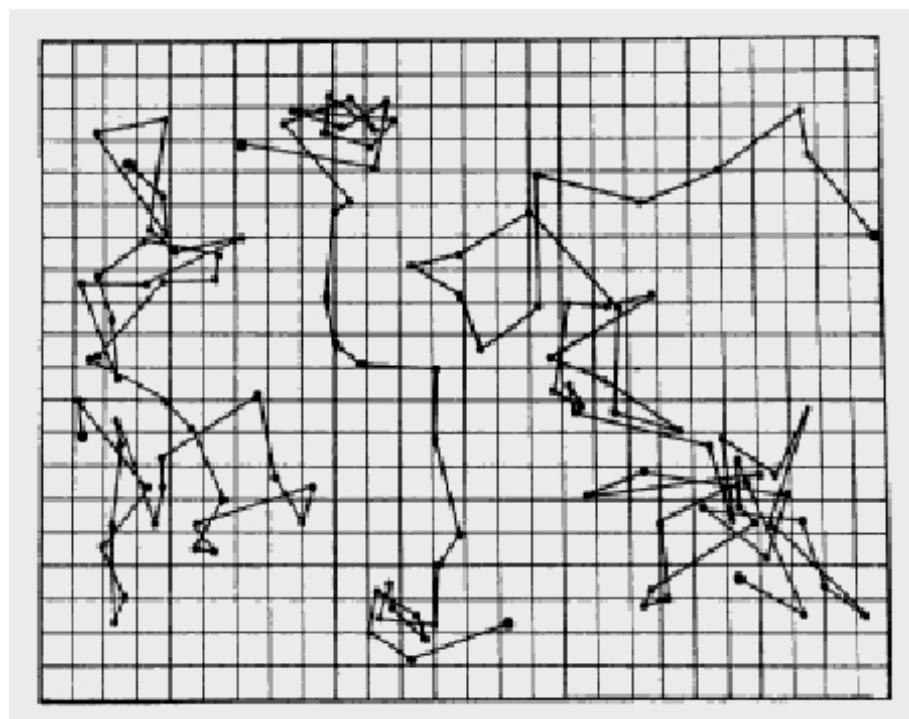


FIGURE 11.8 – Extraits de l'article original de Jean Perrin sur les mesures de mouvement brownien.

Table des matières

Avant-propos	ix
Introduction	xi
La chute du déterminisme classique	xii
Quelques ordres de grandeur	xiii
Notions sur les systèmes dynamiques	xiv
Le théorème de Liouville	xvi
La refondation probabiliste	xviii
I Le formalisme de la physique statistique à l'équilibre	1
1 La structure générale de la physique statistique	3
1.1 États individuels	4
1.1.1 La densité d'états de particules quantiques libres	4
1.2 La comptabilité des micro-états	6
1.2.1 Particules classiques	6
1.2.2 Particules quantiques	7
1.3 Les ensembles statistiques	10
1.4 Les systèmes extensifs - la limite thermodynamique	11
1.5 Ergodicité	12
1.6 La dynamique probabiliste	13
1.7 L'apport de la physique quantique	13
1.8 La structure générale de la physique statistique	15
2 L'approche probabiliste	17
2.1 Les ensembles	17
2.2 L'équation maîtresse	18
2.3 Réversibilité microscopique et irréversibilité macroscopique .	22
2.4 L'entropie	23
2.4.1 Le théorème H	25

3 Les systèmes isolés	29
3.1 L'ensemble microcanonique	29
3.1.1 Distribution statistique d'une variable interne	29
3.2 Sous-systèmes d'un système isolé	31
3.3 La température d'un système isolé	32
3.4 La thermodynamique des systèmes isolés	32
3.5 Les modèles à particules indépendantes	34
3.5.1 Particules indépendantes	34
3.5.2 L'approximation de Maxwell-Boltzmann	35
3.6 Le gaz parfait isolé	35
3.6.1 L'entropie du gaz parfait	36
3.6.2 Le paradoxe de Gibbs	39
3.7 Un système isolé simple : le cristal paramagnétique	41
3.7.1 Les températures négatives	43
3.7.2 Le refroidissement adiabatique	44
3.8 Exercices	45
3.8.1 le cristal paramagnétique	45
4 Les systèmes fermés	47
4.1 L'ensemble canonique	47
4.1.1 La notion de thermostat	48
4.1.2 L'ensemble canonique	49
4.2 L'équation maîtresse - la loi de Gibbs	49
4.2.1 Le théorème H dans l'ensemble canonique	52
4.3 La fonction de partition - entropie et énergie libre	53
4.3.1 Propriétés de la fonction de partition	55
4.4 Le gaz parfait classique - la loi des gaz parfaits	58
4.4.1 L'approximation continue	59
4.5 Le modèle d'Einstein de la capacité calorifique des solides . .	61
4.6 Exercices	65
4.6.1 Défauts de Frenkel dans un cristal	65
4.6.2 Paramètre d'ordre dans un alliage binaire	66
5 Multiplicateurs de Lagrange	67
5.1 La généralisation de l'entropie	67
5.2 Les systèmes gaussiens - équivalence entre ensembles	71
5.2.1 Le théorème de la limite centrale	71
5.2.2 L'équivalence entre ensembles	72
6 Généralisation : les systèmes ouverts	75
6.1 L'ensemble grand-canonical	75
6.2 L'ensemble isotherme-isobare T-P	76
6.3 Résumé des ensembles	79

II Systèmes statistiques classiques et quantiques	81
7 Les fluides classiques	83
7.1 La théorie générale des fluides classiques dilués	83
7.1.1 L'approximation de Maxwell-Boltzmann pour les fluides	83
7.1.2 Hypothèse de variation lente du potentiel	84
7.1.3 Hypothèse de continuité de la densité d'états	86
7.2 La factorisation de la fonction de partition	87
7.3 Les gaz parfaits	88
7.3.1 Le gaz parfait monoatomique	88
7.3.2 La distribution de Maxwell des vitesses	89
7.3.3 Le théorème d'équipartition	90
7.4 Les gaz moléculaires et réels	93
7.4.1 Les degrés de liberté internes	93
7.4.2 Le gaz parfait diatomique	94
7.4.3 Les interactions moléculaires	98
7.4.4 Le gaz de Van der Waals	100
7.5 Exercices	102
7.5.1 Étude d'un gaz parfait en rotation uniforme	102
7.5.2 Étude de la sublimation d'un solide par un modèle simple	103
8 Les systèmes quantiques	105
8.1 Les statistiques de particules quantiques	105
8.1.1 La fonction de partition	106
8.2 Les bosons	108
8.2.1 La statistique de Bose-Einstein	108
8.3 Les fermions	110
8.3.1 La statistique de Fermi-Dirac	110
8.4 Les gaz quantiques	112
8.4.1 La condensation de Bose-Einstein	112
8.4.2 Le gaz d'électrons d'un métal	114
8.4.3 Le gaz de photons	121
8.5 Exercices	129
8.5.1 Le gaz de bosons bidimensionnel	129
8.5.2 Semiconducteur à impuretés	129
8.5.3 Correction à l'approximation de Maxwell-Boltzmann .	130
9 L'équilibre matière-rayonnement	133
9.1 Les interactions « photon-atome »	133
9.1.1 Processus du premier et du second ordre	133
9.1.2 L'absorption et l'émission d'un photon par un atome .	136
9.2 Bilan microscopique de l'équilibre	136
9.2.1 Équation cinétique de l'atome à deux niveaux	136

9.2.2	Conséquences des relations entre les coefficients d'Ein-stein	138
9.2.3	L'émission stimulée dans le rayonnement thermique .	140
9.3	Bilan macroscopique de l'équilibre	141
9.3.1	Pouvoir émissif et pouvoir absorbant : la loi de Kirchoff	141
9.3.2	Le rayonnement thermique d'équilibre : le corps « noir »	143
9.3.3	La loi de Stefan	145
10	La physique statistique dans l'Univers	147
10.1	Cosmologie : le rayonnement fossile	147
10.1.1	L'expansion de l'Univers	148
10.1.2	Le rayonnement thermique cosmologique	149
10.1.3	La création d'ordre dans l'univers	152
III	Incursion dans la physique statistique hors d'équi-libre	155
11	La diffusion : le mouvement sans force	157
11.1	La nature microscopique de la diffusion	157
11.1.1	Le mouvement aléatoire des molécules dans un gaz .	158
11.1.2	Statistique temporelle des collisions	160
11.1.3	Le modèle de Drude	162
11.1.4	La marche aléatoire sur un réseau	163
11.2	Le modèle macroscopique continu de la diffusion	166
11.2.1	Résolution de l'équation de diffusion à une dimension pour une source ponctuelle	169
11.2.2	Solution générale unidimensionnelle	170
11.2.3	Quelques exemples de solutions de l'équation de diffusion	171
11.2.4	Diffusion en dimension quelconque	174
11.2.5	Cas des domaines bornés : les modes de diffusion . .	175
11.2.6	Quelques solutions stationnaires de l'équation de dif-fusion	176
11.2.7	Équivalence avec d'autres problèmes physiques	177
11.3	Exercices	178
11.3.1	Une application étonnante : la relation de Stokes-Einstein	178