

PHYSIQUE STATISTIQUE

(PS)

Jérôme CRASSOUS

1A maths 2019, ENS de Rennes

CHAPITRE 1 – ESPACE DES PHASES ET POSTULATS _____	1	CHAPITRE 4 – SYSTÈME DE PARTICULES EN INTERACTIONS, APPROXIMATION DE CHAMP MOYEN _____	16
1.1 Espace des phases	1	4.1 Comportement phénoménologique	16
1.2 Postulats de la physique statistique	2	4.2 Équation d'état de VAN DER WALLS	16
1.3 Fonction de distribution	2	4.3 Transition liquide-vapeur	18
CHAPITRE 2 – ENSEMBLE MICRO-CANONIQUE _____	6	CHAPITRE 5 – ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE _____	20
2.1 Ensemble micro-canonique	6	5.1 Ensemble grand-canonique	20
2.2 Gaz parfait classique	9	5.2 Grandeurs thermodynamiques	21
CHAPITRE 3 – ENSEMBLE CANONIQUE _____	12	CHAPITRE 6 – STATISTIQUE QUANTIQUE _____	23
3.1 Ensemble canonique	12	6.1 Fonction de partition quantique	23
3.2 Grandeurs thermodynamiques	13	6.2 Exemple : molécule diatomique	24
3.3 L'exemple du gaz parfait	15	6.3 Indiscernabilité	25
		6.4 Corps noir, gaz de photon	27

Chapitre 1

ESPACE DES PHASES ET POSTULATS

1.1 Espace des phases	1	1.2.2 Hypothèse ergodique	2
1.1.1 Définition	1	1.2.3 Moyennes d'ensemble et temporelles	2
1.1.2 Espace de GIBBS	1	1.3 Fonction de distribution	2
1.1.3 Micro-état classique	1	1.3.1 Définition	2
1.2 Postulats de la physique statistique	2	1.3.2 Distribution la plus probable	2
1.2.1 Équiprobabilité	2	1.3.3 Exemple : distribution de MAXWELL-BOLTZMANN	4
		1.3.4 Fluctuations autour de l'état le plus probable	5

OBJETS DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE. Microscopiquement, dans un volume de gaz, on a environ $N \simeq 6 \times 10^{23}$ molécules. Pour prédire l'évolution du système, il va falloir connaître chaque position \vec{r}_i et chaque quantité de mouvement \vec{p}_i . On a alors les équations

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \sum_j \vec{F}_{j \rightarrow i}.$$

et il y en a beaucoup, ce qui est impossible à résoudre aussi bien analytiquement que numériquement.

Macroscopiquement, on peut considérer, pour ce même volume, la pression P et la température T . Dans ce cas, on pose de plusieurs milliers de variable à plus que quelques variables. L'objectif est alors de faire le lien entre le microscopique et le macroscopique.

1.1 ESPACE DES PHASES

1.1.1 Définition

SYSTÈME À DEUX DEGRÉS DE LIBERTÉ. On considère un système régi par x et \dot{x} . On note $p_x = m\dot{x}$ sa quantité de mouvement. Ces deux quantités sont reliées par l'équation

$$m \frac{d\dot{x}}{dt} = F = -\frac{\partial V}{\partial x}.$$

On peut alors représenter ce système dans le plan (x, \dot{x}) qui est appelé espace des phases.

▷ EXEMPLE. Pour un oscillateur harmonique, on a

$$\frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 = c^{te},$$

donc le portrait de phase est une ellipse.

CAS GÉNÉRAL. On considère un système ayant $N \gg 1$ atomes. Il a donc $6N$ degrés de libertés qui sont les coordonnées $r_i^x, r_i^y, r_i^z, p_i^x, p_i^y$ et p_i^z pour $i \in \llbracket 1, N \rrbracket$. L'espace de phase est alors la superposition des espaces $(x_1, \dot{x}_1), \dots, (x_N, \dot{x}_N)$ appelée espace Γ .

1.1.2 Espace de GIBBS

On considère N atomes dans un volume V fixé. On isole le système, donc son énergie E est fixé. Comme le volume est fixé, des zones de l'espace des phases sont interdites. Les points figuratifs (accessible) du système sont alors dans un sous-espace appelé ensemble de GIBBS.

1.1.3 Micro-état classique

On va vouloir discrétiser l'espace des phases. À quel point deux états du système proche dans le temps sont-ils similaires? Cependant, en mécanique quantique, il n'est pas possible d'obtenir avec précision la position et la vitesse. En effet, l'inégalité d'HEISENBERG donne $\Delta x \Delta p_x \approx h$ où $h = 6 \times 10^{-34}$ Js est la constante de PLANCK. Ainsi, deux points suffisamment proche en position sont, en fait, le même état. On peut alors représenter un petit volume autour des points correspondant à l'incertitude. Chacun des petits volumes de l'espace des phases est un micro-état.

- ◇ REMARQUES. – On a alors discrétisé l'espace de phase. Dans la suite, on justifiera plus proprement cela.
- La taille du volume de discrétisation est relativement peu important.

1.2 POSTULATS DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE

1.2.1 Équiprobabilité

On considère toujours un système à N atomes dans un volume V fixé et possédant une énergie E à ΔE près. On discrétise alors l'espace des phases en des boîtes de volume h^{3N} . On note $\Omega(N, V, E, E + \Delta E) \gg 1$ le nombre de micro-état du système

POSTULAT 1.1 (*équiprobabilité*). Tous les micro-états d'un système à l'équilibre sont occupés avec la même probabilité.

1.2.2 Hypothèse ergodique

Si on tire plusieurs fois des systèmes, alors ces systèmes rempliront l'espace des phases accessible tout entier. Si on prend un système et qu'on le laisse dériver, alors il va occuper également l'espace tout entier. L'hypothèse ergodique dit que ces deux opérations sont équivalentes.

1.2.3 Moyennes d'ensemble et temporelles

Soit $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\} = \{r_i^x, p_i^x, r_i^y, p_i^y, r_i^z, p_i^z\}_{1 \leq i \leq N}$ un micro-état. On note $\rho(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$ la probabilité d'occupation de ce micro-état. Pour un système isolé à l'équilibre, on a $\rho(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) = 1/\Omega$. Soit $\varphi(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$ une quantité. Initialement, on a des quantités $\vec{r}_i(t=0)$ et $\vec{p}_i(t=0)$.

DÉFINITION 1.2. On définit la moyenne temporelle de φ par

$$\bar{\varphi} = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \varphi(\{\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t)\}) dt.$$

On définit la moyenne d'ensemble de φ par

$$\langle \varphi \rangle = \frac{\int_{\text{acc}} \varphi(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) \rho(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) d\Gamma}{\int_{\text{acc}} \varphi(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}) d\Gamma}$$

où $d\Gamma$ est l'élément de volume dans l'espace des phases. si tout les micro-états sont équiprobables, alors

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\text{micro-état}} \varphi(\text{micro-état}).$$

PROPRIÉTÉ 1.3. L'hypothèse ergodique dit que $\bar{\varphi} = \langle \varphi \rangle$.

1.3 FONCTION DE DISTRIBUTION

1.3.1 Définition

On veut s'intéresser au nombre de particule dN tel que la position \vec{r}' et la quantité de mouvement \vec{p} sont telles que $\vec{r} < \vec{r}' < \vec{r} + d\vec{r}$ et $\vec{p} < \vec{p}' < \vec{p} + d\vec{p}$, *i. e.* autour de la position (\vec{r}, \vec{p}) , on doit avoir $dN \propto d\vec{r} \cdot d\vec{p}$ et $dN \propto N$. Finalement, la quantité dN vérifie

$$\frac{dN}{N} = f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} \cdot d\vec{p}$$

où $f(\vec{r}, \vec{p})$ est la fonction de distribution. En intégrant sur l'espace, on a

$$N = \int dN = \int N f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} \cdot d\vec{p}, \quad \text{donc} \quad \int f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} \cdot d\vec{p} = 1.$$

1.3.2 Distribution la plus probable

Quelle est la distribution $f(\vec{r}, \vec{p})$ la plus probable sachant l'équiprobabilité dans l'espace des phases ? Pour cela, on va discrétiser l'espace des phases (\vec{r}, \vec{p}) en pleins de cellules. On note M le nombre de cellules. Pour chaque cellule $j \in \llbracket 1, M \rrbracket$, on note n_j le nombre de particule dans le cellules et ε_j l'énergie d'une particule dans la cellule. Si l'énergie est purement cinétique, alors $\varepsilon_j = \frac{1}{2} m \vec{p}_j^2$. On a alors

$$\sum_{j=1}^M n_j = N \quad \text{et} \quad \sum_{j=1}^M n_j \varepsilon_j = E.$$

L'ensemble $\{n_j\}$ est appelé une distribution. On note $\Omega(\{n_j\})$ le nombre de dispositions. On considère que les particules sont discernables. On a alors

$$\Omega(\{n_j\}) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_2)!} \cdots = \frac{N!}{\prod_j n_j!}.$$

Cherchons la fonction de distribution la plus probable sachant les contraintes. Pour tout j , on doit avoir

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left[\ln \Omega(\{n_j\}) - \alpha \sum_j n_j - \beta \sum_j n_j \varepsilon_j \right] = 0.$$

Le terme $\sum_j n_j$ est la manière de traduire la contrainte $\sum_j n_j = N$ et le terme α est le multiplicateur de LAGRANGE associé à cette contrainte.

MULTIPLICATEUR DE LAGRANGE. Soit $F(x_1, \dots, x_N)$ une fonction de classe \mathcal{C}^∞ . On a

$$dF = \sum_{i=1}^N \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i.$$

On cherche à avoir $dF = 0$. On impose une contrainte $f(x_1, \dots, x_N) = c$ où (x_1, \dots, x_N) est une solution. Alors les vecteurs

$$d\vec{r} = \sum_{i=1}^N dx_i \vec{x}_i \quad \text{et} \quad \vec{n} := \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \vec{x}_i$$

sont perpendiculaires, donc $d\vec{r} \cdot \vec{n} = 0$, donc

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = 0.$$

Alors pour tout λ , on a

$$d(F - \lambda f) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} - \lambda \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i.$$

▷ EXEMPLE. On suppose que $F(x, y) = x^2 + y^2$. On impose la contrainte $x + y = 1$. Alors on cherche à minimiser en imposant

$$\frac{\partial [F - \lambda(1 - x - y)]}{\partial x} = 2x + \lambda = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial [F - \lambda(1 - x - y)]}{\partial y} = 2y + \lambda = 0.$$

On a donc $\lambda = -1$, donc $x = 1/2$ et $y = 1/2$.

La distribution la plus probable vérifie donc, pour tout j ,

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left[\ln \frac{N!}{\prod_j n_j!} - \alpha \left(\sum_j n_j - N \right) - \beta \left(\sum_j n_j \varepsilon_j \right) \right] = 0. \quad (*)$$

On a $n_j \gg 1$. La formule de STIRLING donne $\ln n_j! \simeq n_j \ln n_j - n_j$, donc

$$\frac{\partial (\ln n_j!)}{\partial n_j} = \ln n_j.$$

La condition (*) donne, en notant n_j^* la solution la plus probable,

$$-\ln n_j^* - \alpha - \beta \varepsilon_j = 0, \quad \text{donc} \quad n_j^* = \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_j).$$

◇ REMARQUES. – C'est bien un maximum car

$$\frac{\partial (\ln \Omega)}{\partial n_j} = -\ln n_j, \quad \text{donc} \quad \frac{\partial^2 (\ln \Omega)}{\partial n_j^2} = -\frac{1}{n_j} < 0.$$

– Les constantes α et β vérifient

$$N = \sum_j e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j} \quad \text{et} \quad E = \sum_j e^{-\alpha} \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}.$$

– On a également $\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$, donc

$$\frac{\delta \ln \Omega}{\beta} - \frac{\alpha}{\beta} \delta N = \delta E.$$

Cette relation ressemble au premier principe $dU = \delta W + \delta Q = \mu dN + T dS$. En identifiant, on a

$$\mu = -\frac{\alpha}{\beta} \quad \text{et} \quad T dS = \frac{\delta \ln \Omega}{\beta}.$$

Dans la suite, on montrera que $S = k_B \ln \Omega$, donc $\beta = 1/k_B T$ et $\alpha = -\mu/k_B T$. Finalement, on a

$$n_j^* = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_j}{k_B T}\right).$$

1.3.3 Exemple : distribution de MAXWELL-BOLTZMANN

Dans ce modèle, la seule énergie sera l'énergie cinétique, *i. e.* pour tout j , on a

$$\varepsilon_j = \frac{p_j^2}{2m} = \frac{1}{2} m v_j^2.$$

En notant $c = e^{-\alpha}$, on a

$$dN = c \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) = N f(\vec{r}, \vec{p}) \Delta \vec{r} \Delta \vec{p}, \quad \text{donc} \quad f(\vec{r}, \vec{p}) = c' \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right).$$

où c' est une constante. La fonction de distribution ne dépend pas de la position. La normalisation donne

$$\iint f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = 1, \quad \text{donc} \quad c' \int d\vec{r} \int \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) d\vec{p} = 1.$$

On a $V = \int d\vec{r}$. Par ailleurs, on a $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ et $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$, donc

$$\int \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) d\vec{p} = \prod_{i=x,y,z} \int \exp\left(-\frac{\beta p_i^2}{2m}\right) dp_i.$$

En effectuant le changement de variable $u = \beta p_i/2m$, on a

$$\int \exp\left(-\frac{\beta p_i^2}{2m}\right) dp_i = \int \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \exp(-u^2) du = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}.$$

Finalement, la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN est

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right).$$

On écrit alors $\beta = 1/k_B T$.

RELATION 1.4 (*distribution de MAXWELL-BOLTZMANN*). On obtient

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right).$$

◇ REMARQUE. – Cette distribution est une distribution à l'équilibre, on n'a pas d'informations sur la manière dont l'équilibre est atteint.

– On veut calculer la moyenne

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle &= \frac{\iint f(\vec{r}, \vec{p}) \frac{p^2}{2m} d\vec{r} d\vec{p}}{\iint f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p}} \\ &= \frac{\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \frac{p^2}{2m} d\vec{p}}{\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) d\vec{p}}. \end{aligned}$$

Or $d\vec{p} = p^2 dp d\varphi \sin \theta d\theta$, donc

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \frac{p^2}{2m} p^2 dp \times 4\pi}{\int \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) p^2 dp \times 4\pi}.$$

En posant $u = p/\sqrt{2mk_B T}$, on a

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2m} \frac{\int e^{-\alpha p^2} p^4 dp}{\int e^{-\alpha p^2} p^2 dp} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{1}{2mk_B T}.$$

En dérivant deux fois la relation

$$\int e^{-\alpha p^2} dp = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

par rapport à α , on obtient

$$\int e^{-\alpha p^2} p^2 dp = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \alpha^{-3/2} \quad \text{et} \quad \int e^{-\alpha p^2} p^4 dp = \frac{3}{4} \pi^{1/2} \alpha^{-5/2}.$$

On a donc

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2m} \frac{\frac{3}{4} \pi^{1/2} \alpha^{-5/2}}{\frac{1}{2} \pi^{1/2} \alpha^{-3/2}} = \frac{3}{2} k_B T.$$

1.3.4 Fluctuations autour de l'état le plus probable

On a calculé $\{n_j^*\}$ l'état le plus probable. Quelles sont les fluctuations autour de cet état ? On veut calculer l'écart-type de n_j , i. e. la quantité $\langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2$. On va prendre

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j g_j^{n_j} \quad \text{avec } n_j \gg 1.$$

On a

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_j \ln n_j! + \sum_j n_j \ln g_j, \quad \text{donc } \frac{\partial(\ln \Omega)}{\partial n_j} \simeq -\ln n_j + \ln g_j.$$

On veut maximiser et on trouve $n_j^* = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j}$. La valeur moyenne vaut

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_j \Omega(\{n_j\})}{\sum_{\{n_j\}} \Omega(\{n_j\})} = \frac{\sum \frac{N!}{\prod n_j!} \prod g_j^{n_j} n_j}{\sum \frac{N!}{\prod n_j!} \prod g_j^{n_j}}.$$

Or d'après l'expression de Ω , on a

$$n_j \Omega = g_j \frac{\partial \Omega}{\partial g_j}.$$

On obtient alors

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum g_j \frac{\partial \Omega}{\partial g_j}}{\sum \Omega} = \frac{g_j}{\sum \Omega} \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega).$$

De même, on a

$$\langle n_j^2 \rangle = \frac{\sum n_j^2 \Omega}{\sum \Omega} = \frac{\sum g_j \frac{\partial \Omega}{\partial g_j} (g_j \frac{\partial \Omega}{\partial g_j})}{\sum \Omega} = \frac{g_j}{\sum \Omega} \frac{\partial}{\partial g_j} \left(g_j \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) \right).$$

La variance vaut donc

$$\begin{aligned} \langle (n_j - \langle n_j \rangle)^2 \rangle &= \langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2 \\ &= \frac{g_j}{\sum \Omega} \frac{\partial}{\partial g_j} \left(g_j \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) \right) - \left(\frac{g_j}{\sum \Omega} \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) \right)^2. \end{aligned}$$

Or

$$\begin{aligned} g_j \frac{\partial}{\partial g_j} \left(\frac{1}{\sum \Omega} g_j \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) \right) &= \frac{1}{\sum \Omega} g_j \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) + g_j \frac{\partial}{\partial g_j} \left(\frac{1}{\sum \Omega} \right) \times g_j \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) \\ &= \langle n_j^2 \rangle - \frac{1}{(\sum \Omega)^2} g_j \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) \times g_j \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) \\ &= \langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2, \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \langle (n_j - \langle n_j \rangle)^2 \rangle &= g_j \frac{\partial}{\partial g_j} \left(\frac{1}{\sum \Omega} g_j \frac{\partial}{\partial g_j} (\sum \Omega) \right) \\ &= g_j \frac{\partial \langle n_j \rangle}{\partial g_j}. \end{aligned}$$

On suppose que $\langle n_j \rangle = n_j^*$. Or $n_j^* = g_j e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j}$, donc

$$\langle (n_j - \langle n_j \rangle)^2 \rangle = n_j^* n, \quad \text{donc } \frac{\sqrt{\langle n_j^2 \rangle - \langle n_j \rangle^2}}{\langle n_j \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n_j \rangle}}.$$

Plus le nombre de particules augmente, plus les fluctuations diminuent.

Chapitre 2

ENSEMBLE MICRO-CANONIQUE

2.1 Ensemble micro-canonique	6	2.1.6 Théorème d'équipartition généralisé	7
2.1.1 Définition	6	2.2 Gaz parfait classique	9
2.1.2 Entropie	6	2.2.1 Entropie de partie discernables	9
2.1.3 Équilibre thermique et température	6	2.2.2 Paradoxe de GIBBS	10
2.1.4 Équilibre mécanique	7	2.2.3 Formule de Sackur-Tetrode	10
2.1.5 Équilibre chimique	7	2.2.4 Équation d'état du gaz parfait	10

2.1 ENSEMBLE MICRO-CANONIQUE

2.1.1 Définition

On définit l'espace des phases accessibles avec la contrainte que l'énergie est fixée. On introduit la fonction hamiltonien $H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$ et E la valeur de cette fonction. On appelle ensemble micro-canonique l'ensemble des états tels que l'hamiltonien est compris entre E et $E + \Delta E$.

2.1.2 Entropie

On note $\Omega(E, \Delta E, N, V)$ le nombre de micro-états d'énergie comprise entre E et $E + \Delta V$, comportant N particules contenues dans un volume V .

DÉFINITION 2.1. On définit l'entropie microscopique comme

$$S_{\text{mic}} := S(E, \Delta E, N, V) = k_B \ln \Omega(E, \Delta E, N, V)$$

où k_B est une constante arbitraire, appelée constante de BOLTZMANN, exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. La valeur fait coïncider les entropies microscopique et macroscopique, on a $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

EXTENSIBILITÉ DE L'ENTROPIE. On divise un espace en deux parties (N_1, V_1, E_1) et (N_2, V_2, E_2) . L'énergie totale vaut $E = E_1 + E_2$. En séparant les variables, l'entropie microscopique vaut

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \\ &= k_B \ln \left(\frac{1}{h^{3N}} \int_{E < H < E + \Delta E} d\vec{r}^N d\vec{p}^N \right) \\ &= k_B \ln \left(\frac{1}{h^{3N_1 + 3N_2}} \int_{E_1 < H_1 < E_1 + \Delta E_1} d\vec{r}^{N_1} d\vec{p}^{N_1} \times \int_{E_2 < H_2 < E_2 + \Delta E_2} d\vec{r}^{N_2} d\vec{p}^{N_2} \right) \\ &= k_B \ln \left(\frac{1}{h^{3N_1}} \int_{E_1 < H_1 < E_1 + \Delta E_1} d\vec{r}^{N_1} d\vec{p}^{N_1} \right) + k_B \ln \left(\frac{1}{h^{3N_2}} \int_{E_2 < H_2 < E_2 + \Delta E_2} d\vec{r}^{N_2} d\vec{p}^{N_2} \right) \\ &= S_1 + S_2. \end{aligned}$$

Donc l'entropie est une fonction extensive.

2.1.3 Équilibre thermique et température

On considère un système isolé séparé en deux parties de nombres de particules respectifs N_1 et N_2 . On fixe l'énergie E et le volume V . Les énergies E_1 et E_2 peuvent varier. L'entropie totale est $S(E) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$, donc

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}, \quad \text{donc} \quad \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}.$$

DÉFINITION 2.2. On appelle température la quantité T vérifiant

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S_{\text{mic}}}{\partial E} \right|_{N, V}.$$

D'après ce qui précède, les températures des deux systèmes sont identiques.

2.1.4 Équilibre mécanique

Maintenant, on laisse bouger la paroi et on a $V_1 + V_2 = V = \text{cte}$. De même, on a

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2}.$$

DÉFINITION 2.3. On appelle pression thermodynamique la quantité P vérifiant

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S_{\text{mic}}}{\partial V} \right|_{E,N}.$$

À l'équilibre, on a $P_1/T_1 = P_2/T_2$. S'il y a des équilibres mécanique et thermique, alors $T_1 = T_2$ et $P_1 = P_2$.

2.1.5 Équilibre chimique

Maintenant, on autorise le système à échanger des particules. On fixe le nombre de particules $N = N_1 + N_2$. De même, on a

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}.$$

DÉFINITION 2.4. On appelle potentiel chimique la quantité μ vérifiant

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S_{\text{mic}}}{\partial N}.$$

À l'équilibre chimique, on a $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$. S'il y a des équilibres chimique et mécanique, alors $\mu_1 = \mu_2$.

VARIATION DE L'ENTROPIE. En différentiant l'entropie, on a

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} dN.$$

Avec les définitions précédentes, on a

$$dE = T dS - P dV + \mu dN.$$

On reconnaît le premier principe de la thermodynamique.

2.1.6 Théorème d'équipartition généralisé

On note x_1, \dots, x_j, \dots les variables du problème. Montrons que

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{i,j} k_B T.$$

On a

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\int_{E < H < E + \Delta E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} d\Gamma}{\int_{E < H < E + \Delta E} d\Gamma} \quad \text{avec} \quad d\Gamma = d\vec{r}^N d\vec{p}^N.$$

Une intégration par parties donne

$$\begin{aligned} \int_{H < E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} d\Gamma &= \int_{H < E} x_i \frac{\partial(H - E)}{\partial x_j} d\Gamma \\ &= \int_{H < 0} \frac{\partial(x_i [H - E])}{\partial x_j} d\Gamma - \int_{H < E} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} (H - E) d\Gamma. \end{aligned}$$

La première intégrale est nulle car, d'après le théorème de GREEN-OSTROGRADSKY, c'est une intégrale de volume qui est nul. On a donc

$$\int_{H < E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} d\Gamma = -\delta_{i,j} \int_{H < E} (H - E) d\Gamma.$$

Le numérateur vaut

$$\begin{aligned} \int_{E < H < E + \Delta E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} d\Gamma &= \int_{H < E + \Delta E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} d\Gamma - \int_{H < E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} d\Gamma \\ &= -\delta_{i,j} \int_{H < E + \Delta E} (H - [E + \Delta E]) d\Gamma + \delta_{i,j} \int_{H < E} (H - E) d\Gamma \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \delta_{i,j} \left[- \int_{H < E} (H - [E + \Delta E]) d\Gamma + \int_{H < E} (H - E) d\Gamma \right. \\
 &\quad \left. - \int_{E < H < E + \Delta E} (H - [E + \Delta E]) d\Gamma \right] \\
 &= \delta_{i,j} \left[\Delta E \int_{H < E} d\Gamma + O(\Delta E) \right].
 \end{aligned}$$

Le dénominateur vaut

$$\begin{aligned}
 \int_{E < H < E + \Delta E} d\Gamma &= \int_{H < E + \Delta E} d\Gamma - \int_{H < E} d\Gamma \\
 &= \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d\Gamma.
 \end{aligned}$$

On obtient alors

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\delta_{i,j} \int_{H < E} d\Gamma}{\frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} d\Gamma} = \delta_{i,j} \left(\frac{\partial}{\partial E} \left[\ln \left(\int_{H < E} d\Gamma \right) \right] \right)^{-1}.$$

Le nombre de micro-états $\Omega(E)$ vérifie

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E < H < E + \Delta E} d\Gamma \simeq \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E} d\Gamma$$

car la surface et le volume sont à peu près la même chose. L'entropie vaut alors

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \left(\int_{H < E} d\Gamma \right) - 3Nk_B \ln h,$$

donc

$$\ln \left(\int_{H < E} d\Gamma \right) = \frac{S}{k_B} + \text{cte}.$$

En réinjectant, on obtient

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{i,j} \left(\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}.$$

Or $\partial S / \partial E = 1/T$.

THÉORÈME 2.5 (d'équipartition généralisé). On obtient alors

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{i,j} k_B T.$$

▷ EXEMPLE. Pour un gaz parfait, son énergie H est uniquement de l'énergie cinétique, donc

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2).$$

On prend $x_i = v_{ix}$ et $x_j = v_{ix}$. Alors

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_{ix} \times 2 v_{ix} \right\rangle = 2 \left\langle \frac{1}{2} m v_{ix}^2 \right\rangle,$$

donc

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_{ix}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Finalement, on a

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2} N k_B T.$$

◇ REMARQUE. Si on a un degré de liberté de la forme Ax_i^2 , alors

$$\langle Ax_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}.$$

2.2 GAZ PARFAIT CLASSIQUE

2.2.1 Entropie de partie discernables

On considère un gaz parfait. L'hamiltonien s'écrit alors

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2.$$

En notant V le volume du gaz, le volume \mathcal{V} de l'espace des phases entre les surfaces $H = E$ et $H = E + \Delta E$ est

$$\mathcal{V} = \int_{E < \sum p_i^2/2m < E + \Delta E} d\vec{r}^N d\vec{p}^N = V^N \int_{E < \sum p_i^2/2m < E + \Delta E} d\vec{p}^N.$$

La quantité

$$\int_{\sum p_i^2/2m < E} d\vec{p}^N$$

est le volume d'une boule de rayon $R := \sqrt{2mE}$ dans un espace de dimension $3N$. On admet que, dans un espace de dimension n , la surface et le volume d'une boule de rayon R sont

$$S_n(R) = n C_n R^{n-1} \quad \text{et} \quad V_n(R) = C_n R^n \quad \text{avec} \quad C_n := \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)}.$$

Le volume dans l'espace des phases

$$\mathcal{V} = V^N \Delta E S_n(\sqrt{2mE}) = 3N V^N \Delta E C_{3N} (2mE)^{(3N-1)/2}.$$

Donc le nombre de micro-états est

$$\Omega(E, \Delta E) = \frac{\mathcal{V}}{h^{3N}},$$

donc l'entropie vaut

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \left(\frac{3N V^N \Delta E C_{3N} (2mE)^{(3N-1)/2}}{h^{3N}} \right) \\ &= k_B \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \frac{V^N 3N C_{3N} (2mE)^{(3N-1)/2} E}{h^{3N}} \right) \\ &= k_B \left[\ln \left(\frac{V^N 3N C_{3N} (2mE)^{(3N+1)/2}}{h^{3N} 2m} \right) + \ln \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right] \\ &\simeq k_B \ln \left(\frac{V^N 3N C_{3N} (2mE)^{(3N+1)/2}}{h^{3N} 2m} \right). \end{aligned}$$

Or

$$3N C_{3N} = \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)},$$

donc

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \left(\frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{V^N (2mE)^{(3N+1)/2}}{h^{3N} 2m} \right) \\ &= k_B \ln \left(\frac{\pi^{3N/2} V^N (2mE)^{3N/2} (2mE)^{1/2}}{h^{3N} m \Gamma(3N/2)} \right) \\ &= N k_B \ln \left(\frac{\pi^{3/2} V (2mE)^{3/2}}{h^3} \right) + k_B \ln \left(\frac{(2mE)^{1/2}}{m} \right) - k_B \ln \Gamma(3N/2). \end{aligned}$$

D'après la formule de STIRLING, on a

$$\ln \Gamma(3N/2) \simeq \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{3} = N \ln \left[\left(\frac{3N}{2} \right)^{3/2} \right] - \frac{3N}{2}.$$

Ainsi, on obtient

$$S = N K_B \left[\frac{3}{2} + \ln \left(V \left(\frac{4m\pi E}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) \right].$$

2.2.2 Paradoxe de GIBBS

On considère deux parties d'un système contenant un gaz parfait. Les parties contiennent respectivement N_1 et N_2 particules et leurs volumes sont respectivement V_1 et V_2 . On note ε l'énergie par molécule. On a alors $E_1 = N_1\varepsilon$. Les entropies des parties 1 et 2 sont

$$S_i = N_i k_B \left[\frac{3}{2} + \ln \left(V_i \left(\frac{4m\pi\varepsilon}{3h^2} \right)^{3/2} \right) \right].$$

La variation d'entropie est

$$\begin{aligned} \Delta S &:= S - (S_1 + S_2) = Nk_B \ln V - N_1 k_B \ln V_1 - N_2 k_B \ln V_2 \\ &= (N_1 + N_2)k_B \ln V - N_1 k_B \ln V_1 - N_2 k_B \ln V_2 \\ &= k_B \left[N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \right] > 0. \end{aligned}$$

Pourtant, l'entropie doit être extensive. Le problème vient du fait que l'on distingue les particules alors qu'il n'y a aucune raison de le faire : des micro-états ont été comptés plusieurs fois.

2.2.3 Formule de Sackur-Tetrode

Pour prendre en compte l'indiscernabilité des particules, il faut prendre

$$\Omega = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H < E} d\Gamma.$$

Dans ce cas et comme $N! \simeq N \ln N - N$, on aura

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

L'entropie est donc bien extensive.

2.2.4 Équation d'état du gaz parfait

L'inverse de la température vaut

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} [Nk_B \ln E^{3/2} + f(N, V)] = \frac{3}{2} Nk_B \frac{1}{E}.$$

On retrouve alors l'énergie du gaz parfait

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

De même, on a

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} [Nk_B \ln V + g(N, E)] = Nk_B \frac{1}{V}.$$

LOI 2.6 (*des gaz parfait*). On obtient alors l'équation d'état

$$PV = Nk_B T.$$

Enfin, on pose la longueur thermique de DE BROGLIE

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.$$

On a alors

$$\frac{4\pi m E}{3N h^2} = \frac{1}{\lambda^2},$$

donc

$$S = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) \right).$$

Le potentiel chimique vérifie

$$\begin{aligned} \mu &= -T \frac{\partial S}{\partial N} = -k_B T \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) \right) - Nk_B T \frac{\partial}{\partial N} \left(\ln \frac{1}{N} \right) \\ &= k_B T \left(-\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right) \right). \end{aligned}$$

En utilisant la loi des gaz parfait, on obtient

$$\mu = k_{\text{B}}T \left(-\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{P\lambda^3}{k_{\text{B}}T} \right) \right).$$

Chapitre 3

ENSEMBLE CANONIQUE

3.1 Ensemble canonique	12	3.2.2 Fluctuation d'énergie	13
3.1.1 Densité de probabilité	12	3.2.3 Énergie libre	14
3.1.2 Fonction de partition	13	3.2.4 Équivalence entre les ensembles	14
3.2 Grandeurs thermodynamiques	13	3.3 L'exemple du gaz parfait	15
3.2.1 Énergie interne	13		

3.1 ENSEMBLE CANONIQUE

Dans le chapitre précédent, le système était fermé isolé à E , V et N fixé. Maintenant, le système va pouvoir échanger de l'énergie avec l'extérieur. On va étudier un état de l'espace des phases, dit ensemble canonique, à partir de l'étude d'ensembles micro-canoniques.

3.1.1 Densité de probabilité

On considère deux système (S_1) et (S_2) dont le premier est petit et inclus dans le second. On fixe le nombre de particules $N = N_1 + N_2$, le volume $V = V_1 + V_2$ et l'énergie $E = E_1 + E_2$. Comme le premier système est petit, on considère que $N_1 \ll N_2$ et $V_1 \ll V_2$. Pour le système total isolé, chaque micro-état est équiprobable. La probabilité p de trouver le système total dans le volume $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$ est proportionnelle à ce volume, *i. e.*

$$p \propto d\vec{r}^N d\vec{p}^N \propto d\vec{r}^{N_1} d\vec{p}^{N_1} \times d\vec{r}^{N_2} d\vec{p}^{N_2}.$$

Pour le sous-système (S_1), on cherche la probabilité d'occuper une certaine zone. On a alors

$$p \propto d\vec{r}^{N_1} d\vec{p}^{N_1} \int_{\text{acc}} d\vec{r}^{N_2} d\vec{p}^{N_2}.$$

Calculons cette dernière intégrale. Or

$$\Omega_2(E_2, N_2, V_2) = \frac{1}{h^{3N_2}} \int_{\text{acc}} d\vec{r}^{N_2} d\vec{p}^{N_2} \quad \text{et} \quad S_2(E_2) = k_B \ln \Omega_2(E_2, N_2, V_2).$$

On suppose que $E_1 \ll E$. Un développement de TAYLOR donne

$$S_2(E_2) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \frac{\partial S_2}{\partial E} = S_2(E) - \frac{E_1}{T_2},$$

donc

$$k_B \ln \Omega_2 = S_2(E) - \frac{E_1}{T_2}, \quad \text{donc} \quad \Omega_2 = \exp\left(\frac{S_2}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T_2}\right).$$

On obtient donc

$$\int_{\text{acc}} d\vec{r}^{N_2} d\vec{p}^{N_2} \propto \exp\left(\frac{S_2(E)}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T_2}\right).$$

Ainsi, la probabilité de présence est proportionnelle à

$$p \propto d\vec{r}^{N_1} d\vec{p}^{N_1} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T_2}\right).$$

Pour un ensemble micro-canonique, on a

$$\langle \varphi \rangle = \frac{\int_{E < H < E + \Delta E} \varphi d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\int_{E < H < E + \Delta E} d\vec{r}^N d\vec{p}^N},$$

alors que, pour un ensemble canonique, on a

$$\langle \varphi \rangle = \frac{\int_{0 < H < E} \varphi \exp\left(-\frac{H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}{k_B T}\right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\int_{0 < H < E} \exp\left(-\frac{H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})}{k_B T}\right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N}.$$

3.1.2 Fonction de partition

Pour un ensemble micro-canonique, on a

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E < H < E + \Delta E} d\vec{r}^N d\vec{p}^N.$$

Pour un ensemble canonique, on définit une notion analogue

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N,$$

appelée fonction de partition.

3.2 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

3.2.1 Énergie interne

DÉFINITION 3.1 (*énergie interne*). L'énergie interne est la valeur moyenne de l'hamiltonien $U := \langle H \rangle$.

On remarque que

$$H \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) = -\frac{\partial}{\partial(1/k_B T)} \left[\exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \right] = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \right].$$

On a alors

$$U = k_B T^2 \frac{\frac{\partial}{\partial T} \left[\int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma \right]}{\int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}.$$

3.2.2 Fluctuation d'énergie

Calculons la variance de H . En posant $\beta := 1/k_B T$, on a

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\int H^2 \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma} = \frac{\int H^2 \exp(-\beta H) d\Gamma}{\int \exp(-\beta H) d\Gamma}.$$

Or

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\int \exp(-\beta H) d\Gamma \right) = \int H^2 \exp(-\beta H) d\Gamma,$$

donc

$$\langle H^2 \rangle = \frac{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\int \exp(-\beta H) d\Gamma \right)}{\int \exp(-\beta H) d\Gamma} = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2}.$$

Or

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)^2 = \langle H^2 \rangle$$

et

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}, \quad \text{donc} \quad \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle H \rangle) = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (-\langle H \rangle).$$

D'où

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T}.$$

LOI 3.2. La variance de G vaut

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k_B C_v T^2 \quad \text{avec} \quad C_v := \frac{\partial U}{\partial T}.$$

◇ **REMARQUE.** Comme $\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 \geq 0$, la capacité calorifique C_v est toujours positive. Pour un gaz parfait possédant N particules, on a $U = \frac{3}{2} N k_B T$ et on obtient

$$\frac{\sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}}{\langle H \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2} N}}.$$

3.2.3 Énergie libre

RAPPEL. En thermodynamique, en se plaçant dans l'hypothèse d'un équilibre permanent, l'énergie interne U vérifie

$$dU = -p dV + T dS.$$

Alors U dépend de (V, S) et

$$p = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S \quad \text{et} \quad T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V.$$

Un système non isolé est à S non fixée, un système thermostaté est à T fixée. En posant $F := U - TS$, appelée énergie libre, on a

$$dF = -p dV - S dT.$$

Alors F dépend de (V, T) . En notant $G := F + PV$, appelée enthalpie libre, on a

$$dG = V dp - S dT.$$

Alors G dépend de (P, T) .

ENSEMBLE MICRO-CANONIQUE. Dans ce cas, on a (U, V, N) fixé. Les principes de la thermodynamique donnent

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{V} dV - \frac{\mu}{T} dN,$$

donc l'entropie S dépend de (U, V, N) , elle est donc fixée.

ENSEMBLE CANONIQUE. Dans ce cas, on a

$$dF = -p dV - S dT + \mu dN,$$

donc l'énergie libre F dépend de (V, T, N) . Si ces variables sont fixées, alors F est fixée et on pose

$$F := -k_B T \ln Q.$$

C'est l'interprétation microscopique de l'énergie libre. On a

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

Ainsi, l'entropie canonique vérifie

$$S^{\text{can}} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Q).$$

Comme $F = U - TS$, on a

$$U = F + TS = -k_B T \ln Q + T \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln Q) = k_B T^2 \frac{\partial (\ln Q)}{\partial T}.$$

3.2.4 Équivalence entre les ensembles

PROBLÉMATIQUE. L'entropie d'un système micro-canonique est-elle la même qu'un système canonique à l'énergie la plus probable ?

On a définit la fonction de partition par

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta H) d\vec{r}^N d\vec{p}^N,$$

En faisant des petites tranches d'énergies, on peut réécrire cette fonction comme

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_0^{+\infty} \left[\frac{1}{\Delta E} \int_E^{E+\Delta E} \exp(-\beta H) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \right] dE \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_0^{+\infty} \left[\frac{\exp(-\beta E)}{\Delta E} \int_E^{E+\Delta E} d\vec{r}^N d\vec{p}^N \right] dE \\ &= \frac{1}{\Delta E} \int_0^{+\infty} \Omega(E) \exp(-\beta E) dE. \end{aligned}$$

Or $S^{\text{mic}} = k_B \ln \Omega$, donc

$$Q = \frac{1}{\Delta E} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B T} + \frac{S^{\text{mic}}(E)}{k_B}\right) dE$$

$$= \frac{1}{\Delta E} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{E - TS^{\text{mic}}(E)}{k_B T}\right) dE.$$

On fait un développement limité à l'ordre 2 de la fonction $E - TS^{\text{mic}}(E)$ au voisinage de l'énergie la plus probable E^* : on obtient

$$E - TS^{\text{mic}}(E) = E^* - TS^{\text{mic}}(E^*) + \frac{\partial}{\partial E}[E - TS^{\text{mic}}(E)]\Big|_{E^*} (E - E^*) + \frac{\partial^2}{\partial E^2}[E - TS^{\text{mic}}(E)]\Big|_{E^*} \frac{(E - E^*)^2}{2}.$$

Comme $1/T = \partial S^{\text{mic}}/\partial E$, le terme d'ordre 1 est nul. La dérivée seconde vaut

$$\frac{\partial}{\partial E}[E - TS^{\text{mic}}(E)]\Big|_{E^*} = -T \frac{\partial^2 S^{\text{mic}}}{\partial E^2}\Big|_{E^*} = -T \frac{\partial(1/T)}{\partial E}\Big|_{E^*} = \frac{T}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E}\Big|_{E^*} = \frac{1}{C_V T}.$$

D'où

$$E - TS^{\text{mic}}(E) = [E^* - TS^{\text{mic}}(E^*)] + \frac{(E - E^*)^2}{2C_V T}.$$

En réinjectant dans la fonction de partition, on a

$$\begin{aligned} Q &= \exp\left(-\frac{E^* - TS^{\text{mic}}(E^*)}{k_B T}\right) \frac{1}{\Delta E} \int \exp\left(-\frac{(E - E^*)^2}{2k_B C_V T^2}\right) dE \\ &= \exp\left(-\frac{E^* - TS^{\text{mic}}(E^*)}{k_B T}\right) \frac{1}{\Delta E} \sqrt{\frac{\pi k_B C_V T^2}{2}}. \end{aligned}$$

Finalement, l'énergie interne vaut

$$F = -k_B T \ln Q = E^* - TS^{\text{mic}}(E^*) - k_B T \ln\left(\frac{1}{\Delta E} \sqrt{\frac{\pi k_B C_V T^2}{2}}\right).$$

Comme $N \gg 1$, ce second terme est négligeable, donc

$$F = E^* - TS^{\text{mic}}(E^*).$$

En retrouve alors bien la définition de l'énergie libre pour un système canonique.

3.3 L'EXEMPLE DU GAZ PARFAIT

Pour un gaz parfait, l'hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}.$$

Ainsi, la fonction de partition est

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\vec{r}^N \int \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{p}^N \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \left[\int_{\mathbb{R}} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2m}\right) du \right]^{3N} \\ &= \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad \text{avec} \quad \lambda := \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \end{aligned}$$

Après calcul, on retrouve

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

et la formule de SACKUR-TETRODE

Chapitre 4

SYSTÈME DE PARTICULES EN INTERACTIONS, APPROXIMATION DE CHAMP MOYEN

4.1 Comportement phénoménologique	16	4.2.3 Équation d'état de VAN DER WALLS	17
4.1.1 Interaction microscopique	16	4.2.4 Lien avec les équations des gaz	18
4.1.2 Description macroscopique	16	4.3 Transition liquide-vapeur	18
4.2 Équation d'état de VAN DER WALLS	16	4.3.1 Isotherme	18
4.2.1 Fonction de partition de particules en interactions	16	4.3.2 Coexistence liquide-vapeur	18
4.2.2 Approximation de champ moyen	17	4.3.3 Point critique, équation universelle	18
		4.3.4 Comportement proche du point critique	19

4.1 COMPORTEMENT PHÉNOMÉNOLOGIQUE

4.1.1 Interaction microscopique

Dans le modèle du gaz parfait, on ne considère aucune interaction entre particules et son énergie est purement cinétique. On va maintenant ajouter des interactions. Deux particules 1 et 2 interagissent *via* un potentiel d'interaction $v_{1,2}(\vec{r})$ et la force associée s'écrit $\vec{f} = -\text{grad} v$. Entre deux molécules, on a des interactions dipôle-dipôle dû aux fluctuations du moment magnétique des particules. À courte, une répulsion de recouvrement des cortèges électronique se crée. Une bonne approximation de ce potentiel est

$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

où $\varepsilon > 0$ est l'amplitude du potentiel et σ est sa portée.

4.1.2 Description macroscopique

Pour un gaz parfait, l'équation d'état donne

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1.$$

Pour un gaz réel, ce n'est pas le cas, mais dans la limite $N/V \rightarrow 0$, on a

$$\frac{PV}{Nk_B T} \rightarrow 0.$$

Un développement limité donne

$$\frac{PV}{Nk_B T} \simeq 1 + B_2(T) \frac{N}{V} + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \quad \text{avec } n := \frac{N}{V}.$$

Pour des systèmes plus concentrés comme les liquides, on montre l'équation d'état de VAN DER WALLS (1873)

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

où a et b sont deux paramètres dépendant du corps considéré. Cette équation prévoit l'existence liquide-vapeur.

4.2 ÉQUATION D'ÉTAT DE VAN DER WALLS

4.2.1 Fonction de partition de particules en interactions

On considère un système à (T, N, V) fixé et qui échange de l'énergie avec l'extérieur. On rappelle que la fonction de partition du système s'écrit

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N.$$

Ici, l'hamiltonien se voit rajouter une énergie d'interaction qu'on écrit

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{m} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} v(r_{i,j})$$

où $v(r_{i,j})$ est le potentiel d'interaction entre les particules i et j . Ainsi, en posant $\beta := 1/k_B T$, la fonction de partition est

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\beta \left[\sum_i \frac{p_i^2}{m} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} v(r_{i,j}) \right]\right) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left[\int \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right) d\vec{p}^N \right] \left[\int \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{i,j})\right) d\vec{r}^N \right] \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N \quad \text{avec} \quad Z_N := \int \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{i,j})\right) d\vec{r}^N. \end{aligned}$$

L'intégrale Z_N est appelée intégrale de configuration. Le problème va être de la calculer.

◇ REMARQUE. Pour un gaz parfait, on a $v = 0$, donc $Z_N = V^N$.

4.2.2 Approximation de champ moyen

Pour une configure, on fait l'hypothèse qu'une particule i interagit avec un potentiel moyen \bar{v} , *i. e.* le potentiel \bar{v} est l'interaction de la particule i avec le bain des autres particules supposé homogène. On peut donc écrire

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{i,j}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} v(r_{i,j}) \simeq \frac{1}{2} N \bar{v}$$

où l'on définit le potentiel moyenne comme

$$\bar{v} := \frac{N-1}{V - \frac{4}{3}\pi d^3} \int_{r>d} v(r) d\tau = \frac{N-1}{V - V_c} \int_{r>d} v(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad \text{avec} \quad V_c := \frac{4}{3}\pi d^3.$$

où d est la distance typique de la particule au bain. Or $V \gg V_c$, donc

$$\bar{v} = \frac{N-1}{V} \int_{r>d} 4\pi r^2 v(r) dr.$$

Finalement, le potentiel d'interaction vaut

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{i,j}) = -\frac{N(N-1)}{V} a \quad \text{avec} \quad a := -\frac{1}{2} \int_{r>d} 4\pi r^2 v(r) dr > 0.$$

Pour un potentiel $v(r)$ quelconque, on remarque que l'intégrale n'est pas nécessairement convergente. On prendra $d = \sigma$. Ainsi, la fonction de partition se réécrit

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \exp\left(\beta \frac{N(N-1)}{V} a\right) d\vec{r}^N \\ &= \frac{e^{\beta N(N-1)a/V}}{N! \lambda^{3N}} \left[\int d\vec{r} \right]^N \\ &= \frac{e^{\beta N(N-1)a/V}}{N! \lambda^{3N}} (V - Nb)^N \quad \text{avec} \quad b := V_c = \frac{4}{3}\pi \sigma^3. \end{aligned}$$

Comme $N \gg 1$, on a

$$Q = \frac{e^{\beta N^2 a/V}}{N! \lambda^{3N}} (V - Nb)^N.$$

4.2.3 Équation d'état de VAN DER WALLS

En utilisant que $\ln N! \simeq N \ln N - N$, l'énergie libre vaut

$$F = -k_B T \ln Q \simeq -k_B T \left[N \ln \left(\frac{e^{\beta N a/V} (V - Nb)}{\lambda^3} \right) - N \ln N + N \right].$$

La pression vaut alors

$$\begin{aligned} p &= \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(-N k_B T \left[\frac{\beta N a}{V} + \ln(V - Nb) \right] + f(T, N) \right) \\ &= N k_B T \left[-\frac{\beta N a}{V^2} + \frac{1}{V - Nb} \right] \\ &= \frac{N^2 a}{V^2} + \frac{N k_B T}{V - Nb}. \end{aligned}$$

On retrouve alors l'équation d'état de VAN DER WALL

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

où a est les interactions attractives et b est les interactions répulsives.

4.2.4 Lien avec les équations des gaz

En posant $n := N/V$, on obtient

$$(p + an^2)(1 - n) = nk_B T, \quad \text{donc} \quad p = \frac{nk_B T}{1 - nb} - an^2.$$

Dans la limite où $nb \ll 1$, on a donc

$$\frac{p}{nk_B T} = \frac{1}{1 - nb} - \frac{an^2}{nk_B T} = 1 + n \left(b - \frac{a}{k_B T}\right) + O(n^2).$$

4.3 TRANSITION LIQUIDE-VAPEUR

4.3.1 Isotherme

On pose $v := V/N$. L'équation d'état se met alors sous la forme

$$v^3 - \left(b + \frac{k_B T}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (*)$$

Les quantités a et b sont constantes : elles dépendent du matériau. On trace les isothermes, à T fixée donc. Lorsque T est grand, on a

$$v^3 - \frac{k_B T}{p}v^2 = 0, \quad \text{donc} \quad p = \frac{k_B T}{v}.$$

4.3.2 Coexistence liquide-vapeur

À l'équilibre, à N et T fixée, On a

$$dF = -p dV.$$

On fixe la valeur de la pression à $p = p^*$. On note L et G du diagramme (v, p) comme l'intersection de la droite $p = p^*$ avec l'isotherme $T = T_c$. On a alors

$$\int_L^G dF = \int_L^G -p^* dV, \quad \text{donc} \quad \int_L^G -\frac{\partial F}{\partial V} dV = \int_L^G p^* dV.$$

4.3.3 Point critique, équation universelle

On peut mettre le polynôme $(*)$ sous la forme $(v - v_c)^3 = 0$ si et seulement si

$$\begin{cases} 3v_c = b + k_B T/P, \\ 3v_c^2 = a/P, \\ v_c^3 = ab/P, \end{cases} \quad i. e. \quad \begin{cases} v_c = 3b, \\ P_c = a/27b^2 \\ k_B T_c = 8a/27b. \end{cases}$$

On appelle point critique le point (p_c, v_c) dans le diagramme (p, v) . On définit des variables adimensionnées

$$t := \frac{T}{T_c}, \quad p := \frac{P}{P_c} \quad \text{et} \quad \varphi := \frac{v}{v_c}.$$

Après calcul, on obtient l'équation de VAN DER WALLS adimensionnées

$$\left(p + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8t,$$

dite équation universelle.

4.3.4 Comportement proche du point critique

On définit la compressibilité

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} \Big|_T.$$

Cette quantité diverge en $T = T_c$. On peut montrer qu'elle satisfait une loi. En dérivant logarithmiquement par rapport à P l'équation d'état, on obtient que

$$\chi_T \propto \frac{1}{t-1}.$$

Expérimentalement, on trouve

$$\chi_T \propto \frac{1}{(t-1)^\gamma} \quad \text{avec} \quad \gamma = 1,22.$$

On s'attendait à avoir $\gamma = 1$: le problème vient de l'hypothèse de champ moyen.

Chapitre 5

ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE

5.1 Ensemble grand-canonique	20	5.1.4 Application au gaz parfait	21
5.1.1 Probabilité d'occupation	20	5.2 Grandeurs thermodynamiques	21
5.1.2 Grande fonction de partition	21	5.2.1 Densité moyenne de fluctuation	21
5.1.3 Résumé des ensembles	21		

Maintenant, les systèmes considérés pourront à la fois échanger de l'énergie et des particules. La température et le volume seront constants. Ces systèmes seront dit grand-canonique.

5.1 ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE

5.1.1 Probabilité d'occupation

On va considérer un grand système S à température, volume et nombre de particules fixés. On sépare ce système en deux sous-systèmes S₁ et S₂ de nombres de particules N_i avec N₂ ≫ N₁ et de volumes V_i, ils sont à la température T du grand système. La fonction de partition du système total S est

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp(-\beta H) d\Gamma.$$

D'après la partition en deux sous-systèmes, on peut écrire

$$H(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N) = H_1 + H_2.$$

Alors

$$\begin{aligned} Q(N_1, N_2, V, T) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \frac{N!}{N_1!N_2!} \exp(-\beta H_1) \exp(-\beta H_2) (d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_N) \\ &\quad (d\vec{r}_{N_1+1} d\vec{p}_{N_1+1} \cdots d\vec{r}_{N_1+N_2} d\vec{p}_{N_1+N_2}) \\ &= \frac{1}{N_1!h^{3N_1}} \underbrace{\int \exp(-\beta H_1) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_N}_{Q(N_1, V_1, T)} \\ &\quad \underbrace{\frac{1}{N_2!h^{3N_2}} \int \exp(-\beta H_2) d\vec{r}_{N_1+1} d\vec{p}_{N_1+1} \cdots d\vec{r}_{N_1+N_2} d\vec{p}_{N_1+N_2}}_{Q(N_2, V_2, T)} \end{aligned}$$

La fonction totale de partition est donc

$$Q(N, V, T) = \sum_{N_1=0}^N Q(N_1, N - N_1, V, T).$$

La probabilité d'avoir N₁ particules est

$$p(N_1) = \frac{Q(N_1, N_2, V, T)}{Q(N, V, T)} = \frac{Q(N_1, V_1, T)Q(N_2, V_2, T)}{Q(N, V, T)}$$

Ainsi l'énergie libre du système totale est

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln(Q(N, V, T)), \quad i. e. \quad Q(N, V, T) = \exp\left(-\frac{F(N, V, T)}{k_B T}\right).$$

On peut alors écrire

$$p(N_1) = Q(N_1, V_1, T) \frac{Q(N_2, V_2, T)}{Q(N, V, T)} = Q(N_1, V_1, T) \exp\left(\frac{-F_2(N_2, V_2, T) + F(N, V, T)}{k_B T}\right).$$

On considère que N₂ ≃ N et V₂ ≃ N. D'après les identités thermodynamiques, on a

$$\begin{aligned} dF &= S dT - P dV + \mu dN \\ &= \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN \end{aligned}$$

Un développement de TAYLOR donne

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= F(N_2, V_2, T) + (N - N_2) \frac{\partial F}{\partial N} + (V - V_2) \frac{\partial F}{\partial V} + o((N_2 - N)^2, (V_2 - V)^2) \\ &= F(N_2, V_2, T) + N_1 \mu - V_1 P + o((N_2 - N)^2, (V_2 - V)^2). \end{aligned}$$

À l'ordre 1, on en déduit que

$$p(N_1) = Q(N_1, V_1, T) \exp\left(\frac{N_1\mu - V_1P}{k_B T}\right).$$

5.1.2 Grande fonction de partition

On note $z := \exp(\mu/k_B T)$. Alors la probabilité se met sous la forme

$$p(N_1) = Q(N_1, V_1, T) z^{N_1} \exp\left(-\frac{V_1 P}{k_B T}\right).$$

On définit la grande fonction de partition

$$\Xi := \sum_{N_1} Q(N_1, V_1, T) z^{N_1}$$

et on définit le grand potentiel

$$\Omega := F - \mu N = -k_B T \ln \Xi.$$

La différentielle de Ω vaut

$$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu.$$

On en déduit que

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} \quad \text{et} \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}.$$

5.1.3 Résumé des ensembles

Voici un tableau récapitulatif des caractéristiques des différents ensembles considérés dans ce cours.

Ensemble	micro	canonique	grand canonique
Variable	N, V, E	N, V, T	μ, V, T
Fonct. de part.	Ω	Q	Ξ
Potentiel	$S = k_B \ln \Omega$	$F = -k_B T \ln Q$	$\Omega = -k_B T \ln \Xi$
Différentielle	$dS = \frac{1}{T}(dU + p dV - \mu dN)$	$dF = S dT - p dV + \mu dN$	$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu$

5.1.4 Application au gaz parfait

Pour un gaz parfait, on a vu que la fonction de partition s'écrivait

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}.$$

On peut donc écrire la grande fonction de partition comme

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{V^N z^N}{\lambda^{3N}} = \exp\left(\frac{Vz}{\lambda^3}\right).$$

Donc le grand potentiel vaut

$$\Omega = k_B T \ln \Xi = -k_B T \frac{Vz}{\lambda^3}$$

et la pression vaut

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{k_B T z}{\lambda^3}.$$

On en déduit que le potentiel chimique vaut

$$\mu = k_B T \ln \frac{p \lambda^3}{k_B T}.$$

5.2 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

5.2.1 Densité moyenne de fluctuation

On rappelle que $p(N) = z^N Q_N \exp(-\beta PV)$. La moyenne du nombre de particules vaut

$$\langle N \rangle = \sum_N p(N) N.$$

◇ REMARQUE. Comme

$$1 = \sum_N p(N) = \sum_N z^N Q_N e^{-\beta PV} \text{ et } \Xi = \sum_N z^N Q_N,$$

on a $\chi = e^{-\beta PV}$, donc $p(N) = z^N Q_N / \Xi$.

On en déduit que

$$Np(N) = \frac{Nz^N Q_N}{\Xi} = \frac{z}{\Xi} \frac{\partial(z^N Q_N)}{\partial z},$$

donc

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N z \frac{\partial(z^N Q_N)}{\partial z} = \frac{1}{\Xi} z \frac{\partial \Xi}{\partial z}.$$

De même, on a

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\Xi} z \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial \Xi}{\partial z} \right).$$

Après calculs, on trouve

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial z}.$$

◇ REMARQUE. La variable z est intensive, donc

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \propto \langle N \rangle.$$

On va montrer que

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{k_B T \chi_T}{v} \text{ avec } v := \frac{V}{N}$$

et χ_T la compressibilité isotherme.

Preuve On a $\mu/k_B T = \ln z$. À T fixée, on a

$$d\mu = k_B T \frac{dz}{z}, \text{ donc } \frac{z}{dz} = k_B T \frac{1}{d\mu},$$

donc

$$z \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial z} = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}.$$

Or

$$dF = -S dT + \mu dN - p dV, \text{ donc } \mu = \frac{\partial F}{\partial N}.$$

Comme F est extensive, on peut l'écrire sous la forme

$$F(N, V, T) = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right),$$

donc

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = f + N \frac{\partial f}{\partial N} = f + N \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial N} = f - v \frac{\partial f}{\partial v}$$

car $v = V/N$, donc

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dN}{N}, \text{ donc } \frac{\partial v}{\partial N} = -\frac{v}{N}.$$

On a alors

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} \left(f - v \frac{\partial f}{\partial v} \right) = \frac{v^2}{N} \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}.$$

De même, on a

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial f}{\partial v}, \text{ donc } \frac{\partial \mu}{\partial N} = -\frac{v^2}{N} \frac{\partial p}{\partial v} = \frac{v}{N} \frac{1}{\chi_T}.$$

On en déduit que

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial z} = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{k_B T \chi_T N}{v}. \quad \square$$

Chapitre 6

STATISTIQUE QUANTIQUE

6.1 Fonction de partition quantique	23	6.3.2 Statistique de BOLTZMANN	26
6.1.1 Éléments de mécanique quantique	23	6.3.3 Statistique de fermions	26
6.1.2 Fonction de partition	24	6.3.4 Statistique de bosons	26
6.1.3 Limite classique	24	6.3.5 Discussion	26
6.2 Exemple : molécule diatomique	24	6.4 Corps noir, gaz de photon	27
6.3 Indiscernabilité	25	6.4.1 Statistique d'un gaz de photon	27
6.3.1 Comportement vis-à-vis de la permutation	25	6.4.2 Distribution de PLANCK	27
		6.4.3 Corps noir	28

6.1 FONCTION DE PARTITION QUANTIQUE

6.1.1 Éléments de mécanique quantique

On considère une boîte cubique de côté L et une particule à l'intérieur. En classique, on avait introduit les variables \vec{r} et \vec{p} . Si on note V le potentiel et M la masse de la particule, la conservation de l'énergie donne

$$\frac{p^2}{2M} + V(r) = E.$$

En quantique, on va remplacer ces variables par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$. La probabilité de présence autour de la position \vec{r} est proportionnelle à $|\Psi(\vec{r})|^2$. L'équivalent de la variable p_x en quantique est l'opérateur

$$\hat{p}_x = +j\hbar \frac{\partial}{\partial x}.$$

La conservation de l'énergie est alors équivalent à

$$\left[\frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2M} + V(r) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

ce permet de déduire l'équation de SCHRÖDINGER

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi + V(r)\Psi = E\Psi.$$

Dans une boîte, on prend un potentiel $V(r)$ égale à

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{dans la boîte,} \\ \infty & \text{à l'extérieur.} \end{cases}$$

Comme le terme $V(r)\Psi$ est présent dans l'équation, cela force $\Psi = 0$ à l'extérieur. Dans la boîte, comme $V(\vec{r}) = 0$, la particule est libre. On recherche donc la fonction Ψ telle que, dans la boîte, on ait

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \Psi = E\Psi$$

et telle que $\Psi = 0$ à l'extérieur et sur les bords. Trouvons les conditions pour que les fonctions

$$\Psi(x, y, z) = \Psi_0 \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$$

soient solutions. On a alors

$$\Delta \Psi = -(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)\Psi,$$

donc on veut résoudre l'équation

$$(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \frac{\hbar^2}{2M} = E. \tag{1}$$

De plus, les conditions sont bien remplies en $x = 0$, $y = 0$ et $z = 0$. En $x = L$, on doit avoir $\Psi = 0$, donc $\sin k_x L = 0$, donc $k_x L = \pi n$ avec $n \in \mathbb{N}^*$. De la même manière, on doit avoir $k_y L = \pi m$ et $k_z L = \pi \ell$. L'équation (1) devient alors

$$E_{n,m,\ell} = \frac{\hbar^2}{2ML^2} (n^2 + m^2 + \ell^2)$$

et cette énergie est associée à la fonction

$$\Psi_{n,m,\ell} = \Psi_0 \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right) \sin\left(m\pi \frac{y}{L}\right) \sin\left(\ell\pi \frac{z}{L}\right).$$

Toute solution peut alors se décomposer sous la forme

$$\Psi = \sum_{(n,m,\ell)} \Psi_{n,m,\ell}.$$

6.1.2 Fonction de partition

En quantité, chaque micro-état correspond à des nombres quantiques. On définit alors la fonction de partition quantique comme

$$Q = \sum_{(n,m,\ell)} \exp(-\beta E_{n,m,\ell}).$$

6.1.3 Limite classique

Dans une certaine limite à définir, la fonction de partition quantique tend vers la fonction de partition classique. Pour une particule dans une boîte, la fonction de partition classique vaut

$$\begin{aligned} Q_c &= \frac{1}{h^3} \int \exp\left(-\frac{p^2}{2Mk_B T}\right) d\vec{r} d\vec{p} \\ &= \frac{L^3}{\lambda^3} \quad \text{avec} \quad \lambda := \frac{h}{(2\pi M k_B T)^{1/2}}. \end{aligned}$$

La fonction de partition quantique vaut

$$\begin{aligned} Q_q &= \sum_{(n,m,\ell)} \exp\left(-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2 k_B T} (n^2 + m^2 + \ell^2)\right) \\ &= \left[\sum_{n \in \mathbb{N}^*} \exp\left(-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2 k_B T} n^2\right) \right]^3. \end{aligned}$$

On introduit

$$\varepsilon_0 := \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ML^2}.$$

Alors

$$Q_q = I^3 \quad \text{avec} \quad I := \sum_{n \in \mathbb{N}^*} \exp(-n^2 \beta \varepsilon_0).$$

Par comparaison intégrale, en posant $f(x) = e^{-x^2 \beta \varepsilon_0}$, on a

$$I < \int_0^{+\infty} f(x) dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\beta \varepsilon_0} \right)^{1/2} < I + 1.$$

Dans la limite où $k_B T \gg \varepsilon_0$, on a

$$I \simeq \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\beta \varepsilon_0} \right)^{1/2}.$$

On en déduit que

$$Q \simeq \left(\frac{1}{4} \frac{\pi}{\beta \varepsilon_0} \right)^{3/2} = \frac{L^3}{\lambda^3}.$$

ORDRE DE GRANDEUR. On veut avoir $T \gg \varepsilon_0/k_B$ avec $\varepsilon_0 = \hbar^2 \pi^2 / 2ML^2$. Pour un atome de xénon et pour $L = 1$ cm, on a $T \gg 10^{-12}$ K.

6.2 EXEMPLE : MOLÉCULE DIATOMIQUE

On considère une molécule constituée de deux atomes A et B différents (par exemple CO). Il y a 6 degrés de libertés classiques. L'énergie se décompose comme

$$E = E_t + E_r + E_v$$

où ces énergies sont respectivement celles liées à la translation, la rotation et la vibration. On note t le nombre quantique associé à la translation, r à la translation et v à la vibration. Alors la fonction de partition s'écrit

$$Q = \sum_{t,r,v} \exp\left(-\frac{E_t + E_r + E_v}{k_B T}\right).$$

On note $M = M_A + M_B$ la masse de la molécule. De même que précédemment, la partie liée à la translation est

$$Q_t = \sum_t \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) = \frac{L^3}{\lambda^3}.$$

Pour la partie liée à la vibration, on peut écrire

$$v(r) \simeq v(r^*) + \frac{1}{2}K(r - r^*)^2$$

où r^* est la position d'équilibre et $K := \partial_{rr}v$ la constante de raideur. On introduit la masse réduite μ telle que

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

et la fréquence propre $\omega := \sqrt{K/\mu}$. En quantique, on a un nombre quantique n et peut montrer que l'énergie vaut

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

Alors la partie vibratoire est

$$Q_v = \sum_v \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(n + 1/2)\hbar\omega}{k_B T}\right) = \frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}.$$

Pour la partie liée à la rotation, il y a deux degrés de liberté, donc deux nombres quantiques entiers J et m_J sont associés. On admet que l'énergie vaut

$$\varepsilon_J = J(J + 1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

où I est le moment d'inertie de la molécule et $J \in \mathbb{N}$. On a $m_J \in \llbracket 0, J \rrbracket$. On note

$$g_J = 2J + 1$$

la dégénérescence de l'état J . La fonction de partition liée à la rotation s'écrit

$$\begin{aligned} Q_r &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp(-\beta\varepsilon_J) \\ &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) \exp\left(-J(J + 1) \frac{\Theta_r}{T}\right) \quad \text{avec} \quad \Theta_r := \frac{\hbar^2}{2Ik_B}. \end{aligned}$$

Après calcul, on obtient que

$$Q_r = \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{25} \frac{\Theta_r}{T} + \dots$$

Dans la limite $\Theta_r \ll T$, on a

$$Q_r = \frac{T}{\Theta_r}.$$

Donc la limite $\Theta_r \gg T$, on a $Q_r = 1$.

◇ REMARQUE. Pour rappel, pour un système canonique, on a

$$U = -\frac{\partial(\ln Q)}{\partial\beta} = U_t + U_v + U_r \quad \text{avec} \quad U_i := -\frac{\partial(\ln Q_i)}{\partial\beta}.$$

On a

$$U_v = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(\frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}\right) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}.$$

Par ailleurs, la capacité thermique s'écrit

$$C = \frac{\partial U_t}{\partial T} + \frac{\partial U_v}{\partial T} + \frac{\partial U_r}{\partial T}.$$

6.3 INDISCERNABILITÉ

6.3.1 Comportement vis-à-vis de la permutation

On considère un système à deux états et deux particules. En mécanique quantique, toute partition est indiscernable. Il existe deux types de particules discernables : les fermions et les bosons. Il ne peut y avoir qu'un seul fermion par micro-états.

6.3.2 Statistique de BOLTZMANN

On a vu que le nombre de manière de construire une distribution est

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n n_i!} \prod_{i=1}^n n_i^{g_i}.$$

La distribution la plus probable vérifie

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\ln \Omega + \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \varepsilon_i \right] = 0.$$

Dans l'hypothèse où $n_i \gg 1$ et $g_i \gg 1$, après calcul, la distribution la plus probable vérifie

$$n_i^* = g_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}.$$

6.3.3 Statistique de fermions

Le nombre de manière de mettre n_i particules dans g_i cases où une case contient au plus une particule vaut $g_i! / n_i! (g_i - n_i)!$, donc le nombre de micro-états est

$$\Omega = \prod_{i=1}^N \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}.$$

On veut avoir

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\ln \Omega + \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \varepsilon_i \right] = 0.$$

On suppose que $n_i \gg 1$ et $g_i \gg 1$. On a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\ln \Omega + \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \varepsilon_i \right] &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\ln(g_i - n_i)! - \ln n_i! + \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \varepsilon_i \right] \\ &= \ln(g_i - n_i) - \ln(n_i) + \alpha - \beta \varepsilon_i. \end{aligned}$$

On en déduit que

$$n_i^* = \frac{g_i}{1 + e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i}}.$$

Cela s'appelle la distribution de FERMÍ-DIRAC.

6.3.4 Statistique de bosons

On veut mettre n_i particule parmi g_i cases. Le nombre de micro-états est

$$\Omega = \prod_{i=1}^N \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}.$$

On a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\ln \Omega + \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i \varepsilon_i \right] &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\ln(n_i + g_i - 1)! - \ln n_i! \right] + \alpha - \beta \varepsilon_i \\ &= \ln(n_i + g_i) - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i. \end{aligned}$$

On en déduit que

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}.$$

Cela s'appelle la distribution de BOSE-EINSTEIN.

6.3.5 Discussion

On peut résumer cela par la relation

$$\frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + \eta_i} \quad \text{avec} \quad \eta_i = \begin{cases} 0 & \text{pour des particules discernables,} \\ +1 & \text{pour des fermions,} \\ -1 & \text{pour des bosons.} \end{cases}$$

Dans la limite $e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} \gg 1$, les trois distributions sont équivalentes. La démonstration a été faite pour $g_i \gg 1$ et $n_i \gg 1$, mais ces distributions sont également vraies sans ces hypothèses.

6.4 CORPS NOIR, GAZ DE PHOTON

6.4.1 Statistique d'un gaz de photon

On étudie un ensemble de photons de volume V et à température T . On considère une volume élément entre \vec{r} et $\vec{r} + \Delta\vec{r}$ et entre \vec{p} et $\vec{p} + \Delta\vec{p}$. On suppose que $\Delta r \cdot \Delta p = h^3$. Les photons sont des bosons et leur dégénérescence vaut $g = 2$: il y a deux polarisations. Le potentiel chimique d'un photon est nul et son énergie vaut $\varepsilon = cp = \hbar\omega = h\nu$. La fonction de distribution est donnée par celle de la distribution de BOSE-EINSTEIN

$$f(p) = \frac{2}{e^{\beta cp} - 1}.$$

Calculons le nombre de photos. Dans un micro-état élément, il y a

$$dN := \frac{2}{e^{\beta cp} - 1},$$

donc le nombre total est

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\text{micro-états}} dN = \iint \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} \frac{2}{e^{\beta cp} - 1} \\ &= \int d\vec{r} \int \frac{2 d\vec{p}}{h^3 (e^{\beta cp} - 1)} \\ &= \frac{2V}{h^3} \int \frac{d\vec{p}}{e^{\beta cp} - 1}. \end{aligned}$$

Pour calculer cette dernière intégrale, on se place en coordonnées sphériques et on écrit

$$d\vec{p} = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Alors en posant $u = \beta cp$, on a

$$\begin{aligned} N &= \frac{2V}{h^3} \iint \sin \theta d\theta d\varphi \int \frac{p^2 dp}{e^{\beta cp} - 1} \\ &= \frac{8\pi V}{(h\beta c)^3} \int \frac{u^2 du}{e^u - 1}. \end{aligned}$$

Finalement, on a

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \int \frac{u^2 du}{e^u - 1}.$$

De même, l'énergie dans le volume est

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{V} \iint \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} \frac{2}{e^{\beta cp} - 1} cp = \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma := \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^3}.$$

C'est la loi de STEFAN.

6.4.2 Distribution de PLANCK

En utilisant le fait que $cp = \hbar\omega$, on peut mettre cette dernière relation sous la forme

$$\frac{E}{V} = \int \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega.$$

On note $u := E/V$ l'énergie par unité de volume et

$$u_\omega := \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

de sorte que

$$u = \int u_\omega d\omega.$$

La quantité $u_\omega d\omega$ est la fraction d'énergie par unité de volume de photons de pulsation entre ω et $\omega + d\omega$. Cherchons le maximum de u_ω . On a

$$u_\omega = \frac{1}{\pi^2 c^2 \hbar^2 c^3} f(\beta \hbar \omega) \quad \text{avec} \quad f(x) := \frac{x^3}{e^x - 1}.$$

On peut montrer que la fonction f admet son maximum global en $x_M = 2,82$, donc la fonction u_ω admet son maximum si $\beta \hbar \omega_M = 2,82$, *i. e.* pour une longueur d'onde vérifiant

$$\lambda_M T = \frac{hc}{2,82 k_B} \simeq 2900 \mu\text{mK}.$$

C'est la loi de déplacement de WIEN.

6.4.3 Corps noir

Un corps noir est un corps qui absorbe tous les photons reçus. Il va ensuite émettre ces mêmes photons selon la distribution de PLANCK. On cherche l'énergie émise par un élément de corps noir par unité de temps, de surface, d'angle solide et dans la direction \vec{u} . On considère une durée élémentaire dt . Le volume du cylindre élémentaire vaut

$$c dt dS \cos \theta.$$

L'énergie dans ce volume est donc

$$uc dt dS \cos \theta.$$

L'énergie recherchée vaut donc

$$dE = \frac{d\Omega}{4\pi} uc dt dS \cos \theta.$$

On peut réécrire cette relation sous la forme

$$\frac{dE}{dS dt d\Omega} = \frac{uc \cos \theta}{4\pi}.$$

Le rayonnement total émis intégré sur les angles solides est

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dS dt} &= \int_{\text{demi-espace}} \frac{uc \cos \theta}{4\pi} d\Omega \\ &= \int_{\text{demi-espace}} \frac{uc \cos \theta}{4\pi} d\varphi \sin \theta d\theta \\ &= \frac{uc}{4}. \end{aligned}$$

Finalement, on a

$$\frac{dE}{dS dt} = \sigma_B T^4$$

où $\sigma_B := \sigma c/4 = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ est la constante de STEFAN-BOLTZMANN