****

****

**ELEMENTS**

**DE PHYSIQUE statistique**

Yann VAILLS

****

*« L’ordre est le plaisir de la raison, mais le désordre est le délice de l’imagination »*

Paul Claudel,

Préface au Soulier de satin

Bibliographie :

* **Eléments de physique statistique**. Hasard, organisation, évolution. Sylvie Vauclair, 1993, InterEditions, Paris
* **Physique statistique**, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, 1ère édition 1989, Hermann, Paris
* **Physique statistique**. Chaos et approches multiéchelles, P. Castiglione, M. Falcioni, A. Lesne, A. Vulpiani, 2008, Editions Belin, Paris
* **Introduction à la mécanique statistique**. E. Belorizky, W. Gorecki, 1992, Presses Universitaires de Grenoble
* **Thermodynamique, fondements et applications,** J.-P. Pérez, Masson, 2ème édition, 1997, Paris.
* **Dictionnaire d’histoire et philosophie des sciences,** sous la direction de Dominique Lecourt, PUF 2003 pour la première édition.
* **Cosmopolitique I, partie 3 : thermodynamique : la raison physique en crise,** Isabelle Stengers, La Découverte /Poche, 2003
* **Le second Principe de la Science du Temps, Entropie ; Information. Irréversibilité,** Olivier Costa de Beauregard, Editions du Seuil, Paris, 1963
* **Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie** Pascal Richet, éditions Belin SUP Sciences, 2000
* [**Physique statistique**](http://www.unitheque.com/Livre/fayard/Lecons_inaugurales_du_College_de_France/Physique_statistique-99275.html?)**: La flèche du temps et le hasard**, [Bernard Derrida](http://www.unitheque.com/Auteur/Derrida.html?), Paris, Collège de France/Fayard, coll. « Leçons Inaugurales », octobre 2016

Mais aussi font toujours référence :

* **Thermodynamique statistique**, R. Castaing, Masson & Cie, 1970
* **Eléments de thermodynamique statistique**, A. Pacault, Masson & Cie, 1963
* **Mécanique statistique,** A. Blanc-Lapierre, Masson & Cie, collection d’ouvrages de mathématiques à l’usage des physiciens, 1967
* **La nouvelle alliance** I. Prigogine et I. Stengers, Gallimard 1979 (de nombreuses fois réédité, et à qui le texte ci-dessus doit beaucoup)
* **Entre le temps et l’éternité**, I. Prigogine et I. Stengers, Gallimard 1988
* **L’œuvre de Edgar Morin**, père du concept de complexité
* **Qu’est-ce l’émergence ?** H. Bersini, Ellipses, 2007
* **L’énigme de l’émergence**, Hors-Série Science & Avenir, juillet-août 2005

« Pour obtenir même une solution partielle l’homme de science doit rassembler les faits chaotiques qui lui sont accessibles et les rendre cohérents et intelligibles par la pensée créatrice…

Des techniques d’investigation, des méthodes systématiques pour trouver et suivre les fils conducteurs du grand roman à mystères, que constitue le livre de la nature, ont été développés. Quelques-unes des énigmes de la nature ont été résolues, bien que beaucoup de solutions se soient trouvées, à la lumière des recherches ultérieures, être provisoires et superficielles. »

Albert Einstein

**A.** Introduction à la mécanique statistique page 6

**B.** Système isolé – Distribution microcanonique page 20

**C.** Système en contact thermique avec un thermostat –

Distribution canonique page 31

**D**. Système en contact thermique avec un réservoir de particules – Distribution grand canonique page 65

**E.** Mécanique statistique et thermodynamique

page 75

**F**. Statistiques quantiques page 95

**G.** Statistiques de Fermi - Dirac page 110

**H.** Statistiques de Bose-Einstein page 123

**I.** Photons – Phonons Statistiques du Rayonnement page 131

**J**. Complément 1 : éléments de théorie cinétique desgaz page 144

**K.** Complément 2 : Étude des vibrations d’un système de points matériels page 159

1. **Introduction à la mécanique statistique**

**Extrait de la leçon inaugurale donnée le 10 décembre 2015 par Bernard Dérida, titulaire de la Chaire de Physique Statistique du Collège de France**

*« … Réconcilier notre compréhension des interactions entre ces briques de matière que constituent atomes et molécules, avec la complexité du monde qui nous entoure, tel est le but de la Physique Statistique. Comment par exemple déduire la température de fusion de l’eau, la forme des cristaux de neige, à partir des seules interactions entre molécules d’eau ?*

*Boltzmann et Maxwell ont réussi à le faire à la fin du XIXème siècle dans le cas des gaz dilués. Puis leurs lignes de pensée ont permis de décrire les propriétés d’équilibre des fluides, des milieux magnétiques, des alliages. Aujourd’hui la Physique Statistique est devenue incontournable dans des domaines aussi variés que les polymères en solution, la matière condensée, les verres, les plasmas, la matière mole. Mais le saut du microscopique au macroscopique ne se limite pas à la matière inerte. Dès qu’on s’intéresse à un grand nombre d’agents en interaction, qu’il s’agisse de réactions entre espèces chimiques, de dynamique collective d’ensembles de neurones, de mouvements coordonnés de bactéries, ou d’animaux, dans ce qu’on appelle la matière active, de courants d’opinions, de trafic piétonnier ou routier, les méthodes de la Physique Statistique peuvent être mises en œuvre. Dans les cas les plus simples ce changement d’échelle se réduit à une loi des grands nombres, avec des fluctuations d’autant plus petites que le nombre de constituants est grand (fluctuations en ) ... »*

**** 

***Vols d’étourneaux au crépuscule. Photographies d’Alain Delorme***

<https://youtu.be/eakKfY5aHmY>

1. **De la Physique microscopique à la physique macroscopique**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **PHYSIQUE** | **dimension** | **énergie** |
| **macroscopique** | 1 μm à 1 m | 1 Joule |
| **microscopique[[1]](#footnote-1)** | 1 Å | 1 eV = 1,6 10-19 J |

Dans le traitement analytique des problèmes physiques en passant du microscopique au macroscopique on doit prendre en compte un grand nombre d’objets, par définition de l’ordre du nombre d’Avogadro, soit : = 6,02214 1023 mol-1. Ainsi dans une approche mécaniste le nombre de variables à traiter pour décrire un système contenant 1 mole d’objets est 6 = 6x6,02214 1023 (car il y a 6 variables par particule : 3 de position et 3 d’impulsion dans l’espace à 3 dimensions).

En mécanique statistique une grandeur de l’ordre de  est connue à près

Exemple : *N* # 1016 ⇒ *Nmesuré* = 1016 ± 108 et *ΔN/N* = 10-8

1. **Eléments d’histoire sur le concept d’entropie**

Le cas de la notion d’entropie est exemplaire pour illustrer la dualité entre microscopique et macroscopique qui divise les théories physiques et qui, nonobstant leurs approche apparemment contradictoires, sont destinées à décrire le même monde.

L’**entropie** est tout d’abord un concept introduit en thermodynamique pour **quantifier l’irréversibilité des transformations physiques**, affirmée par le deuxième principe. Puis, ce concept a émergé de nouveau, sous une forme différente, de l’étude de la transmission de l’information par les moyens de communication.

De là est ressortie une définition plus générale de l’entropie, largement utilisée non seulement en thermodynamique, mais aussi en physique statistique, en mécanique quantique, en mathématiques, en sociologie, en traitement des images…

Dans le langage courant, « augmentation d’entropie » est devenu synonyme de « diminution d’information » ou « désorganisation », ce qui est souvent justifié, mais parfois simplificateur.

1. **Définition de Clausius**

C’est en 1842 que **Julius Robert von Mayer** découvre que la chaleur et le travail sont deux manifestations « interchangeables » d’une même entité : l’énergie, **du grec *ζ*, « qui produit du travail »**, elle-même conservée dans toutes les transformations.

Dès 1824 **Sadi Carnot** dans ses travaux sur les machines thermiques, introduit la notion d’irréversibilité de la transformation de travail en chaleur, qu’il traduit quantitativement par le calcul du rendement. Plus tard **Clausius** exprime l’existence de l’irréversibilité en affirmant qu’*« un processus spontané dont le seul résultat final est le transfert net de chaleur d’un corps de température donnée à un corps plus chaud est impossible »*. Pour **Kelvin** *« un processus spontané dont le seul résultat final est la transformation en travail d’une certaine quantité de chaleur prise d’une source de température unique est impossible »*.

Dans un article publié en 1850, **Clausius** démontre que le rapport , où est la quantité de chaleur « contenue » dans un système fermé et *T* la température de ce dernier, ne peut que croître ou rester constant. Il appelle cette nouvelle entité l’***entropie[[2]](#footnote-2)****,* **du grec *η*, « cause d’évolution »,** et il la définit comme une mesure de la quantité d’énergie d’un système qui ne peut être convertie en travail. Plus l’entropie est élevée, moins l’énergie est récupérable sous forme de travail. Il montre que *« l’entropie d’un système isolé ne décroît jamais »*, ce qui est une autre formulation du deuxième principe de la thermodynamique.

Le « Dictionnaire d’histoire et philosophie des sciences » (sous la direction de Dominique Lecourt, PUF, 2010) dit : « l’entropie correspond au contenu de transformation d’un corps, c’est-à-dire à sa capacité de subir des transformations spontanées. Plus grande est la valeur de l’entropie d’un corps, plus faible est la capacité du corps à se transformer et plus élevé est son niveau de désagrégation[[3]](#footnote-3) ».

En 1865, dans son mémoire récapitulatif *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie de la chaleur…* Clausius accomplit le dernier pas de son analyse et unifie la valeur de transformation d’un corps et son niveau de désagrégation par la grandeur qu’il appelle « ***entropie*** »[[4]](#footnote-4). Ainsi il écrit : « je préfère emprunter aux langues anciennes les noms des quantités importantes afin qu’ils puissent rester les mêmes dans toutes les langues vivantes ; je proposerai donc d’appeler la quantité l’***entropie*** du corps, d’après le mot grec η’ τροπη’, transformation. C’est à dessein que j’ai formé ce mot *entropie* de manière qu’il se rapproche autant que possible du mot ***énergie*** ; car ces deux quantités ont une telle analogie dans leur signification physique qu’une certaine analogie de désignation m’est apparu utile. »

1. **Définition microscopique de Boltzmann**

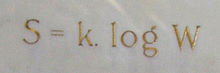
**Boltzmann** cherche la solution dans le **concept de** **probabilité** (permettant de passer de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.). La probabilité n'est pas utilisée comme moyen d'approximation, mais comme principe explicatif :

*« Population nombreuse » = « Système qui a un comportement nouveau ».*

Dans un article fondamental intitulé « *Sur le rapport entre le deuxième principe de la mécanique de la chaleur et le calcul des probabilités* », Boltzmann réinterprète le concept d’entropie en soutenant qu’il n’est rien d’autre que l’expression macroscopique du fait que de grandes quantités de molécules tendent à passer d’un état moins probable à un état plus probable. Il établit donc un lien précis entre l’entropie d’un système et la probabilité de son état macroscopique qu’il définit à partir du nombre de configurations microscopiques (états des particules à l’échelle microscopique) qui conduisent au même état macroscopique. Il appelle ce nombre (ce sera dans ce cours).

Considérons un objet quelconque. On peut le caractériser par un certain nombre de grandeurs observables : sa température, son volume, sa pression, sa densité. Or, il existe un très grand nombre de positions, de vitesses et d’une manière générale, d’états des particules qui composent cet objet et qui donnent les mêmes valeurs des grandeurs observées. Soit  ce nombre. En considérant l’additivité de l’entropie et la nécessité de retrouver à l’échelle macroscopique l’expression de Clausius, Boltzmann en a déduit qu’on pouvait exprimer *l’****entropie statistique*** sous la forme :

** *A. 1***



*La formule de Boltzmann sur sa tombe à Vienne*

1. **Définition statistique moderne**

Depuis Boltzmann la définition statistique de l’entropie a évolué, par analogie avec la «théorie de l’information » due à Claude Shannon[[5]](#footnote-5) (1949).

La définition de Shannon part de la notion d’information. L’information définie par Shannon est comme « *une mesure du nombre d’alternatives possibles pour quelque chose »[[6]](#footnote-6).* Exemple : je jette un dé ; il tombe sur une de ses 6 faces ; l’information dont je dispose est : . Autre exemple : j’apprends la date de votre anniversaire, puisqu’il y a 365 jours dans l’année, l’information que j’ai acquise est : . Il est plus commode d’utiliser le logarithme en base 2, et Shannon définie l’information par : , ainsi l’unité d’information, , correspond à , c’est-à-dire l’alternative minimale correspondant à 2 alternatives et est appelée « *bit »*. En fonction de la probabilité des évènements Shannon estime que l’information correspondant à un évènement *l* de probabilité peut être évaluée par un nombre proportionnel au logarithme de sa probabilité. Il pose :

Pour comprendre l’intuition qui a amené Shannon à imaginer cette loi en logarithme, considérons l’exemple suivant. Soient deux évènements indépendants *l* et *l ’*  de probabilités respectives et  . L’évènementdéfini en terme de probabilité par *« l* *et* *l ' »*  a pour probabilité :

l’information, et on devrait plutôt dire « la quantité d’information »,  correspondant à un évènement *« l* *et* *l ' »*  est :

il fallait donc imaginer une loi qui soit additive en termes de quantité d’information et multiplicative en termes de probabilités. Dès lors une relation logarithmique s’imposait entre information correspondant à un phénomène et sa probabilité.

On note qu’un évènement certain (, exemple : *« cette année il y a de la neige à Québec en janvier »*) correspond à information nulle (aucune information). Par contre un évènement très incertain (probabilité très faible) a un contenu d’information fort (exemple : *« cette année* *il y a de la neige à Paris en juillet »*).

Si l’on considère que l’évènement *l* ne s’est pas encore produit, alors **la potentialité**  que le système que nous considérons apporte ultérieurement l’information correspondant à l’évènement *l* est *:*

Si maintenant on considère tous les évènements possibles dans le système, on peut définir une quantité qui représente la **potentialité d’information** que le système aurait d’apporter à l’extérieur, si on pouvait distinguer chacun des évènements possibles :

*A. 2*

Cette quantité sera utilisée comme définition de l’entropie statistique.

Imaginons que l’un des évènements se produise, il est alors certain, sa probabilité devient égale à 1, et sa contribution à *S* devient nulle. La potentialité du système d’apporter de l’information ultérieure a diminué.

En physique statistique ce potentiel d’information global contenu dans les évènements possibles pouvant survenir dans un système est assimilé à l’entropie. **Plus le système contient une potentialité d’évènements incertains (plus il est désordonné), plus son entropie est grande.**

1. **Rappels des notions de calcul de probabilités**

Le passage des petits nombres aux grands amène à prendre en considération une telle quantité d’évènements proches possibles, que l’on passe d’une conception discrète à une conceptions continue de l’évolution des évènements, des grandeurs et des probabilités correspondantes.

Ainsi, dans le traitement de problèmes à grands nombres de particules, la mesure d’une grandeur macroscopique **A** donne une valeur qui peut varier continument à cette échelle. On introduit alors la probabilité de trouver la valeur à près sous la forme suivante :

*A. 3*

est appelée «densité de probabilité »

Lois de probabilité :

* pour des évènements qui s’excluent mutuellement on a

pour une distribution discrète

pour une distribution continue

* Pour des évènements indépendants on a

Distribution statistique :

Soit l’ensemble des probabilités affectées aux valeurs possibles d’une grandeur **A .**Lesvaleurs possibles de **A** seront notées et les probabilités correspondantes.

* La valeur moyenne de **A** sera notée et calculée comme suit :

(cas discret)

ou (cas continu)

* L’écart quadratique moyen est noté et calculé comme suit :

où

(cas discret)

ou (cas continu)

* cette notion est pertinente quel que soit
* ***N*** est connu avec la précision
* La distribution des valeurs possibles de **A** autour de la valeur moyenne prend l’allure d’une gaussienne

Distribution binomiale :

C’est le cas où seulement deux possibilités ***a***et ***b***existent, avec les probabilités respectives et telles que

Soient le nombre total d’évènements

le nombre d’évènements ***a*** de probabilité

Sur une série de évènements, la probabilité d’avoir évènements ***a*** (et donc évènements ***b***) s’écrit et vaut :

*A. 4*

* La valeur moyenne de lorsqu’on effectue (ou provoque ou observe) un grand nombre de séries de évènements est :

*A. 5*

Ce qui se démontre comme suit :

*A. 6*

Or  donc

* La valeur la plus probable de *n*, que nous noterons , est celle qui rend donc maximum

Montrons que

est grand, donc on approximera en utilisant la formule de Stirling :

On a alors :

soit :

D’où :

Et :

pour

tel que :

d’où *A. 7*

* Calculons :

Le développement limité à l’ordre 2 de autour de est :

D’où il vient que :

soit :

*A. 8*

La loi de probabilité suit donc une distribution gaussienne, elle est caractérisée par une largeur

1. **Description des états d’un système**

Soit un mélange statistique d’états stationnaires

Pour une distribution discrète d’énergie : dégénérescence

Pour une distribution continue d’énergie : densité d’états

**Cas d’une particule libre**

L’impulsion s’écrit :

***A. 9***

Où est le vecteur d’onde associé à la particule dans le cadre de la dualité onde-corpuscule

L’énergie est :

*A. 10*

Problème à 1 dimension :

si la particule est confinée dans un espace de longueur ***L***, sa longueur d’onde associée sera telle que :

  ;

d’où :

*A. 11*

Problème 3 dimensions :

Le volume occupé par une particule est *V = LxLYLz*

  ;

Dans l’espace des chaque état occupe un volume égal à

Le nombre d’états compris entre et  est :

Calculons  :

pour cela on calcule d’abord le nombre d’états d’énergie inférieure à *.*  D’après *A. 10* ce sont les états qui se trouvent à l’intérieur d’une sphère de rayon dans l’espace des

soit :

*A. 12*

Nous remarquons que est en et que n’est autre que , c'est-à-dire la quantité de mouvement.

**Exercice 1**

On joue avec un dé. Quelle est la probabilité pour faire un 6 au tirage ?

Il faut tirer *n-1* fois autre chose que le 6 et une fois le six. Ces évènements sont indépendants donc

On fait plusieurs séries de tirages et à chacune d’elles on repère le nombre moyen de tirages pour le premier 6. Quel est le nombre moyen de tirages pour le premier ?

Posons il vient :

Car est grand, soit :

Avec il vient

1. **Système isolé – Distribution microcanonique**
2. **Système isolé**

Système qui n’échange rien avec l’extérieur, ni énergie, ni matière (dans notre cas ceci correspond à aucune particule échangée).

On considère un système ayant une énergie et contenant particules.

*Figure 1 : chambres a parois isolantes*

et sont fixes pour un système isolé. Ce sont des paramètres fixés de l’extérieur, on dira que ce sont des ***paramètres extérieurs***.

* Il y a une loi de conservation, donc des grandeurs conservées
* Il y a aussi des paramètres imposés par la situation du système, ce sont les v***ariables internes*** : grandeurs physiques libres de fluctuer

Le problème est de déterminer les lois de distribution sur les variables internes.

*Remarque : si le système n’est pas isolé, l’énergie devient une variable interne.*

1. **La distribution microcanonique**

Cette distribution s’applique au cas de systèmes à l’équilibre macroscopique. De plus ces systèmes doivent être des ensembles statistiques constitués d’un grand nombre de systèmes isolés identiques, tous préparés de la même façon du point de vue macroscopique. Ces ensembles sont appelés « ensembles microcanoniques ».

1. **La loi de distribution des probabilités**

On considèrera un mélange statistique d’états stationnaires d’origine quantique. La valeur de l’énergie est définie dans les limites définies par le principe d’indétermination de Heisenberg. Elle vaudra donc :

*B. 1*

représente ici l’énergie totale du système étudié

La physique quantique dit que l’indétermination sur l’énergie est égale au quotient du quantum d’action par le temps nécessaire à la mesure (on dira « le temps caractéristique de la mesure ») :

*B. 2*

A cette indétermination viennent s’ajouter l’incertitude sur la mesure de l’énergie , due aux limitations mêmes des appareils de mesure, et enfin le fait que les systèmes réels ne soient jamais parfaitement isolés. Au total il y a une incertitude globale sur la connaissance de la valeur de l’énergie, et on écrira :

On va considérer l’état d’énergie telle que :

Soient :

= nombre d’états accessibles entre et

est la densité d’états correspondante

**Postulat fondamental de la mécanique statistique :**

**« Pour un système isolé à l’équilibre (macroscopique), tous les états microscopiques accessibles sont équiprobables ».**

Ce postulat a permis d’établir des prédictions qui, confrontées avec l’expérience, ont confirmé son bien-fondé. Il peut s’exprimer sous une forme apparemment plus générale, mais qui s’avère équivalente : *« le principe du désordre maximum »* (aucune hiérarchie dans les probabilités). Elle correspond aussi au maximum d’information.

Loi de probabilité associée à l’hypothèse ci-dessus :

Soit donc un état d’énergie

On définit la probabilité de cet état et on la nomme telle que :

si

dans tous les autres états

1. **Entropie statistique**

C’est [Claude ElwoodShannon](http://fr.wikipedia.org/wiki/Claude_Shannon) qui introduit cette notion pour la première fois en informatique.

On définit l’entropie associée aux probabilités de évènements possibles, par :

*B. 3*

Rappelons ici que représente donc le potentiel d’information globale contenu dans les évènements possibles pouvant survenir dans le système. On voit que plus le système contient une potentialité d’évènements incertains (plus il est désordonné), plus son entropie est grande.

Ici on a . En physique est la constante de Boltzmann, que nous noterons dorénavant  :

1,3806503 × 10-23 m2 kg. s-2 .K-1 (ou J. K-1)

*=*  [constante des gaz parfaits](http://fr.wikipedia.org/wiki/Constante_universelle_des_gaz_parfaits)

*=*  [nombre d’Avogadro](http://fr.wikipedia.org/wiki/Nombre_d'Avogadro)

Remarques :

* La définition ci-dessus impose que l’entropie est toujours positive
* Evènements improbables : ils ont une probabilité nulle, soit la probabilité d’un tel évènement. On a :

Ce type d’évènement n’affecte pas la valeur de l’entropie

* Evènements certains : ils ont une probabilité égale à 1, soit la probabilité d’un tel évènement. On a :

Ces évènements n’affectent pas non plus la valeur de l’entropie

Montrons que  **est maximum quand les évènements sont équiprobables** :

Soit une liste deévènements recouvrant la totalité des possibilités. Les probabilités associées sont .

On a :

D’où :

Existe-t-il une valeur particulière de la probabilité d’un évènement*,*

, telle que *:*

 ?

C’est-à-dire telle que :

Ceci est possible si et seulement si :

La réponse à la question posée est donc oui, s’il y a **équiprobabilité** des évènements possibles**. L’entropie est maximum lorsque les évènements sont équiprobables. Cette hypothèse correspond aussi au maximum d’information.**

On posera alors

Il vient alors :

Où

Soit :

On écrira :

Où  est le nombre d’états accessibles d’énergie

1. **Entropie microcanonique**
2. **Définition** elle correspond à la distribution microcanonique de probabilité

*B. 4*

Avec il vient :

Considérons particules identiques dans une boite. Soit le nombre des états d’énergie totale inférieure à

Où si

sinon

Nous ferons seulement une approximation de

On admettra que l’énergie de chaque particule peut se mettre sous la forme suivante :

Sachant que est proportionnelle à et en passant des variables aux variables , il vient :

Avec par définition :

On a :

Et :   car est grand

Finalement :

est petit, le terme qui le contient est négligeable devant les autres et on écrira donc :

*B. 5*

1. **L’entropie microcanonique est une grandeur extensive**

En physique on appelle « grandeur extensive » toute grandeur qui est multipliée par ***n*** lorsque la taille du système est multipliée par ***n***.

Montrons que l’entropie est une grandeur extensive. Considérons deux systèmes notés *1* et *2.* Ils sont caractérisés respectivement par les nombres d’états accessibles :

et

En réunissant les deux systèmes le nombre d’états accessibles devient :

En conséquence :

Si alors

*Quod erat demonstrandum !*

*(Ce qu’il fallait démontrer !)*

1. **S\* augmente quand on relâche une contrainte externe**

gaz

***N, S, V***

vide

***ΔV***

*Figure 2 : boites isolantes*

Le volume *V* est imposé de l’extérieur, c’est une contrainte externe pour le système. En supprimant la paroi ente les deux boites on relâche la contrainte sur le volume. Le nombre des états d’énergie accessibles pour les particules est ainsi augmenté :

Donc :

1. **Distribution statistique d’une variable interne**

Dans ce qui suit on notera :

une grandeur physique

les valeurs mesurées de

la probabilité d’observer la valeur à près

**Théorème ergodique** : ce théorème est la conséquence de l’hypothèse fondamentale faite, selon laquelle pour un système d’énergie donnée tous les micro-états compatibles avec cette énergie sont équiprobables. Il s’en suit que si l’on observe ce système pendant un temps suffisamment long, il passera par tous ces états accessibles, et statistiquement il restera dans chacun d’eux un temps sensiblement équivalent. Ceci représente ce que l’on appelle l’hypothèse ergodique qui aboutit à la formulation du théorème ergodique :

***« Regarder N systèmes judicieusement choisis (on sous-entend ici N système équivalents) ou N fois un même système, revient au même ».***

Une conséquence de ce théorème (S.Vauclair[[7]](#footnote-7)), est que la moyenne dans le temps d’une variable caractéristique d’un système peut être assimilée à la moyenne instantanée prise par tous les états possibles du système, pondérée par la probabilité que le système se trouve effectivement dans chacun de ces états. Symboliquement on écrira :

Les niveaux d’énergie compris entre et sont également peuplés.

Ensemble statistique équivalent à la distribution microcanonique

On a états accessibles d’énergie définie à près. Nous allons maintenant déterminer la forme analytique de la loi de probabilité suivie par les valeurs possibles de la variable .

La probabilité que ces états soient caractérisés par la valeur de la grandeur est :

Remarque :

Par ailleurs on a :

Et on définit **l’entropie microcanonique** partielle  :

*B. 6*

La probabilité d’observer la valeur *y* pour la grandeur *Y* peut donc d’écrire :

La probabilité maximum (probabilité de la valeur la plus probable de ) s’obtient en écrivant :

Autour de on peut approximer en faisant un développement limité :

On peut en déduire :

*B. 7*

On voit que la probabilité d’observer la valeur pour une variable dans le cas d’une distribution où les évènements sont équiprobables (distribution microcanonique) suit une répartition gaussienne de largeur à mi-hauteur :

*B. 8*

1. **Système en contact thermique avec un thermostat**

**- Distribution canonique -**

1. **Contact thermique**
2. **Description de la situation physique**

**Etat A**

(1)

(2)

*Figure 3 : le remplissage représente une imperméabilité à l’énergie et a la matière (aux particules)*

Les compartiments (1) et (2) sont isolés de l’extérieur, et isolés l’un de l’autre. Ils n’échangent ni énergie ni matière.

Les nombres d’états d’énergie accessibles et les entropies sont définis respectivement comme suit pour les deux compartiments :

Paramètres externes :

**Etat B :**

(1)

(2)

*Figure 4 : le remplissage représente une imperméabilité a la matière seulement (aux particules), la paroi séparant les deux compartiments laisse cette fois passer la chaleur (mais pas le travail si la paroi est immobile).*

Ici c’est l’ensemble (1) + (2) qui est isolé.

Soit où représente l’énergie d’interaction entre les deux compartiments.

Paramètre externe :

Variables internes : *,*

Remarque : dans le passage de l’état A à l’état B il y a relâchement de la contrainte sur « (1) » et « (2) » ( et) donc dans la transformation **A**→**B** l’entropie augmente :

1. **Température microcanonique**

Pour un système isolé on définit la **température microcanonique** par :

*C. 1*

est une grandeur dépendant de *.* On pourra écrire

1. ***Question****: pour un ensemble (1) + (2) dans l’état* ***B*** *définit ci-dessus, quelle est* ***la valeur la plus probable de*** *? C’est-à-dire quelle est la valeur de qui correspond au plus grand nombre d’états possibles, donc qui rend* ***l’entropie maximum****?*

Dans l’état **A** (cas de la distribution microcanonique) le nombre d’états d’énergie accessibles à l’ensemble (1) + (2) est :

L’entropie microcanonique du système global (1) + (2) est :

D’où :

Si on libère la contrainte sur (et donc sur ) en modifiant la nature de la paroi entre les sous-systèmes (1) et (2) pour permettre l’échange d’énergie (on passe alors dans l’état **B**), alors le système (1) + (2) va évoluer spontanément et les énergies et vont varier (mais leur somme rester constante). La question importante dès lors est « comment vont varier ces énergies ? Nous savons qu’elles vont évoluer jusqu’à ce qu’elles atteignent leur valeur la plus probable, qui correspond à l’équilibre, état attracteur qu’elles ne quitteront plus. Cet état se caractérise par le fait que atteint sa valeur la plus probable, celle qui maximise l’entropie.

Montrons que la valeur de **,** qui rend maximum, est la valeur pour laquelle les pentes de et sont les mêmes au signe près.

Soit :

Cette quantité est nulle si et seulement si :

Donc pour :

**La valeur la plus probable de *E1*** , celle qui maximise l’entropie, est celle pour laquelle y a égalité des températures microcanoniques, donc celle qui correspond à l’équilibre du système global lors du contact thermique.

***S1\****

***S2\****

***S1\****

***E1***

***E1Max***

Mêmes pentes au signe prêt

*Figure 5 : variations de l’entropie microcanonique en fonction de l’énergie du sous-système 1*

1. *Montrons que cet état est l’état vers lequel le système (1) + (2) évolue spontanément. Pour cela montrons que le transfert de chaleur se fait du compartiment le plus chaud vers le compartiment le plus froid.*

En effet :

Or, le système (1) + (2) étant isolé on a :

donc :

Et puisqu’il s’agit ici d’une évolution spontanée d’un système isolé, on a nécessairement :

Ce qui est équivalent à :

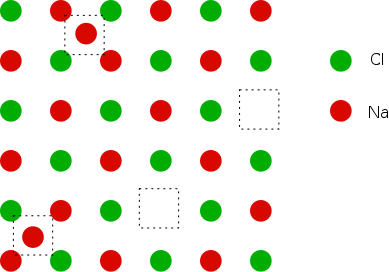
Ou

Le transfert d’énergie (ici de chaleur) se fait donc spontanément, du système le plus chaud vers le système le plus froid. Il s’arrête donc au moment où l’égalité des températures est atteinte : à l’équilibre thermique.

*Quod erat demonstrandum !*

**Exercice**

Dans cet exercice on s’intéresse aux défauts de Frenkel, qui sont illustrés par la figure ci-dessous. Il s’agit d’une paire « lacune/interstitielle » constituée par un site normalement occupé par un atome et qui est ici non occupé (on l’appelle alors « lacune ») associé à un site normalement non occupé, mais où l’on trouve l’atome manquant invoqué ci-dessus (on l’appelle « interstitielle »).



Le système contient sites « normaux », atomes indiscernables et interstitielles. L’énergie d’un défaut de Frenkel est notée ε. On suppose qu’il y a défauts () indépendants.

* Si le système est isolé, d’énergie totale , calculer l’entropie et la température microcanonique .
* Exprimer les variations de en fonction de
* Refaire le calcul en prenant en compte le fait qu’il y a interaction attractive entre les deux éléments du défaut et qu’en coséquence l’interstitielle se place en premier ou deuxième voisin de la lacune

**Solution :**

Le système est isolé donc il doit être décrit dans le cadre de la distribution microcanonique. Le nombre de façons de répartir atomes sur interstitielles ( est au plus égal à ) et atomes sur sites « normaux » est :

Et l’entropie est donc :

D’où :

Si on prend en compte l’interaction entre les deux éléments de la paire de Frenkel, alors, à 2 dimensions, il y a 12 sites interstitiels possibles autour de chaque lacune, d’où

La nouvelle entropie est donc :

A l’évidence donc et par suite ce qui traduit le résultat, tout à fait intuitif, que le système est plus ordonné lorsqu’il y a interaction entre les deux éléments de la paire de Frenkel.

A 3 dimensions il y a 36 sites interstitiels possibles.

1. **Système en contact avec un thermostat**

L’un des deux systèmes est beaucoup plus gros que l’autre. Le plus gros est noté (c’est la source de chaleur ou thermostat), l’autre sera appelé simplement « système » et sera noté En termes d’énergies on a :

et

Quand fluctue, ne fluctue quasiment pas, on considèrera qu’elle reste constante, que donc on est en un point particulier de la courbe

où notamment on a :

apparaît comme fixée, on l’appellera **température canonique**.

On voit que le thermostat impose sa température.

La température du système est donc constante, en conséquence c’est un paramètre externe. La variable interne est l’énergie du système.

Ici on a donc relâché la contrainte sur et imposé une contrainte sur la température.

1. **Distribution canonique**

Considérons les systèmes et ci-dessus. Leurs états et énergies sont notés respectivement  ***, ,***et  . Les états et énergies de l’ensemble + sont et

**Problème :** quelle est la probabilité de trouver le système dans l’état *?*

(le problème se pose à fixée)

Du point de vue de l’énergie la situation est la suivante :

*:*

fixée

qui est équivalent à :

fixée

La probabilité d’observer le système dans un état d’énergie  (pour une valeur de son énergie égale à ) est proportionnelle au nombre d’états accessibles d’énergie pour le thermostat.

Dans la suite de notre développement la variable sera notée pour simplifier l’écriture.

On écrira :

*Soit :*

étant petit devant , il est raisonnable de faire un développement limité de au premier ordre au voisinage de ***,*** soit :

Avec : on écrira :

Soit de façon pratique :

Cette probabilité devant être normalisée on introduit la constante de normalisation :

Cette constante de normalisation, caractéristique du système à température *T*, est appelée « **fonction de partition** » du système.

d’où :

*C. 2*

Avec  est le facteur de Boltzmann

Récapitulons**:**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **microcanonique** | **canonique** |
| Paramètre externe |  |  |
| , avec |  |  |
| , avec |  | / |
| Calcul des probabilités : Etats accessibles / Fonction de partition |  |  |
| Fonction d’état |  |  |

La fonction sera présentée plus loin dans ce cours.

1. **Fonction de partition**
2. **Définition de la fonction de partition**

Paramètre externe :***T***

*C. 3*

Plus généralement on aura pour des états discrets dégénérés :

Où est la dégénérescence du niveau d’énergie , c’est-à-dire le nombre d’états d’énergie du système.

Et pour un continuum :

En effet dans ce dernier cas la dégénérescence  est remplacée par *,* où est la densité d’états du système, est l’énergie seuil correspondant à l’état le plus bas possible.

Autre méthode pour déterminer *:*

La probabilité de voir le système dans un état d’énergie compris entre et est donnée par:

C. 4

Où est le nombre d’états compris entre et

La probabilité étant normalisée on a :

D’où

*C. 5*

1. ***La fonction de partition* permet de connaître toutes les distributions de probabilités des grandeurs physiques relatives au système**

L’énergie moyenne du système se calcule à partir des énergies des différents états accessibles et de leurs probabilités respectives :

Calculons la dérivée logarithmique de la fonction de partition  par rapport à :

Soit :

D’où :

*C. 6*

**Par définition l’entropie** **est** :

L’entropie canonique s’écrit :

Donc :

soit :

*C. 7*

Or en assimilant l’énergie moyenne à l’énergie interne on fait apparaître l’énergie libre  :

il vient :

*C. 8*

et on a alors :

*C. 9*

En effet :

Or :

Donc :

*Quod erat demonstrandum !*

1. **Factorisation de *Z(T)***

Considérons un système composé de sous-systèmes indépendants (exemple : particules) ayant chacun plusieurs états possibles. On appellera les fonctions de partition des sous-systèmes.

Soient :

les états du sous-système et les énergies associées

les états du système : **,** et son énergie**:**

Chaque sous-système a pour fonction de partition :

Alors on a pour le système entier :

*C. 10*

*C. 11*

Où est la fonction de partition du sous-système

*C. 12*

Où est la dégénérescence du niveau

1. **Particules identiques sans interaction (gaz parfait)**

Soient particules identiques sans interaction entre elles (elles n’ont que de l’énergie cinétique).

Pour tout on a :

Donc : et

La fonction de partition d’une particule s’écrira donc :

Pour un grand nombre d’états on pourra considérer que l’on a sensiblement un continuum, et si les sous-systèmes sont confinés dans un volume on a :

On rappelle que chaque état occupe un volume égal à dans l’espace des (voir chapitre A). Et la densité d’états dans cet espace est donc :

Par ailleurs : avec ici

D’où il vient :

Soit :

La fonction de partition d’une particule libre est donc :

*C. 13*

où

*C. 14*

***Λ* est la longueur d’onde de « de Broglie »**

Pour les particules identiques et sans interaction la fonction de partition totale est donc :

D’où :

Et :

D’où :

**Remarque :** cette forme de l’entropie n’est pas extensive à cause du terme en , il y a donc contradiction avec la définition même de l’entropie . C’est le **paradoxe de Gibbs**.

Le problème vient du calcul présenté ci-dessus de qui ne tient pas compte de l’indiscernabilité des particules.

En effet : supposons systèmes (particules par exemple) distincts indiscernables et les deux configurations suivantes :

particules

Etats des particules

Dans le calcul de  ci-dessus on a compté 2 états différents pour les deux situations décrites ici. Or ces états sont identiques, indiscernables. On passe de l’un à l’autre par une permutation de deux particules indiscernables entre deux états .

Ainsi on comprend qu’il y a permutations possibles permettant d’atteindre des états équivalents, que l’on ne différencie pas. Il y a donc façons possibles d’atteindre une configuration correspondant au même état, il y a donc états identiques.

En conséquence chaque état a en réalité une probabilité plus grande que celle calculée précédemment, donc la fonction de partition sera en réalité fois plus faible que celle qui a été proposée ci-dessus.

Finalement pour **particules indiscernables** et indépendantes la fonction de partition totale est :

*C. 15*

Ou encore :

L’entropie est alors :

*C. 16*

***Equation de Sackur-Tétrode***

Cette équation est typique d'un gaz parfait monoatomique, non-dégénéré, non-relativiste.

Et cette fois le paradoxe de Gibbs est résolu !

**Remarque :** dans le cas général on n’a pas obligatoirement autant d’états que de particules

Soient les états λ1 λ2 … λp

Les nombres de particules par état  *n1 n2 … np*

une configuration est définie par l’ensemble des valeurs des :

le nombre des permutations est alors :

Dans le cas où le nombre moyen de particules par état est très petit devant 1 alors on retrouve :

Ceci représente **l’approximation** dite de **Maxwell-Boltzmann**, qui n’est valable qu’à haute température, lorsque le nombre d’états devient beaucoup plus grand que le nombre de particules.

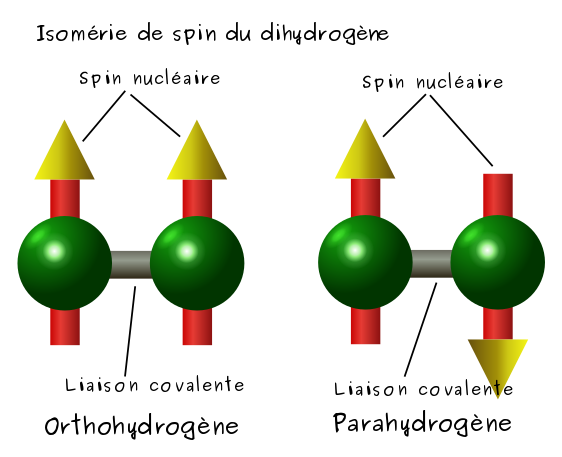
**Exercices**

1. **L’hydrogène moléculaire**

Soient molécules d’hydrogène en contact avec un thermostat à la température , très basse.

Une molécule H2 peut exister sous 2 formes : le parahydrogène et l’orthohydrogène. Le premier a une énergie nulle et un spin nul. Le deuxième a trois états possibles de même énergie et de spin donc pour lesquels peut prendre l’une des 3 valeurs -1, 0 ou 1.

Calculer , , ,



**Solution :**

Ici toute autre énergie que celle liée au spin est négligée. Par ailleurs à basse température l’hydrogène est solide, donc les particules sont discernables.

Les molécules sont indépendantes et on a donc N sous-systèmes que nous allons pouvoir traiter séparément. Pour chaque particule la fonction de partition est :

La fonction de partition totale est :

L’énergie interne est :

La probabilité de l’état ortho est :

Nombre moyen de particules sous forme ortho :

L’entropie est donnée par :

1. **Aimantation**
2. atomes libres et indépendants, portant un spin ½, sont dans une boite de volume , maintenus à température , non soumis à un champ magnétique. Calculer l’énergie interne, la pression, la capacité calorifique à volume constant de ce système, dont vous donnerez l’équation d’état.

La fonction de partition d’une particule s’écrira

Pour un grand nombre d’états on pourra considérer que l’on a sensiblement un continuum, et si les sous-systèmes sont confinés dans un volume on a :

Or : avec ici

D’où il vient :

Soit :

La fonction de partition d’une particule libre est donc :

où

pour N particules, qui sont ici indiscernables, on a :

1. Cette fois les atomes sont immobiles et plongés dans un champ magnétique d’induction . Calculer l’énergie interne, la pression, la capacité calorifique à volume constant ainsi que l’aimantation de ce système.

Cette fois le nombre d’états est discret, correspondant aux deux énergies .

Les atomes sont ici discernables donc :

L’aimantation moyenne est :

Donc

1. Reprendre l’exercice précédent en libérant les atomes, désormais libres dans le volume

Cette fois nous sommes en présence de N sous-systèmes indiscernables. La fonction de partition d’une particule libre est donc :

1. **Exemple de l’équilibre Cl2/Cl**

A la température ordinaire, le Chlore est un gaz constitué de molécules diatomiques Cl2. A plus haute température, on peut l’observer sous une forme monoatomique Cl. On se propose ici d’étudier l’équilibre entre ces deux formes, aux températures intermédiaires. On va pour cela déterminer d’abord les caractéristiques de chacun des deux gaz lorsqu’ils sont purs, ce qui permettra ensuite d’évaluer leurs proportions respectives en fonction de la température.

Les différents gaz que l’on aura à étudier seront toujours considérés comme parfaits, c’est-à-dire que l’on négligera les interactions entre les particules qui le constituent. L’indiscernabilité de ces particules sera traitée dans l’approximation classique de Maxwell-Boltzmann.

**A - Etude du gaz de Chlore monoatomique**

Une enceinte de volume contient atomes de Chlore Cl (), de masse , en contact avec un thermostat fixant la température .

1. Quelle est la fonction de partition de ce gaz ?

Le gaz est en contact avec un thermostat, il n’a aucun échange de matière avec l’extérieur donc nous sommes dans le cas où la distribution canonique s’impose.

Pour des particules indiscernables on a donc :

Avec et

1. En déduire l’énergie libre, l’énergie interne, la chaleur spécifique à volume constant et la pression du gaz Chlore monoatomique.

L’énergie libre est :

L’énergie interne est :

La chaleur spécifique est :

La pression :

Rappel :

D’où :

Et

**B - Etude du gaz de Chlore diatomique**

Une enceinte de volume contient molécules de Chlore Cl2 (), de masse ***,***  maintenues à la température par un thermostat.

Pour caractériser l’état d’une molécule, il faut se donner :

1. L’impulsion de son centre de gravité, qui fixe son état de translation ;
2. L’état de vibration des deux atomes l’un par rapport à l’autre ;
3. L’état de rotation de la molécule autour de son centre de gravité.

On va considérer successivement ces trois types de degrés de liberté, en supposant qu’ils sont indépendants les uns des autres (c’est-à-dire que l’énergie de la molécule est la somme de son énergie de translation, son énergie de vibration et son énergie de rotation).

1. Quelle serait la fonction de partition d’une molécule si on ne tenait compte que de ses états de translation ?

Cette fonction de partition serait :

et

1. Pour traiter le degré de liberté de vibration on suppose qu’on a affaire à un oscillateur harmonique à une dimension (oscillation de la longueur de la liaison interatomique autour de sa valeur d’équilibre), dont on connaît la pulsation propre ***.*** L’état de vibration de la molécule est alors caractérisé par un entier positif ou nul , l’énergie correspondante valant :

Oùest une constante positive connue.

Quelle serait la fonction de partition d’une molécule si on ne tenait compte que de ses états de vibration ?

Elle serait :

soit :

et :

1. Etant donné les températures auxquelles on s’intéresse, on va traiter les degrés de liberté de rotation par la Physique Statistique Classique (c’est-à-dire non quantique).

Cl

Cl

***θ***

***ϕ***

G

y

x

z

L’orientation de la molécule par rapport à un trièdre trirectangle de directions fixes attaché au centre de gravité G est repérée par les angles et (voir figure). Comme la rotation s’effectue librement (pas d’énergie potentielle) la fonction de Lagrange se réduit à l’énergie cinétique de rotation et s’écrit donc :

Où est le moment cinétique de la molécule par rapport à G.

1. Calculer les moments conjugués et des variables ***θ*** et ***ϕ*** :

**;**

Exprimer l’énergie de rotation en fonction des variables canoniques et , ce qui donne ici la fonction de Hamilton :

1. La molécule Cl2 étant constituée de deux atomes identiques, la fonction de partition associée aux états de rotation comporte un facteur ½ (indiquer succinctement pourquoi), et son expression est donc :

Calculer

Par suite de l’identité des deux noyaux de la molécule les deux positions opposées de l’axe de la molécule se distinguent seulement par la permutation des noyaux correspondant à un même état physique de la molécule. Il faut donc mettre un facteur pour ne pas compter deux fois le même état (ce ne serait pas le cas si on étudiait les molécules dissymétriques comme HCl par exemple).

Cl

Cl

***θ***

***ϕ ’ =ϕ + π***

G

y

x

z

Cl

Cl

***θ***

***ϕ***

G

y

x

z

On a alors :

1. Quelle est la fonction de partitiondu système constitué par les molécules Cl2?

Les molécules sont indiscernables donc :

1. En déduire l’énergie libre, la pression, l’énergie interne et la chaleur spécifique à volume constant du gaz de Chlore diatomique.

L’énergie libre est :

On retrouve donc ici la loi du gaz parfait

L’énergie interne vaut :

Quand T tend vers +∞ :

rappel : le développement de Taylor de autour de est :

Quand T tend vers 0 :

La chaleur spécifique vaut :

**C – Equilibre de dissociation des molécules de Chlore**

Dans une enceinte de volume , initialement à la température ordinaire, on introduit molécules de Chlore Cl2. On chauffe ensuite jusqu’à une température suffisante pour que puisse se produire la réaction réversible de dissociation-recombinaison :

Coexistent alors dans l’enceinte un gaz monoatomique et un gaz diatomique ; on suppose qu’ils restent parfaits et ne sont couplés entre eux que par la réaction ci-dessus.

1. En utilisant les résultats des parties **A** et **B**, écrire l’expression de la probabilité pour que ***n*** molécules Cl2 parmi les soient dissociées à la température .

Supposons que molécules de Chlore diatomique soient dissociées et calculons la fonction de partition du système.

Ce dernier est constitué de 2 sous-systèmes indépendants et discernables :

* Un constitué de molécules de Cl2
* Un constitué de atomes de Cl

Les fonctions de partition de ces deux sous-systèmes ont été calculées ci-dessus, elles sont respectivement :

et

La fonction de partition du système global est donc :

Considérons maintenant le système global comprenant *n* molécules dissociées. Il a états possibles de dissociation des molécules Cl2 pour ce système. Chaque état est caractérisé par une certaine énergie, déterminée par la quantité de liaisons Cl-Cl du système (le plus haut niveau d’énergie étant celui pour lequel les molécules sont dissociées et le plus bas celui lequel aucune molécule n’est dissociée). Par analogie avec le calcul de la fonction de partition du système à états nous dirons que la fonction de partition du système ici étudié est la somme des fonctions de partition de chacun des états.

C’est-à-dire :

La probabilité pour que le système ait molécules dissociées sera donc :

1. Calculer la valeur la plus probable de nombre .

C’est la valeur de qui maximise la fonction donc aussi la fonction

Posons

On a :

et :

Qui est nulle si :

(1)

Soit :

1. Montrer que, à l’équilibre thermodynamique, les pressions partielles (la pression partielle d’un gaz dans un mélange est celle qu’il exercerait sur les parois s’il occupait seul le volume disponible) et du gaz diatomique et du gaz monoatomique sont liées par la relation :

Où ***K(T)*** est une fonction de la température qu’on déterminera dans la limite

Où est la constante de Boltzmann

La pression d’un gaz est sensiblement proportionnelle au nombre de particules du gaz (que nous admettrons comme étant égal au plus probable). Donc :

Et

Les gaz dont nous nous préoccupons ici sont parfaits donc

On a alors :

Donc en utilisant la relation (1) on arrive à :

D’où

Pour on a :

et :

***Applications à contrôler****: En chimie, on donne l'entropie dans les conditions standard (25°C, P = 1. 10 5 Pa). Le calcul pour m = 40 uma donne : 154.8 J/K/mol*

*Quelques données Codata sont :*

* *Hélium : M = 4.002602 S° = 126.153(2)*
* *Néon  : M = 20.1797 S° = 146.328(3)*
* *Argon  : M = 39.948 S° = 154.846(3)*
* *Krypton: M = 83.80 S° = 164.085(3)*
* *Xenon  : M = 131.29 S° = 169.685(3)*
* *Radon  : M = 222 S° = 176.23*

1. **Système en contact thermique avec un réservoir de particules – Distribution grand canonique**

On appellera dorénavant « **Système** » l’ensemble spécifique de particules qui fera l’objet de l’étude, et « **Réservoirs** », d’énergie ou de particules, le ou les réservoirs avec lesquels le système échange. Le système échange de l’énergie avec un thermostat et de la matière avec un réservoir de particules. La contrainte sur le nombre de particules est donc levée.

1. **Réservoir de particules – Potentiel chimique**

Cette situation ne vaut que pour des particules indiscernables.

Dans le cas d’un thermostat on a la distribution canonique (système en contact avec un réservoir d’énergie) et on a :

*Figure 6* : *variations de l’entropie microcanonique en fonction de l’énergie du réservoir d’énergie*

Autour de l’entropie microcanonique du réservoir ne subit que des variations du 1er ordre. C’est-à-dire :

Dans le cas d’un réservoir de particules :

C’est l’ensemble « Système + Réservoir » qui est isolé. Le nombre de particules total est la somme des nombres de particules contenues dans le Système et dans le Réservoir :

Lorsqu’on relâche la contrainte sur alors varie peu.

***SR\*(ER,NR)***

*Figure 7 :* *variations de l’entropie microcanonique en fonction du nombre de particules du réservoir*

L’entropie microcanonique du réservoir subit des variations du premier ordre lorsque varie autour de , c’est-à-dire :

on définit le **potentiel chimique** de la façon suivante :

D. 1

où :  ***D. 2***

On pose

Le **potentiel chimique** apparait comme jouant ici un rôle similaire à celui que joue la température dans la distribution canonique.

1. **Distribution grand canonique**

**Problème :** quelle est la probabilité de trouver le système ***S*** dans l’état *?*

Cette fois l’état du système est défini par

***Notation :***

état du réservoir

étatdu système

(à près)

Chaque état du système est défini de la façon suivante :

*(1)*

*(2)*

fixé *(3)*

Tous les états individuels sont équiprobables, donc la probabilité de trouver le système dans un état donné satisfaisant les conditions ci-dessus (sur la valeur de l’énergie et du nombre de particules) est proportionnelle au nombre de façons de satisfaire ces conditions.

Cela correspond à un réservoir satisfaisant les conditions suivantes :

fixé

Donc est proportionnelle à , le nombre d’états accessibles :

On exprime l’entropie par un développement limité au premier ordre :

Soit :

Plus est grand, plus il y a un grand nombre de façons de retirer les particules du réservoir, plus l’entropie de ce dernier est grande.

Finalement :

dépend du réservoir par l’intermédiaire de la température et du potentiel chimique.

***Normalisation :***

*D. 3*

Où :

*D. 4*

***est la grande fonction de partition***

Où représente l’ensemble des états pour lesquels la valeur de l’énergie est et le nombre de particules est

1. **Grande fonction de partition**
2. **Relation avec  :**

Nous venons de voir que la normalisation de la probabilité se faisait grâce à la grande fonction de partition :

Introduisons une valeur particulière de , pour laquelle on définit la fonction de partition canonique

Soit l’ensemble des états pour lesquels

On a :

soit :

Finalement :

*D. 5*

**Application au gaz parfait** :

dans l’approximation de Maxwell-Boltzmann on a :

*D. 6*

D’où :

On reconnait le développement de Taylor de la fonction exponentielle ; d’où :

*D. 7*

est appelée **fugacité**

on remarque donc que plus la fugacité est grande et plus la probabilité de chaque état est petite, et compte tenu du théorème ergodique, plus la fugacité est grande, plus est court le temps où le système reste dans un état donné.

1. **Valeurs moyennes et fluctuations des variables internes**

Repartons de (*D. 4* ) :

Le nombre moyen de particules (ou éléments ou entités ou atomes ou molécules) dans le système sera donné par :

Soit :

*D. 8*

De même on a :

Soit :

D. 9

L’entropie est :

Soit :

*D. 10*

Par analogie avec l’énergie libre, , en distribution canonique, on définit une nouvelle grandeur thermodynamique que nous appellerons le **grand potentiel**, sous la forme :

*D. 11*

On retiendra que :

*D. 12*

*D. 13*

Et

*D. 14*

en effet :

Et, d’après ***D. 9***

Or d’après *D. 11* :

*D. 15*

1. **Factorisation de**

On envisagera la factorisation état par état et pour des particules indiscernables et indépendantes.

Pour une particule :

Etats individuels ***⎟ ⎟ ……***

***εα εβ εγ ……***

Pour le système considéré : état global :

Nombre de particules dans chaque état  ***……***

L’énergie du système est :

L’ensemble des valeurs prises par les , représente une configuration de l’état

Ici cette relation devient :

*D. 16*

Soit :

et :

*D. 17*

**Facteur correspondant à un état**

**Facteur correspondant à tous les états et une configuration**

**Facteur correspondant à toutes les configurations**

Posons**:**

*D. 18*

Il vient :

*D. 19*

1. **Mécanique statistique et thermodynamique**
2. **Tableau comparé des trois distributions**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **MICROCANONIQUE** | **CANONIQUE** | **GRAND CANONIQUE** |
| **Paramètres**  **extérieurs** |  |  |  |
| **Variables**  **internes** | *Y* | *E,y* | *E,N,y* |
| **Distribution de probabilités** | si  sinon |  |  |
| **Température** |  |  |  |
| **Fonction**  **de base** |  |  |  |
| **Fonctions thermodynamiques** | *constante*  *constante* | *constante* |  |

1. **Equivalence des trois distributions pour les grands systèmes**

*(dans le cadre de ce cours les démonstration seront au moins partielles)*

1. **Limite thermodynamique**

Ce sont les paramètres extensifs qui permettent de déterminer si oui ou non nous avons affaire à un grand système.

A la limite des grands systèmes la distinction entre paramètres externes et variables internes, libres de fluctuer, tombe.

En effet, les fluctuations des variables internes sont proportionnelles à donc pour chaque particule ces fluctuations relatives, en , sont nulles.

Définition : on dira qu’on atteint la **« limite thermodynamique »** lorsque les paramètres extensifs deviennent très grands, mais que leurs rapports restent constants, les paramètres intensifs restant également constants.

1. **Equivalence microcanonique/canonique**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Microcanonique** | **Canonique** | |
|  |  | |
|  |  | |
| **Pente :** | Où se situe surla courbe  ? | |
| Nous allons montrer queest la valeur de telle que la pente de  pour  est    **Pente :** | | Pour un continuum la probalitié de voir le systèmes dans un état d’énergie compris entre et est :  C. 4    est la valeur de qui annule la dérivée de par rapport à , d’où :  Donc |

Il reste un problème : a-t-on égalité entre et ?

Or

Donc :

Pour les grands systèmes on peut faire un développement limité deautour defonction de***,*** que l’on arrête au deuxième ordre en ***:***

Soit :

En posant (*B. 8*) :

On écrira :

D’où :

Or :

Donc :

Le dernier terme est négligeable pour les grands systèmes, d’où il reste :

( est proportionnel à et à )

pour les grands systèmes

1. **Equivalence canonique/grand canonique**

On va montrer que :

Où est une caractéristique de la distribution canonique et ***μ*** caractéristique de la distribution grand-canonique

La probabilité d’observer le système dans un état où il contient particules est égale à la somme des probabilités d’observer le système dans un état tel que

D’où :

Or

Soit :

rend par définition maximum, donc également, d’où :



On montre que (à admettre) :

D’où il reste que :

*E. 1*

Montrons maintenant que :

On a vu que  *D. 5* :

Compte tenu de *C. 8* : on peut donc écrire :

Pour les grands systèmes on peut faire un développement limité de autour defonction de ***,*** que l’on arrête au deuxième ordre en  ***:***

Avec *E. 1*  on arrive à :

En notant :

D’où il vient :

Et d’après *D. 10* : on a :

Soit :

*E. 3*

1. **Démonstration des 3 principes de la thermodynamique**
   1. **Premier principe :** il existe une fonction telle que lors du passage du système d’un état (1) à un état (2) on a :

*E. 4*

et représentent respectivement le travail et la quantité de chaleur reçus par le système lors de la transformation.

est **l’énergie interne** du système.

Pour un cycle fermé :

Pour une transformation infinitésimale :

Où représente une variation infinitésimale de la grandeur d’état alors que et représentent respectivement les quantités de chaleur et de travail apportées au système dans une transformation « élémentaire ». Ce ne sont pas des grandeurs d’états, d’où la notation en et , qui traduit le fait que ces grandeurs ne sont pas des différentielles.

Point de vue de la physique statistique : le premier principe ne traduit rien d’autre que la conservation de l’énergie totale du système, d’où l’assimilation de à l’énergie moyenne :

Dans le cas général :

Soit un système pour lequel un certain paramètre externe (par exemple le volume), ne varie pas, on alors :

d’où

Si aucun travail n’est fourni on pourra considérer que les niveaux d’énergie ne varient pas (*cf* par exemple *A. 11* )

On écrira donc que

or :

et :

d’où :

étant constantes on a :

Et :

*E. 5*

**L’effet de l’apport d’une quantité de chaleur au système apparaît donc comme correspondant à une réorganisation des probabilités d’occupation des niveaux d’énergie accessibles, qui restent eux inchangés dans la transformation.** C’est une perturbation du système, qui lui permet de passer d’un état à un autre. Cette perturbation cesse dès lors que le système s’est stabilisé dans un nouvel état. Il en est de même pour la quantité de chaleur, qui est une grandeur de transfert, et ne caractérise pas un état.

**La réorganisation des probabilités** apparait clairement si l’on écrit leur expression :

Où l’on voit que la probabilité augmente lorsque la température augmente.

Voyons ce qui se passe maintenant dans le cas où, dans une transformation, aucune quantité de chaleur n’est apportée au système :

**Théorème adiabatique** : il correspond au cas de transformations réversibles (dans la pratique c’est une bonne approximation des transformations quasi-statiques). Dans un cas quantique on dira que si la transformation se fait suffisamment lentement alors les niveaux d’énergie se déplacent en bloc, les probabilités d’occupation restant inchangées. On peut alors écrire :

Et :

*E. 6*

**Cette relation est bien connue en thermodynamique pour être caractéristique des transformations adiabatiques.** C’est là encore une perturbation du système, qui lui permet de passer d’un état à un autre. Cette perturbation cesse aussi dès lors que le système s’est stabilisé dans un nouvel état. Il en est de même pour le travail, qui est une grandeur de transfert, et ne caractérise pas un état. A cet égard rappelons ici ce qu’écrit Newton dans ses *Principia Mathematica* :

« …Cette force[[8]](#footnote-8) réside uniquement dans l’action et ne reste plus dans le corps quand cette dernière est finie. Car le corps conserve tout état nouveau qu’il acquiert par sa ***vis inertiae*** seulement. Les forces imprimées peuvent avoir des origines diverses : la percussion, la pression ou une force centripète... »

**On notera que l’effet de l’apport d’un travail au système apparaît donc comme correspondant au niveau quantique à un déplacement en bloc des niveaux d’énergie, les probabilités d’occupation restant inchangées dans la transformation.**

* 1. **Deuxième Principe :**

Considérons un système qui échange de l’énergie avec l’extérieur. Son entropie est donc donnée par :

***C.*** *7*

Relation que, d’après ce que nous venons de voir on pourra écrire :

*E. 7*

Sa fonction de partition :

***C. 3***

Au cours d’une transformation élémentaire l’entropie varie de :

Or :

Soit :

D’où :

Soit puisque et:

Et d’après *E. 5* **:**

Donc :

*E. 8*

Qui est bien l’une des expressions du 2ème principe de la thermodynamique.

* 1. **Troisième Principe**

Partant de :  ***C. 7***

La démonstration est non triviale

**Exemple de l’adsorption d’un gaz sur les parois du récipient qui le contient**

1. Dans un récipient de volume , en contact avec un thermostat à la température , on place un gaz parfait monoatomique constitué de atomes indiscernables de masse , qu’on traitera dans la limite classique. Déterminer la fonction de partition de ces atomes, leur énergie libre et leur potentiel chimique . Exprimer le potentiel chimique en fonction de la température et de la pression du gaz.

atomes de masse sans interaction, dans un volume

Avec

1. Des atomes (en nombre ) peuvent être « adsorbés » sur une paroi de surface . Sur cette paroi on peut les considérer comme un gaz parfait d’atomes indiscernables à deux dimensions. L’énergie d’un atome est alors de la forme :

Où est l’énergie de liaison entre un atome et la surface où il est adsorbé, et le vecteur d’onde associé à la particule. Ce vecteur d’onde est parallèle à la surface. Les atomes adsorbés sont en contact avec un réservoir de particules de potentiel chimique **.**

Calculer la grande fonction de partition des atomes adsorbés et le nombre moyen d’atomes adsorbés en fonction de la température, de , du potentiel chimique et de l’aire de la surface.

La grande fonction de partition est :

Où fonction de partition de atomes dont la fonction de partition individuelle est (les atomes étant assimilés à un gaz parfait ils ont un continuum de niveaux d’énergie) :

Calculons pour le problème à 2 dimensions :

Le volume occupé par une particule est

Dans l’espace des chaque état occupe un volume égal à

Ici , il s’agit du volume dans l’espace à 2 dimensions

Le nombre *dN(E)* d’états compris entre *E* et *E + dE* est :

pour calculer on calcule d’abord le nombre d’états d’énergie inférieure à la valeur *.*  D’après *A. 10* (cours) ce sont les états qui se trouvent à l’intérieur d’une sphère (à deux dimensions, donc un disque) de rayon dans l’espace des ***:***

D’où :

Et par suite :

Le nombre moyen d’atomes adsorbés est :

1. En fait ce sont les atomes de la question 1) qui peuvent être adsorbés sur la paroi de leur récipient.

Quelle est la condition d’équilibre du système ?

Calculer le nombre moyen d’atomes adsorbés par unité de surface en fonction de la pression et de la température du gaz.

Ce sont les mêmes atomes qui passent de l’état libre à l’état adsorbé sur la surface. On a donc ***Λa = Λg*** et à l’équilibre les potentiels chimiques sont identiques

Et le nombre moyen d’atomes adsorbés par unité de surface est donc :

1. Le gaz du récipient est maintenant de l’hydrogène H2 diatomique qui est adsorbé sous forme H sur les parois, donc avec dissociation simultané de la molécule. On appellera la fonction de partition d’une molécule libre H2 et on admettra qu’elle est de la forme sans chercher à déterminer , représente le volume.

Quelle est la condition d’équilibre du système et quelle en est la conséquence sur les potentiels chimiques de H2 et H ?

Calculer le nombre moyen d’atomes adsorbés par unité de surface en fonction de la température et de la pression ***p*** du gaz contenu dans le récipient.

Les molécules H2 se dissocient suivant la réaction :

A l’équilibre il n’y a pas de variation des potentiels thermodynamiques donc , soit :

Or car lorsqu’une molécule de H2 disparaît, ce sont 2 atomes d’hydrogène qui apparaissent.

D’où

Le nombre moyen d’atomes adsorbés par unité de surface est donné par :

Or

Et

Avec

Il vient :

D’où :

Et finalement :

**Electrons piégés dans un matériau**

Un solide contient sites discernables. Chaque site est susceptible de piéger :

* Soit un électron de spin qui a une énergie
* Soit un électron de spin qui a alors la même énergie
* Soit une paire d’électrons de spins opposés, qui a une énergie

Où et est positive et représente l’interaction entre électrons situés sur le même site. On néglige les interactions entre électrons qui se trouvent sur des sites différents.

1. L’ensemble est en contact avec un réservoir d’électrons de potentiel chimique et un thermostat à la température ***.***  Calculer la grande fonction de partition d’un site, le nombre moyen d’électrons piégés et l’énergie moyenne du solide.

La fonction de partition d’un site prend en compte les 4 états possibles (site vide, site contenant 1 électron de spin , site contenant 1 électron de spin , site contenant une paire d’électrons de spins opposés) soit :

On en déduit la grande fonction de partition des sites (discernables) :

Puis le nombre moyen d’électrons piégés :

L’énergie moyenne est :

Soit :

Finalement :

1. Le nombre total d’électrons dans le solide est égal à ***.*** Calculer en fonction de le potentiel chimique et le nombre moyen de sites vides, de sites contenant 1 électron, de sites contenant 2 électrons. Que valent , et à très basse et à très haute température ?

Le nombre d’électrons étant imposé, on détermine en écrivant , soit :

D’où :

soit :

Et :

A très basse température

Donc et

L’énergie est minimum, les électrons ne se mettent pas par paires car cela couterait l’énergie d’interaction

A très haute température

Donc   
 et

1. Le solide est placé dans un champ magnétique , chaque électron a un moment magnétique de module . Calculer le moment magnétique moyen du solide :
2. Quand il est en contact avec un réservoir d’électrons de potentiel chimique

En présence d’un champ magnétique les niveaux d’énergie sont altérés (la dégénérescence est levée) :

contribution à l’aimantation :

contribution à l’aimantation :

contribution à l’aimantation :

1. Quand le nombre total d’électrons dans le système est égal à ***N***

Si le nombre total d’électron est égale à ***N***, alors nous avons montré que :

D’où :

1. **Statistiques quantiques**

Un problème reste non résolu : celui de l’indiscernabilité des particules identiques. Cette propriété des objets quantiques ne se comprend pas immédiatement d’un point de vue classique. C’est le problème majeur de la statistique quantique.

En mécanique classique il est toujours possible (au moins théoriquement) de déterminer à tout instant les coordonnées et moments d’une particule. On peut donc suivre la trajectoire d’une particule dans *l’espace des phases [[9]](#footnote-9)* au cours du temps. Les particules possèdent une individualité qui s’exprime par le fait qu’on peut les numéroter et par le fait que l’on connait à tout instant leur état de mouvement.

En mécanique quantique cette numérotation des particules n’a pas de sens car il n’est pas possible de les localiser dans l’espace des phases, plus précisément qu’au volume près, d’un quantum d’espace des phases. Ceci est dû au principe d’indétermination de Heisenberg et à celui de la limitation des concepts. Les particules ne se déplacent pas sur des trajectoires individuelles dans l’espace des phases, mais sont réparties dans un certain domaine avec une certaine probabilité, on ne peut que déterminer la probabilité « totale » de trouver une particule dans une « cellule » élémentaire de volume de l’espace des phases. Mais on ne peut jamais savoir de quelle particule il s’agit.

1. **Indiscernabilité des particules**

Ce problème apparait véritablement avec le traitement quantique. Il s’agit de donner une solution exacte du problème. Nous sommes obligés de nous situer dans le cadre de la distribution grand canonique.

Intérêts :

* Le nombre de particules est indéterminé
* Cela permet un calcul exact pour l’indiscernabilité

1. **Formalisme des nombres d’occupation**

On considère un gaz parfait, ce qui a l’intérêt de constituer un système dont l’énergie est exclusivement cinétique. Nous sommes en présence de particules identiques et sans interaction.

Pour une particule : états individuels et énergies sont notés respectivement et

Il peut y avoir plusieurs états de même énergie , c’est le phénomène de dégénérescence.

Pour le système considéré : état global :

Energie et nombre de particules sont notés et

Il y a deux descriptions possibles :

1. **Une numérotation des particules avec précision de l’état de chacune d’entre elles** :

*Numéros des particules :*  ***……………***

*Etats :*  **………..**

*Energies :*  ***………***

L’énergie totale s’écrit alors :

Et

L’ensemble des états de chacune des particules définit l’état du système entier :  **……….. =**

Cette description n’est possible que si le nombre de particules est fixé. Il correspond donc au **cas canonique** et convient aux **particules discernables** (cas où on peut numéroter, donc identifier chaque particule).

On a vu que lorsque le système contient particules la fonction de partition s’écrit :

***C. 10***

Somme sur les particules

Soit :

En principe on devrait pourvoir factoriser cette fonction de la façon suivante :

Somme sur les états d’une particule

Mais ceci n’est pas possible (on ne peut y intervertir les signes ***Σ*** et ***Π*** ) à cause de la contrainte sur le nombre de particule (voir plus loin *F. 9* ) qui rend dépendants les états entre eux.

1. **On préfère dresser la liste des états individuels et dire combien de particules se trouvent dans chaque état.**

*Etats individuels :* … ***, ⎟ , ⎟…***

*Energies :* ***…εα , εβ , εγ…***

*Populations :* ***… , , …***

L’ensemble des populations des états individuels sera noté :

il définit une configuration du système global.

Pour ce dernier on a :

Somme sur les états individuels

On a vu que lorsque le système contient particules la fonction de partition s’écrit :

*F. 1*

Somme sur les niveaux d’énergie (ou les états individuels) caractérisés par les ensembles de populations

Où représente la dégénérescence du niveau lorsque les populations de ses sous-niveaux individuels sont **.** Cela renvoie ici à la discernabilité des particules : on différentie le cas où la particule *p1* occupe l’état *⎟* d’énergie *εβ* et la particule *p2* occupe l’état*⎟* d’énergie εγ  et le cas inverse oùla particule *p1* occupe l’état *⎟* d’énergie *εγ* et la particule *p2* occupe l’état*⎟* d’énergie*εβ*

Remarque :pourra encore s’écrire :

*F. 2*

1. Particules discernables :

*F. 3*

En effet :

***…***

Que l’on peut écrire :

Et où l’on voit que :

1. Particules indiscernables :

Cette notion d’indiscernabilité renvoie au principe de Leibniz, appelé *l’identité des indiscernables [[10]](#footnote-10)*

car on ne peut différencier les différentes façons de peupler un niveau d’énergie donné puisqu’ici on ne peut pas par définition « numéroter » les particules

*F. 4*

Cette somme est impossible à calculer sauf dans un cas : si la population moyenne des niveaux est petite devant **1** :

Supposons donc maintenant que ou . Ceci revient donc à se donner une configuration constituée d’une suite de états occupés.

On peut donc écrire que le système possède une fonction de partition qui se calcule comme suit :

Soit :

***F. 5***

Il est intéressant à ce stade de calculer le nombre moyen de particules occupant chaque état accessible

**Calcul de**

Nous allons montrer que, *dans le cas général* (discernable ou indiscernable) on a :

*F. 6*

D’après *F. 2* on a :

Donc :

Soit :

*Ce qu’il fallait démontrer !*

1. Particules discernables:

D’après *F. 3* **:** et

Donc (*F. 6*) :

Soit :

*Pour des particules discernables*

Où est ici la fonction de partition d’une particule

1. Particules indiscernables : nous faisons toujours l’hypothèse

On a donc :

***F. 5***

D’où, dans l’approximation de Stirling :

Avec *F. 6* on a :

Soit :

Et :

Dans l’approximation de Maxwell-Boltzmann (), on retrouve la même forme que pour le cas des particules discernables.

On retiendra donc que, dans le cas de l’approximation de Maxwell-Boltzmann, le nombre moyen de particules occupant un état est le même pour les particules **discernables** etles particules **indiscernables**, et est donné par :

*F. 7*

Où est ici la fonction de partition d’une particule

Par ailleurs étant données les expressions du potentiel chimique et de l’énergie libre :

*E. 1*

et

*C. 8*

Avec

on peut écrire :

D’où :

Soit finalement :

*F. 8*

*Pour des particules indiscernables*

Ceci représente la population dite de **Maxwell-Boltzmann**. On voit que est d’autant plus petit que le potentiel chimique *μ* est petit (ou très négatif).

1. **Solution exacte – grand canonique**

Nous nous intéressons ici aux particules indiscernables. Repartons de la fonction de partition (***F.4***) :

***F.4***

Avec :

*F. 9*

Cette forme de la fonction de partitionest inutilisable car, comme on l’a évoqué précédemment, on ne peut la factoriser (on ne peut y intervertir les signes ***Σ*** et ***Π*** ) à cause de la contrainte *F. 9* qui rend dépendants les états entre eux.

Pour s’affranchir de la contrainte *F. 9* il faut passer en distribution grand canonique.

La grande fonction de partition du système s’écrit alors (en sommant sur les états du système) :

*D. 4*

Soit en sommant sur les niveaux d’énergie des particules :

*D. 16*

et :

*D. 17*

Repartons de *D. 18* et *D. 19* :

Où le produit sur les est un produit sur les états du système.

Si on prend un système suffisamment grand pour qu’il puisse être considéré comme son propre réservoir de particules, alors on a :

*F. 10*

Cette dernière équation fixe la valeur du potentiel chimiquecar, comme on l’a vu ci-dessus :

**Rappels de mécanique quantique :** il existe deux types de particules, les fermions et les bosons

**Définition 1 :**

**Les fermions** sont des particules de spin multiple demi-entier du quantum d’action , entier

**Les bosons** sont des particules de spin multiple entier du quantum d’action , entier

**Définition 2 :**

**Les fermions** suivent le principe d’*« exclusion de Pauli »* : la population de chaque état vaut 0 ou 1, ou **. [[11]](#footnote-11)**

**Les bosons** ne suivent pas le principe de Pauli :

L’équivalence de ces deux définitions est traduite par le théorème dit de **« spin-statistique ».**

**Les fermions :**

La population de chaque état vaut ou . La fonction de partition associée à cet état est :

La population moyenne de chaque état est donc compte tenu de *F. 6* :

Et finalement :

***F. 11***

***Statistique de Fermi Dirac***

Ce nombre représente la population moyenne des états occupés par des fermions. Il correspond à ce qu’on appelle la **statistique de Fermi-Dirac**



***μ***

*Figure 8 : population moyenne d’un état d’énergie dans le cas de la statistique de Fermi-Dirac. On constate que μ est la valeur de ελ correspondant au point d’inflexion de la courbe*

L’entropie pour un gaz de fermions est donnée par *D. 12* :

Or :

*F. 12*

Et *(****F. 11****)* donne :

*D’où :*

Par ailleurs :

*D. 11*

Et *(D.19)*

Soit :

Et :

*F. 13*

***D. 12*** *,* ***F. 11***et***F. 12***permettent d’écrire :

Soit :

Donc pour calculer toutes les grandeurs intéressantes il suffit de connaître *.*

***Les bosons :***

La fonction de partition associée à cet état est cette fois :

Si , énergie du niveau fondamentale, alors ∀

En général (lorsqu’il n’y a que de l’énergie cinétique).

La population moyenne de chaque état est *F. 6 :*

Donc :

Finalement :

*F. 14*

***Statistique de Bose-Einstein***

*Ce nombre représente le taux moyen d’occupation des états occupés par des bosons. Il correspond à ce qu’on appelle la* ***Statistique de Bose-Einstein***

**

*Figure 9 : population moyenne d’un état d’énergie dans le cas de la statistique de Bose -Einstein.*

1. ***Statistiques de Fermi - Dirac***

Rappelons que le nombre moyen de particules occupant le niveauest donné par**:**

***F. 11***

Où le potentiel chimique **μ** est déterminé par la condition de normalisation :

***F.10***

Nous considèrerons ici les fermions comme des particules d’un gaz parfait, ce qui signifie que les paramètres thermodynamiques sont *,* et***.*** Le potentiel chimique ne dépend donc que de *,* et, d’où on écrira :

1. **Energie de Fermi**

**

***μ***

**F**

**1/2**

***2kBT***

***2kBT***

***ελ***

*Figure 10 : population moyenne d’un état d’énergie dans le cas de la statistique de Fermi-Dirac. On constate que passe de 1 à 0 sur un intervalle d’énergie de l’ordre de 4kBT (au point d’inflexion F, qui est un point d’inversion géométrique de la courbe , la pente de la tangente en ελ = μ vaut ).*

Cette courbe admet une symétrie par rapport au point F.

Soient et les abscisses de deux points symétriques par rapport à F. Ces deux valeurs sont liées par la relation :

Les nombres moyens de fermions dans les étatset sont respectivementet tels que :

La pente au point F (où ) vaut

L’équation de la droite tangente à la courbe en F est donc :

Sur cette droite les valeurs *et* sont atteintes respectivement pouret

On voit sur la *Figure 10 :* quepasse de *1 à 0* sur un intervalle d’énergie de l’ordre de *.* Cet intervalle diminue donc si la température baisse, et la courbe de Fermi tend vers une marche d’escalier pour la limite où T tend vers 0. Le potentiel chimique prendra alors la valeur et la marche sera positionnée en ***.*** A température nulle tous les fermions seront alors dans un état d’énergie inférieure ou égale à

On dira que les fermions sont « gelés » dans des états d’énergie

Cette valeur est appelée ***« énergie de Fermi ».***

1. **La limite de Maxwell – Boltzmann** (dite aussi « limite classique »)

Lorsquealors on peut écrire :

1. **Que se passe-t-il lorsque le volume du système augmente** alors que sa température et le nombre des fermions qu’il contient restent constants ?

Nous sommes alors dans une situation où le système est de plus en plus dilué.

La contrainte de normalisation est :

*G. 1*

A la limite thermodynamique on a de plus :

*G. 2*

Où est la densité d’états pour l’énergie et la population de ce niveau d’énergie. L’équation *A. 12* permet d’écrire en prenant en compte la dégénérescence en 2s + 1 des états de spin s :

Donc :

*G. 3*

On voit que lorsque le volume augmente àconstant cela signifie quediminue***.*** En conséquence la courbe représentantse déplace vers la gauche.

1. **Que se passe-t-il si la température du système augmente**alors que son volume et le nombre des fermions qu’il contient restent constants ?

Alors ***β*** diminue et pour rendre compte du fait que la valeur de  reste constante, ce qu’impose la condition de normalisation

*G. 1*

il faut que reste constant, donc que le potentiel chimique diminue. Là encore la courbe représentantse déplace vers la gauche.



La limite de Maxwell-Boltzmann est donc atteinte à haute température et à faible concentration (car c’est dans ces conditions que le potentiel chimique est petit).

1. **Comportement à basse température**
2. **A température nulle** le nombre total de particules est d’après *G. 2* et

*G. 3* :

Avec pour et si , soit :

Où :

*G. 4*



***θ(x)***

***μ0***



*Figure 11* *: population moyenne d’un état d’énergie dans le cas de la statistique de Fermi-Dirac à T = 0. On note que* où est la fonction de Heaviside.

Tous les niveaux d’énergie sont remplis ( ) du niveau le plus bas jusqu’au niveau

Pour s = ½ (cas des électrons) on en déduit :

est le niveau de Fermi donc :

d’où il vient :

Et l’énergie totale du système est alors :

Soit :

*G. 5*

1. **Au voisinage d’une température nulle : *T* ≠ 0 et *T* petit**

on entend par là où :

*G. 6*

cette dernière relation définit la ***« température de Fermi »***

A cette température il y a eu « dégel », et l’état d’énergie nulle a juste été atteint par le dégel. On peut écrire :

On « déplace donc légèrement la marche »

Avec la remarque :

Afin de déterminer introduisons une fonction , « bonne », telle que :

* *f(ε)* « bonne »

D’où :

Et :

Soit :

Posons

Il vient :

Puis avec

Soit :

Donc :

Donné dans les tables

Or par définition :

D’où :

Donc :

Finalement :

Retournons au calcul de ***μ*** :

Soit :

Donc :

*G. 7*

Or à T = 0 on a :

On peut inverser la relation *G. 7* en posant :

avec puisque diminue lorsque la température augmente

En effet, repartons de :

En négligeant  dans il vient :

D’où :

Finalement :

*G. 8*

l’énergie à température T se calculera par :

Où :

D’où :

Soit avec : et *a* < 0

Car :

Finalement :

soit :

*G. 9*

Par ailleurs on peut calculer la chaleur spécifique :

D’où :

*G. 10*

On voit que la chaleur spécifique tend vers à basse température. On dira que le gaz de Fermi est très réceptif d’énergie.

Compte tenu de *G. 5* et *G. 6* on a :

Or pour un gaz parfait on a :

Pour un gaz d’électrons on pourra écrire :

Avec :

L’effet de la température est de « dégeler » les électrons

**Electrons de conduction dans un métal**

On considère un métal pour lequel on supposera que le gaz d’électrons de conduction se comporte comme un gaz parfait (on négligera les interactions des électrons entre eux et avec les ions du réseau).

1. Soit α le nombre d’électrons de conduction par atome, ρ la masse volumique du métal et A sa masse atomique. Calculez le nombre d’électrons par unité de volume dans le métal, la distance moyenne entre deux électrons et la température de Fermi du métal.

Le volume occupé par un atome est : où N est le nombre d’Avogadro

Le volume occupé par un électron de conduction est donc

Le nombre d’électrons de conduction par unité de volume est

Et si on considère que ce volume est une sphère, alors la distance entre deux électrons de conduction est :

La température de Fermi est :

Où m est la masse de l’électron

1. Application numérique : le lithium, avec α = 1, ρ = 0,5.103 kg.m-3 et A = 7, et le fer, avec α = 2, ρ = 7,9.103 kg.m-3 et A = 56

Pour le lithium :

*n* = 4,5.1028 m-3

*λ* = 0,17 nm

*TF* = 5,5.104 K

Pour le fer :

*n* = 1,7.1029 m-3

*λ* = 0,11 nm

*TF* = 1,3.105 K

1. **Statistiques de Bose-Einstein**

Dans le cas de la statistique de Bose-Einstein nous avons vu que le nombre moyen de particule occupant le niveauest donné par***:***

*F. 14*

Où le potentiel chimique **μ** est déterminé par la condition de normalisation

donc on doit toujours avoir : *ελ - μ > 0* c’est-à-dire :

1. **Le facteur de Bose-Einstein :**

Etudions cette fonction :

**

*Figure 12 : population moyenne de bosons au niveau d’énergie .*

*est l’énergie minimum. Aux plus fortes valeurs de l’énergie la population est : qui correspond à la limite de Maxwell -Boltzmann*

A potentiel chimique constant l’effet de la température est indiqué sur le graphique ci-dessous.



*Figure 13 : effet de la température sur la population moyenne des bosons*

La condition de normalisation sur la population, lorsque les niveaux d’énergie peuvent être regardés comme un continuum s’écrit :

*H. 1*

A nombre de particules et volume constants :

* Si la température diminue alors le potentiel chimique augmente et la ligne verte de la figure 12 ci-dessus se déplace vers la droite (voir *Figure 14* )
* Si la température augment alors le potentiel chimique diminue, et la population devient systématiquement (voir *Figure 15* )



*Figure 14 : Effet sur la population de bosons de l’abaissement de la température à nombre de particules et volume constants*



*Figure 15 : Effet sur la population de bosons de l’élévation de la température à nombre de particules et volume constants*

Donc à nombre de particules et volume constants on retrouve la limite de Maxwell-Boltzmann à haute température. Les effets typiquement quantiques n’apparaissent qu’à basse température et à forte concentration.

1. **Comportement à basse température**
2. **Analyse grossière**

Repartons de

Si la température diminue, alors augmente et par suite la population tant vers zéro, quel que soit ***,*** à l’exception de .

Ceci signifie que toutes les particules sont sur le niveau fondamental pour

Vérifions qu’en effet on peut avoir lorsquetend vers

C’est-à-dire lorsquetend vers

**Ceci est impossible si**

Or, si ***μ*** tend vers 0 alors

Ceci implique que :

Que se passe –t-il pour les différents niveaux d’énergie ?

* Pour on a alors :

et donc

* Pour on a alors

Donc

et

Donc lorsque la température tend vers **tous les niveaux se vident à l’exception du niveau fondamental**

Ce phénomène s’appelle la ***condensation de Bose***

1. **Condensation de Bose**

Nous allons montrer que :

« *Il peut exister une température critique pour laquelle lorsque on a :*  *»*

Le potentiel chimique est donné par la condition de normalisation *H. 1* :

La question posée est donc : existe-t-il une température , pour laquelle on aurait  ?

Ceci revient à chercher, si elle existe, la valeur de telles que :

avec

Afin de déterminer nous allons calculer l’intégrale suivante :

Posons

Il vient :

L’intégrale est donnée dans les tables :

Or d’après *A. 12* :

et *G. 4* : ,

où l’on pose par exemple , soit

Il vient :

Soit :

*H. 2*

On remarque que la température critique est proportionnelle à la puissance 2/3 de la concentration de bosons. Elle définit deux phases qui existent respectivement pour les températures qui sont de part et d’autre de la valeur **.** Pour on a  et pour on a

Concrètement on observe cette transition seulement pour l’hélium, élément pour lequel la masse ***m*** est suffisamment petite.

A la température critique on associe une longueur d’onde dite « ***longueur d’onde thermique***», notée et définie par la relation ci-dessous :

Soit :

*H. 3*

La longueur d’onde thermique à la température critique devient de l’ordre de grandeur de la distance moyenne entre particules.

Que se passe-t-il concrètement lorsque devient inférieure à cette température critique ? On n’a observé un seul corps chimique pour lequel cette transition  → se produit, c’est l’hélium 4 (4He).

L’hélium est liquide à 4,2 K, lorsque l’on descend sa température au-dessous de 2,17 K un phénomène spectaculaire apparaît : l’hélium monte le long des parois du récipient qui le contient et en sort. Il devient « superfluide[[12]](#footnote-12) ». L’hélium « fuit » alors le long des parois, il s’étale le plus qu’il peut, jailli des récipients dans lesquels on tente de le confiner (c’est l’effet fontaine), sa viscosité et sa tension superficielle deviennent nulle, sa conductivité thermique devient infinie, de plus la chaleur ne diffuse pas comme dans la matière ordinaire, mais s’y propage sous forme d’ondes (appelées ondes de chaleur). **Aucune réaction chimique entre ces atomes n’est possible pour constituer des molécules[[13]](#footnote-13), et de ce fait son potentiel chimique devient nul**.

C’est la condensation de Bose. En fait ce phénomène ne se produit que pour l’hélium 4 (le plus courant dans la nature) dont le noyau est formé de 2 protons et 2 neutrons. Chacun de ces constituants est un fermion, mais l’association des 4 constitue un boson. L’autre isotope de l’hélium, 3He, qui comprend 2 protons et un neutron, se comporte comme un fermion et ne subit donc pas ce phénomène.

1. **Photons – Phonons Statistiques du Rayonnement**
2. **Photons – quantification du champ électromagnétique**
3. **Photon unique**

D’après Planck l’énergie de la lumière est quantifiée et le quatum d’énergie (énergie du plus petit « grain » de lumière, le photon, pouvant exister à fréquence ) est donné par :

Mais d’après l’électromagnétisme de Maxwell on peut aussi écrire l’énergie de l’onde électromagnétique sous la forme : où représente l’amplitude de l’onde électromagnétique.

Quel est la relation entre ces deux descriptions ?

On pose :

Où est le nombre de photons contenus dans l’onde électromagnétique considérée**.** Par ailleurs on a la relation de de Broglie (relativiste) :

D’où il vient :

Or la relativité nous donne pour une particule de masse :

On en déduit que la masse du photon est nulle.

Paradoxe :

L’état quantique du photon s’écrit  où peut prendre seulement les deux valeurs et

Or, pour un spin 1 on a en principe trois valeurs possibles de : et

Dans le cas du photon la valeur est interdite à cause de la masse nulle.

Les deux valeurs -1 et +1 correspondent à la polarisation circulaire droite ou gauche de la particule.

1. **Gaz de photons**

Soit une enceinte de volumemaintenue à température (corps noir), alors le nombre de photons qu’elle contient n’est pas fixé.

En effet, les parois de ce récipient émettent ou absorbent des photons à chaque instant.

*Remarque :* n’est fixé ni pour le système, ni pour le réservoir (parois + extérieur)

Par conséquent le potentiel chimique du réservoir défini par :

est difficile à calculer.

Or étant une grandeur d’état, sa valeur est fixée dès lors que l’état du système est fixé. On peut penser que, puisque l’entropie est indépendante du nombre de particules, alors :

et par suite le potentiel chimique est nul.

Une autre façon de voir les choses est de considérer le cas d’un rayonnement thermique à la température fixée. L’équilibre du système est obtenu pour une énergie libre minimum, soit :

On peut alors considérer que et donc d’après *E. 1* que :

*Autre approche* :

Nous allons voir que les photons sont des bosons. Calculons leur température critique de condensation (équation ***H.2***) :

**⇒** donc aucune « réaction chimique » n’est possible entre photons et par suite

1. **Statistique de photons – Distribution de Planck**

Nous allons montrer que les photons sont bien des bosons.

Considérons que le nombre de particules dans le système (corps noir) à température fixée est indéterminé.

Soit l’énergie d’un photon de fréquence

La liste des et des décrit entièrement le système.

Donc la fonction de partition s’écrit :

Le nombre moyen de photons dans l’état est (chapitre F) :

soit :

Et :

Donc :

Ou encore :

finalement :

les photons sont des **bosons** pour lesquels le potentiel chimique ***μ*** est nul.

*Autre raisonnement :*

Nous sommes en présence d’une suite finie de fréquences pour ces photons qui n’interagissent pas entre eux.

Donc la fonction de partition peut s’écrire (particules discernables) :

Où

avec

soit :

*ce qu’il fallait démontrer !*

Quant à l’énergie moyenne à la fréquence , elle est due à l’ensemble des photons à cette fréquence, soit :

1. **Rayonnement du corps noir**

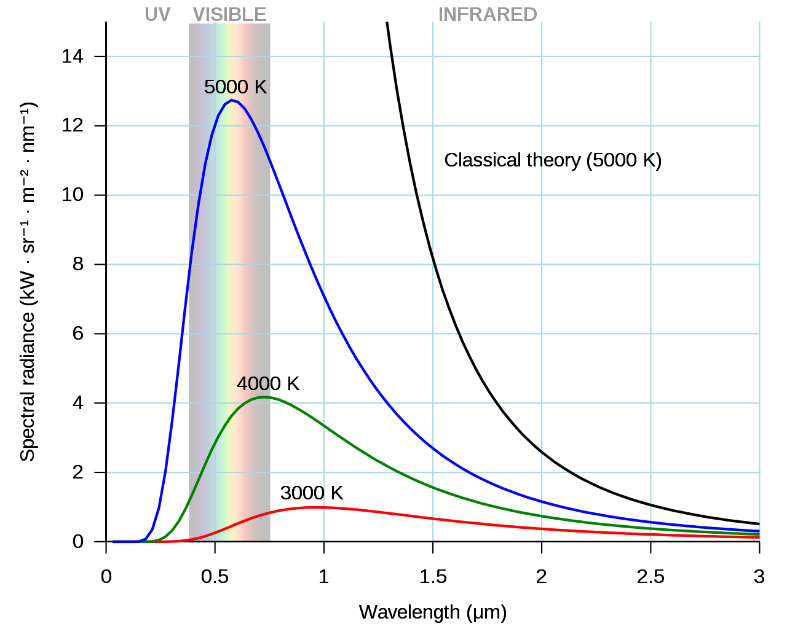
Calculons la densité d’états pour un gaz de photons :

terme dû au spin du photon

Soit :

finalement l’énergie moyenne de la cavité que représente le corps noir :

La densité d’énergie spectrale est donc :



Posant fait apparaitre une intégrale tabulée :

On retrouve ainsi la loi de Stefan :

Où est appelé luminance

1. **Phonons : Quantification des modes propres**

Pour une introduction à se paragraphe on se reportera au complément N°2 K ci-dessous.

De même qu’on écrit comme suit le *Lagrangien* dans le cas d’un système à *n* atomes dans l’espace à 3 dimensions :



Où T est l’énergie cinétique et V l’énergie potentielle.

On écrit le *Hamiltonien*  correspondant de la façon suivante :

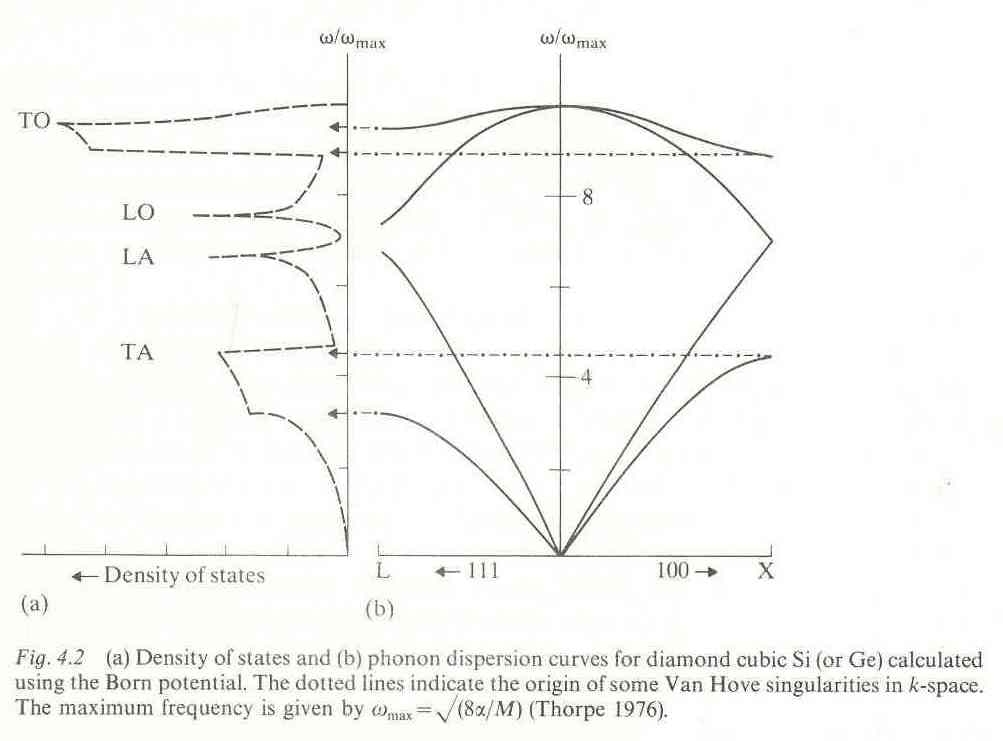


où représente les pulsations des modes de vibration. On admettra facilement que pour un cristal à *N* mailles, contenant chacune *s* atomes (*n = N.s* atomes en tout dans le cristal), dans l’espace à 3 dimensions, on a 3*s* courbes de dispersion (branches). Le *Hamiltonien* peut s’écrire de la façon suivante (toujours en sommant sur tous les modes de vibration) :



où la première sommation concerne les *N* vecteurs d’onde de la 1ère zone de Brillouin, et la deuxième somme porte sur les 3*s* branches des courbes de dispersion.

Ci-dessous sont représentées les courbes de dispersion des modes de vibration dans le silicium et le germanium cristallins.



*Figure 16* *(a) : densité d’états*

*(b) : Courbes de dispersion pour le silicium (ou le germanium) en structure cubique dite « diamant »*

On montre en mécanique quantique que l’on peut introduire le moment conjugué de Langrange  (correspondant à la quantité de mouvement), d’où :



On reconnaît ici que le *Hamiltonien* est écrit sous la forme d’une somme de *Hamiltoniens* d’oscillateurs harmoniques. Le système (le cristal) apparaît donc comme un ensemble de *3Ns* oscillateurs harmoniques, chacun étant caractérisé par l’énergie moyenne suivante :

où dépend de la température *T* et représente le nombre d’oscillateurs élémentaires de pulsation

Il nous reste à déterminer ce que vaut . Selon la mécanique quantique, ce nombre représente le nombre d’oscillateurs à la pulsation

La contribution à l’énergie interne des modes de vibration à la fréquence sera donc s’il y a dans le système vibrations de pulsation .

Si on admet que peut prendre n’importe quelle valeur, alors la fonction de partition permettant de décrire le système sera :

Et la valeur moyenne de la contribution à l’énergie des modes de vibration à la fréquence sera :

Soit :

Ou encore :

Posons :

Et

On a donc :

Et finalement :

or :

où :

On voit donc que le nombre moyen de modes de vibrations, que nous appelons donc phonons de pulsation à la température ***T*** suit la statistique de Bose-Einstein.

**Occupation des niveaux d’énergie**

Nous venons donc de montrer que ***n*** qui dépend de ***r*** et de ***q*** (donc de la courbe de dispersion sur laquelle se trouve le mode de vibration et du vecteur d’onde de celle-ci), se met sous la forme suivante :



suit donc la statistique dite de « Bose-Einstein ».

L’énergie moyenne contenue dans le cristal et due aux modes de vibrations de pulsation *ωrq* sera donc :



Ce sont les travaux de Igor Ievguenievitch Tamm (Prix Nobel de Physique 1958) qui ont ainsi fait apparaître en 1930 l’idée d’un quantum de vibration, caractérisée par l’énergie et l’impulsion . En 1932 Yakov Ilitch Frenkel propose, par analogie avec le « ***photon****»*, quantum de vibration électromagnétique, de baptiser « ***phonon****»* le quantum de vibration mécanique.

**Remarque 1 :** à température nulle est nul. Il reste cependant une contribution à l’énergie du milieu : . Cette contribution est la conséquence du principe d’indétermination de Heisenberg, qui met en évidence la *limitation des concepts*, chère aux fondateurs de la mécanique quantique, elle est interprétée comme l’énergie des fluctuations quantiques du vide.

**Remarque 2 :** Calculons la contribution d’un phonon à la quantité de mouvement d’une chaîne linéaire à ***N*** atomes d’un seul type, de masse ***m*** et de périodicité spatiale ***a***.

L’atome en position le ***nième*** atome a un état de vibration caractérisé par :

L’impulsion de cet atome est :

Pour un phonon donné, l’impulsion totale, indépendante du temps, de la chaîne linéaire complète (à N atomes) est donc :

Or, d’après les conditions cycliques de Born Von Karman (BVK), l’état vibrationnel du premier atome de la chaîne est le même que celui du dernier (le *N ième*), donc :

Et par suite , sauf si

Donc on ne peut pas dire que représente la quantité de mouvement réelle du quantum de vibration puisque seuls les phonons de centre de 1ère zone de Brillouin, caractérisés par , ont une contribution à la quantité de mouvement totale.

Le quantum de vibration ou ***phonon***, caractérisé respectivement par l’énergie et l’impulsion et , est donc une ***pseudo particule***, qui possède néanmoins toutes les caractéristiques lui permettant d’être traité dans les interactions matière-rayonnement, ou rayonnement-rayonnement (exemple photon-phonon), soit il respect par exemple le principe de conservation de l’énergie et de l’impulsion.

Chaque point des courbes de dispersion  correspond à un ***phonon***.

est le nombre de pseudo particules de vibration, de ***phonons***, identiques.

**Le phonon est un boson :**

Puisque le ***phonon*** suit la statistique dite de Bose-Einstein, c’est un ***boson***. Cela signifie que le nombre de phonons dans le même état de vibration à un endroit donné de l’espace peut être mathématiquement infini, et à température *T* il est égal à  donné ci-dessus.

1. **Complément 1 : éléments de théorie cinétique des gaz**

La thermodynamique est la science de la chaleur et du travail. Cette dénomination est issue des deux mots grecs *thermon* et *dynamis* (chaleur et puissance). Elle décrit le monde en utilisant des paramètres globaux comme la température, la pression, le volume, la composition chimique, mais notre intuition nous porte plus facilement vers des raisonnements où apparaissent des objets individuels. Afin de lui permettre de se développer nous allons commencer ce cours en prenant en considération de qui se passe au niveau des objet individuels qui sont mis en jeu dans les problèmes que nous aurons à traiter : les atomes et les molécules.

1. Rappels **mathématiques : quelques intégrales**

Nous allons calculer les intégrales du type suivant :

Pour cela nous évaluerons d’abord et

D’où en variables polaires :

Nous allons don d’abord calculer

Posons

d’où :

Et :

finalement : et

Par ailleurs en dérivant par rapport à on obtient :

Qui est une relation de récurrence permettant de calculer tous les dès que l’on dispose de et

Donc :

Par ailleurs, pour *n* pair :

pour *n* impair :

*N* = 6,02 1023

1. **Le gaz parfait – Hypothèse fondamentale**

Le gaz parfait : on considère un système de particules de dimensions très faibles par rapport à leurs distances mutuelles moyennes. Ces particules sont supposées sans interaction.

Remarque : cette image est une simplification de la réalité puisque chaque particule crée un champ qui induit des interactions entre elle et les autres particules.

***Hypothèse fondamentale*** : ***le chaos moléculaire***

* On néglige les forces d’interaction entre les particules
* On leur applique la loi des chocs élastiques (conservation de l’impulsion et de l’énergie lors des chocs).
* Le mouvement de ces particules est régi par la mécanique classique.

Les trajectoires sont donc rectilignes et uniformes car il n’y a pas de force (les interactions ne se manifestent qu’au moment des chocs).

Connaissant le mouvement de chaque particule on pourrait penser pouvoir déduire les propriétés macroscopiques du gaz. Ceci est impossible pratiquement à cause du très grand nombre de variables nécessaires pour décrire le système (3 coordonnées d’espace et 3 coordonnées de vitesse par particule qui sont d’un nombre de l’ordre de grandeur du nombre d’Avogadro). De plus c’est inutile car si l’on considère une masse donnée de gaz, ce gaz présente des propriétés qui sont indépendantes des positions initiales des particules.

En outre un gaz occupe tout le volume qui lui est offert (résultat non trivial).

Nous allons faire une étude statistique des gaz (ce n’est pas de la physique statistique, qui considère des états quantiques ; donc plus précise la physique statistique permet de retrouver les résultats de la théorie cinétique, la réciproque quant à elle est fausse).

On considère des mouvements chaotiques ininterrompus. Vitesses et positions sont alors des grandeurs aléatoires. Ceci définit le chaos moléculaire. C’est l’énergie moyenne des particules qui nous intéresse.

Nous nous servons de la mécanique classique, donc la vitesse est considérée comme une variable « continue ». Par conséquent la probabilité pour qu’une particule ait une vitesse donnée est nulle.

On définit la probabilité pour que la vitesse soit égale à à près par :

A trois dimensions et sur un axe on écrira :

***Distribution des vitesses dite « de Maxwell »*** :

On exprime la probabilité d’observer la vitesse à près comme proportionnelle à en introduisant la densité de probabilité  :

A trois dimensions on écrira :

est la probabilité que le vecteur pointe dans l’élément de volume

La densité de probabilité ne dépend que du module de la vitesse.

Chaque particule est mobile mais le fluide est globalement immobile.

Donc est une fonction aléatoire.

On en déduit que la densité de probabilité se met sous la forme ci-dessous :

**(1)**

Quelle est la forme que doit avoir  ?

Faisant on obtient :

**(2)**

Faisant dans l’équation **(1)** on obtient :

**(3)**

Faisant seulement dans **(1)** on obtient :

**(4)**

Soit d’après **(3)** et **(4)**:

soit:

Posons alors :

Et

Il vient : et

Posons , nous obtenons :

et

En supposant constant et en faisant varier on peut écrire :

Une variation quelconque de l’argument ne modifie pas et on peut donc écrire :

Avec soit

Donc : ;

Posons , il vient alors :

Dans l’exponentielle il apparaît ainsi un terme d’énergie cinétique

Il apparaît maintenant que la probabilité qu’une particule ait la vitesse  à près est :

Où la constante d’intégration doit satisfaire la condition de normalisation

Il vient alors :

D’où

Et

représente la probabilité que la première coordonnée de coordonnée la vitesse soit comprise entre et , la deuxième entre et , la troisième entre et . Donc représente la probabilité pour que le vecteur , dans l’espace des vitesses, dit « espace de phases », pointe dans le petit élément de volume parallélépipédique centré sur le point de coordonnées ( et d’arrêtes , , . Or on ne s’intéresse pas à la direction de chaque particule donc on considèrera la probabilité que le vecteur vitesse pointe dans l’espace des phases entre les deux sphères de rayon et , évènement dont la probabilité est (avec passage en coordonnées sphériques ici notées ) :

Finalement la probabilité qu’une particule ait une vitesse de module compris entre et est :

Ceci est la loi de Maxwell de répartition des vitesses



**Fonction quasi parabolique**

*Figure 1 :* *distribution des probabilités du module des vitesses*

1. **Définition des vitesses caractéristiques**

Vitesse la plus probable :



*Figure 2* : *Positionnement de la vitesse la plus probable sur la distribution des probabilités du module des vitesses*

D’où

Soit :

Vitesse moyenne :

Vitesse quadratique moyenne :

Energie du gaz :

Soit un gaz constitué de atomes (resp. molécules) contenu dans une enceinte fermée. Chaque atome (resp. molécule) se déplace avec à la vitesse avec la probabilité . Il contribue donc pour une valeur à l’énergie de ce gaz, dont nous admettrons ici et démontrerons plus loin qu’il s’agit de l’énergie interne .

Cette énergie due à un atome peut donc être calculée de la façon suivante :

Soit pour tout le gaz

1. **Définitions de Pression et Température**

Nous allons faire intervenir la notion de choc contre une paroi.

Justification : nous sommes en présence de molécules en mouvement ininterrompu, il y a des chocs contre les parois et (suivant le principe d’action-réaction) les molécules possédant une impulsion avant le choc rebondissent. Par conséquent la quantité de mouvement se trouve modifiée et il y a une impulsion sur la paroi, c’est-à-dire une pression.

1. **Fréquence des chocs sur la paroi :**

- Considérons les molécules qui ont une vitesse définie en module et direction

- le nombre de leurs chocs pendant le temps sur l’élément de surface est :

Où est le nombre de molécules ayant une vitesse (à près) par unité de volume

* Soit le nombre total de molécules par unité de volume
* La probabilité qu’une molécule ait la vitesse (à près) est :
* La fréquence des chocs dus aux molécules de vitesse (à près) rapportée à l’unité de surface est :

Avec, comme nous l’avons vu ci-dessus :

D’où il vient l’expression de la fréquence des chocs rapportée à l’unité de surface, toutes molécules et vitesses comprises est :

Finalement :

1. **Pression sur une paroi**

Une molécule possédant une quantité de mouvement selon rebondit avec la quantité de mouvement

La variation de la quantité de mouvement à cette occasion est donc :

La variation de l’impulsion sur l’élément de parois de surface pendant le temps due aux molécules de vitesse (à près) est donc :

La contribution correspondante à la pression est :

Soit :

Et :

Dans l’équation de Maxwell pouvait dépendre de la température. Elle y apparaît ici comme proportionnelle.

pour 1 mole

Or étant proportionnelle à la température on écrira

Il s’en suit que :

Or la loi des gaz parfaits donne pour une mole

D’où il vient : constante dite des gaz parfaits

Et est appelée constante de Boltzmann

est la température cinétique

Revenons à :

Soit :

Où représente l’énergie cinétique moyenne pour des molécules non relativistes.

Or est aussi l’énergie interne, d’où il vient :

Qui est *l’énergie d’agitation thermique moyenne pour une molécule*.

**Quelques conséquences**:

* pour (nombre d’Avogadro) molécules on écrira : et

pour une mole.

est appelée capacité thermique molaire à volume constant

* apparait ici comme proportionnelle à l’énergie cinétique moyenne des molécules. Ce peut-être une méthode pour définir la température cinétique
* Les vitesses caractéristiques sont proportionnelles à et dépendent de la masse, donc de la nature chimique de la molécule.
* La température absolue T est aussi une mesure de la vitesse moyenne des molécules
* Pour des molécules diatomiques (leurs mouvements de rotation n’a pas de contribution à la pression) voici quelques exemples :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **T = 273 K** | **T = 6 000 K** |
|  | 1846 m/s | 8653 m/s |
|  | 462 m/s | 2163 m/s |

Comparons ces valeurs à celles des vitesses de libération des différentes planètes du système solaire :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **planètes** | **Vitesse de libération** | **commentaire** |
| La Lune | 2 375 m/s | Pas d’atmosphère |
| Mercure | 2 375 m/s | Pas d’atmosphère |
| Mars | 3 250 m/s | Pas d’atmosphère |
| La Terre | 11 200 m/s | Possède une atmosphère |
| Vénus | 11 000 m/s | Possède une atmosphère |

On comprend grâce au simple petit modèle de la théorie cinétique  des gaz que la température a été très élevée à un moment de l’histoire des toutes ces planètes, conférant aux gaz des vitesses supérieures aux vitesses d’évasion de plusieurs d’entre elles, qui ont alors perdu leur atmosphère.

**Loi de Dalton**:

La pression totale dans une enceinte contenant un mélange de gaz est égale à la somme des pression partielles de chacun des gaz :

**Principe d’équipartition**:

L’énergie cinétique a donc une contribution de par degré de liberté

Ainsi pour un gaz monoatomique (3 degrés de liberté de translation) on a :

Pour un gaz diatomique, avec deux degré de liberté supplémentaires de rotation on a :

Pour un gaz dont les molécules sont constituées de plus de 2 atomes il y a un angle de rotation supplémentaire, donc :

*«*On peut rire , soit , mais on conviendra que l’image que je viens de développer est acceptable , qu’elle ne contient aucune contradiction en elle-même *».*

Ludwig Boltzmann,

*Leçons sur la théorie des gaz*

1. **Complément 2 : Étude des vibrations d’un système de points matériels**

L’espace des configurations : soit un système de ***n*** masses.

G est le centre de gravité du système au repos

A trois dimensions le système est décrit par 3*n* coordonnées

**x1**

**x2**

**x3**

**x4**

**x5**

**x6**

**G**



à tout instant  où 

 : coordonnées au repos, représentent un vecteur défini dans le repère du centre de masse du système des *n* masses

 : variations de  , représente un vecteur défini dans le repère des masses.

L’espace des configurations est un espace vectoriel de dimension *3n* dont les éléments sont les vecteurs 

Avec ces notations les énergies cinétique *T* et potentielle *V* s’écrivent :



et 

car cette énergie ne dépend que de la distance entre les atomes. On ne connaît pas *a priori* sa forme, donc on l’écrit comme un développement limité autour de la position d’équilibre :



À l’équilibre, l’énergie potentielle est minimum, donc le gradient est nul :  ∀ i

Par ailleurs on choisit le « zéro » de l’énergie pour que  soit nul. En conséquence on a :



Dans l’approximation harmonique on ne prend en compte que les termes d’ordre 2 de ce développement, en négligeant les termes d’ordre supérieurs.

On écrira donc simplement :



Posons maintenant  , *[Vij]* est un tenseur symétrique de rang 2

Effectuons le changement de variable suivant :  il vient alors :

 où  et

 où 

*A* appelée **matrice dynamique** du système.

On fait alors un nouveau changement de repère afin de se placer dans le repère propre de la matrice *A*.

Dans le nouveau repère on écrit : 

Avec *[M],* matrice de changement de base on peut écrire :

*qi = MijQj*

Dans son repère propre la matrice *A* est diagonale :



On a alors : 



les *Qi* sont ici des modes découplés

*remarque :* ∀*i, λi* > 0 car si on écarte le système sa position d’équilibre il tend toujours à y revenir ⇒ *λi = ωi2*

Le *Lagrangien* d’un système de *n* atomes dans l’espace à 3 dimensions s’écrira donc :



et l’équation du mouvement d’un tel système, appelée équation de Euler-Lagrange  est :



cette équation, compte tenu de l’expression de *L*, se transforme en :

 avec *λi* ≥ 0

dont les solutions sont :



soit :



*Qk* représente une composante d’un ***mode propre de vibration.***

Le mouvement réel des atomes s’écrit comme suit dans le repère des masses :



soit 

remarques : en général

* 3 des *λi* sont nulles car elles correspondent aux translations globales du système
* 3 des *λi* correspondent aux rotations globales du système

Cas particuliers :

***n* = 1 :** le système ne contient qu’un seul atome, il y a 3 degrés de liberté, les mouvements sont des translations

***n* = 2 :** il y a 6 degrés de liberté, dont 3 de translations globales, 2 de rotations globales et 1 de vibration, comme indiqué sur la figure ci-dessous.

x1

x2

x3

la rotation autour de *Ox1* n’a aucune signification physique car il n’y a pas de moment cinétique sur cet axe.

***n* = 3 :** 9 degrés de liberté dont 3 de translations globales, 3 de rotations globales et 3 de vibrations

Exemple :

Considérons la translation d’ensemble selon *Ox1* pour un système à *n* atomes dans un espace à 3 dimensions.

 est un vecteur à 3*n* coordonnées, toutes égales entre elles.

Avant translation les coordonnées de configuration du système sont 

Après translation elles sont 

Les énergies potentielles avant et après translations sont respectivement :

 et 

On sait par ailleurs qu’une translation d’ensemble selon *Ox1* n’affecte pas l’énergie potentielle interne du système.

Donc *V = V’*

Or le calcul donne :



d’où : 

*V = V’* impose donc ce qui signifie que est vecteur propre de la matrice *A*, avec la valeur propre 0

Les translations d’ensemble correspondent donc bien à des valeurs propres nulles.

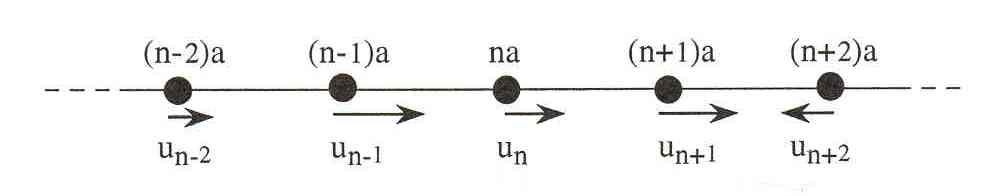
Chaque système matériel possède des fréquences propres. Exemple : les fréquences propres d’un pont, voir pont du Tocama, effondré en 1940 :

<http://www.wat.tv/video/effondrement-pont-tacoma-en-1940-2thv7_2ey61_.html>

**II. Quantification**

1. Rappels de mécanique classique :

***a) Chaîne infinie à 1 type d’atome :*** on modélise la chaîne par des atomes de masses *m*, espacés d’une distance *a* reliés entre eux par une liaison assimilable à un micro-ressort de raideur *k*



Les vibrations qui se propagent dans la chaîne sont les solutions de l’équation suivante :



Les solutions se mettent sous la forme  où la pulsation est :



La relation de dispersion est la suivante :



La pulsation est donc une fonction périodique de *q* et il suffit de la représenter sur une seule période, centrée sur *q* = 0, appelée « **1ère zone de Brillouin** »



*Courbe de dispersion de la chaîne linéaire à 1 type d’atome de masses* ***m****, de périodicité* ***a****, liaison interatomique est assimilable à un ressort de raideur* ***k***

1. ***Chaîne infinie à 2 types d’atomes :*** on modélise la chaîne par des atomes de masses *M1*  et *M2*  espacés d’une distance *a* reliés entre eux par une liaison assimilable à un micro-ressort de raideur *C*

M2

M2

M2

M1

M1

M1

***na***

***(n+1)a***

***(n+2)a***

***(n+3)a***

***(n-1)a***

***(n-2)a***

***un-1***

***un***

***un+1***

***vn-1***

***vn***

***vn+1***

Les vibrations qui se propagent dans la chaîne sont les solutions du système d’équations suivant :





Les solutions se mettent sous la forme  et où la pulsation prend les deux séries de valeurs ci-dessous :



où 



*Courbes de dispersion de la chaîne linéaire à 2 types d’atomes espacés d’une distance* ***a*** *(remarque : la périodicité du réseau est ici 2a), de masses* ***M1*** *et* ***M2*** *(****M1*** *<* ***M2****) et dont la liaison interatomique est assimilable à un ressort de raideur* ***C***

Montrons comment apparaît la quantification en retournant au cas simplifié de la chaîne à 1 type d’atome  de périodicité *a*.

On remarquera qu’en centre de zone de Brillouin la valeur de  pour les branches acoustiques, représente la vitesse des ondes sonores dans le matériau.

1. Conditions cycliques de Born – von Karman :

Soit un cristal cubique de 1 mm de côté, de périodicité *a* = 3 Å

*Cristal :* volume *V* = 1021 Å3, surface *S* = 6.1014 Å2

*Cellule cubique élémentaire* *:*

vol. *v* # 30 Å3, surf. *S* # 10 Å2

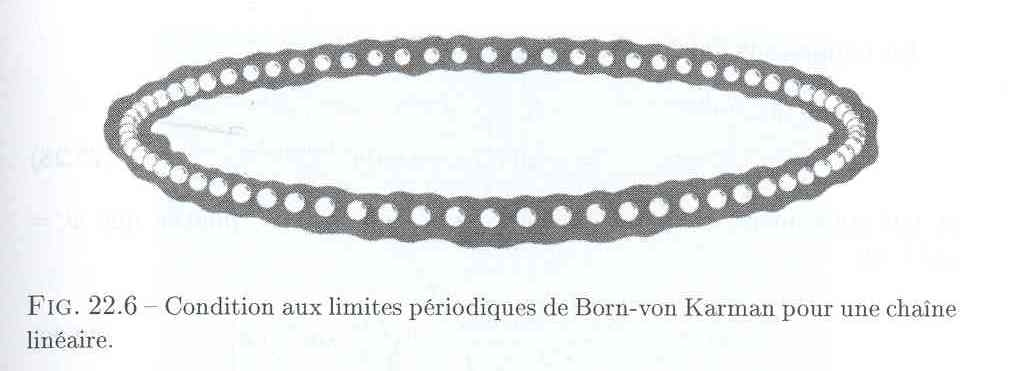
Le nombre d’éléments chimiques élémentaires dans le cristal est :

*Nv* # *V/v* # 3.1019

Le nombre d’éléments chimiques élémentaires à la surface du cristal est :

*NS* # *S/s* # 6.1013

*NS << NV* donc dans une première approximation on peut négliger les effets des atomes qui se trouvent à la surface du cristal. On affectera ainsi arbitrairement un état de vibration identique à deux atomes situés à deux extrémités opposées du cristal. Dans le cas d’une chaîne linéaire à *N* atomes cela revient à refermer la chaîne sur elle-même (d’où la dénomination de « *conditions cycliques*»).



Dans ce cas les états de vibration *un* du *nième* atome  et *un+N* celui du *n+N* ième seront tels que :



Où  représente le vecteur d’onde

Ce qui impose : *qNa = 2πp* , *p* entier relatif, d’où



Il y a quantification du vecteur d’onde.



**Alphabet grec**



1. Le terme « microscopique » est ici utilisé à la façon des spécialistes de mécanique quantique. Attention à ne pas confondre avec le sens que ce mot peu avoir aujourd’hui pour les spécialistes de sciences des matériaux à l’heure des nanosciences où le qualificatif « microscopique » est utilisé pour ce qui est caractérisé par des dimensions de l’ordre du micromètre, comme celui de « nanoscopique » pour l’échelle de l’ordre du nanomètre. [↑](#footnote-ref-1)
2. Ceci est l’interprétation donnée dans l’ouvrage de Sylvie Vauclair, intitulé « Eléments de physique statistique. Hasard, organisation, évolution », dans son édition de 1993, InterEditions, Paris. Il faut noter que d’autres interprétations sont sensiblement différentes, notamment celle présentée par Dominique Lecourt dans son Dictionnaire d’histoire et philosophie des sciences (PUF 2006 pour sa quatrième édition, 2ème tirage : janv. 2010) [↑](#footnote-ref-2)
3. Clausius dans son mémoire intitulé *« Sur l’application du principe de l’équivalence des transformations au travail intérieur »*, paru en 1862, essaye de mieux définir l’effet de la chaleur sur les corps en introduisant une nouvelle grandeur nommée « *désagrégation* ». Il écrit : « l’action de la chaleur tend toujours à diminuer la cohésion des molécules, et lorsque celle-ci est vaincue, à accroître leur distance moyenne. Pour pouvoir exprimer mathématiquement ce fait, nous représenterons le degré de division du corps par une nouvelle quantité que nous nommerons la *désagrégation* du corps, et au moyen de laquelle nous pouvons définir l’action de la chaleur en disant simplement *qu’elle tend à augmenter la désagrégation*. » [↑](#footnote-ref-3)
4. « Dictionnaire d’histoire et philosophie des sciences », ***op. cit.*** [↑](#footnote-ref-4)
5. Né le [30](http://fr.wikipedia.org/wiki/30_avril" \o "30 avril) [avril](http://fr.wikipedia.org/wiki/Avril) [1916](http://fr.wikipedia.org/wiki/1916) à [Petoskey](http://fr.wikipedia.org/wiki/Petoskey), mort dans le [Michigan](http://fr.wikipedia.org/wiki/Michigan) - [24](http://fr.wikipedia.org/wiki/24_f%C3%A9vrier) [février](http://fr.wikipedia.org/wiki/F%C3%A9vrier_2001) [2001](http://fr.wikipedia.org/wiki/2001) à [Medford](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Medford_(Massachusetts)&action=edit&redlink=1), [Massachusetts](http://fr.wikipedia.org/wiki/Massachusetts). Il est l'un des pères, si ce n'est le père fondateur, de la [théorie de l'information](http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_l%27information). [↑](#footnote-ref-5)
6. Exemples donnés par Carlo Rovelli, *Par-delà le visible, La réalité du monde physique et la gravité quantique,* Ed. Odile Jacob, coll. Sciences, 2014 [↑](#footnote-ref-6)
7. Eléments de physique statistique. Hasard, organisation, évolution. Sylvie Vauclair, 1993, InterEditions, Paris [↑](#footnote-ref-7)
8. Ici comprendre « le travail » [↑](#footnote-ref-8)
9. L’ « espace des phases » est un concept introduit par Josiah Willard Gibbs et qui est défini par un espace à 6 dimensions : 3 associées à la position (généralement notée *q*) de la particule étudiée et 3 associées à sa vitesse ou son impulsion (généralement notée *p*). [↑](#footnote-ref-9)
10. Dans *« La renaissance du temps, pour en finir avec la crise de la physique »*, Dunod, coll. Quai des sciences (2013), p. 126, Lee Smolin écrit : « si les propriétés d’un corps – les propriétés par lesquelles nous l’identifions et le distinguons des autres corps – sont en relation avec d’autres corps, alors il ne peut y avoir deux corps ayant le même ensemble de relations au reste de l’univers. Si deux choses ont exactement les mêmes relations avec le reste de l’univers, c’est qu’elles sont une seule et même chose. Nous avons là un des principes de Leibniz appelé *l’identité des indiscernables*. C’est une conséquence du principe de raison suffisante, car s’il y a deux entités distinctes ayant les mêmes relations au reste de l’univers, il n’y a aucune raison pour qu’elles soient telles qu’elles sont et ne puissent être échangées. Cela équivaudrait à un fait concernant le monde n’ayant aucune explication rationnelle ». [↑](#footnote-ref-10)
11. A l’intérieur d’un système les particules qui obéissent au principe d’exclusion de Pauli ont la propriété particulière qui est qu’une particule de ce genre-là ne peut pas tolérer la présence d’une autre particule du même genre dans un seul et même état quantique [↑](#footnote-ref-11)
12. ### Sébastien Balibar dans sa conférence sur la superfluidité donnée dans le cadre de l’Université de tous les Savoir questionne et dit : «Peut-on voir au moins une propriété quantique de la matière à l'œil nu ? Oui, il suffit de regarder de l'hélium liquide à suffisamment basse température. Le liquide qui cesse de bouillir, jaillit en fontaine lorsqu'on le chauffe, s'écoule sans viscosité hors des récipients où l'on tente de l'enfermer (d'où son nom de " superfluide ")... Ces propriétés surprenantes ont été associées au comportement collectif quantique des atomes, ce phénomène est connu sous le nom de " Condensation de Bose-Einstein ". Les différents états de la matière correspondent à différents degrés d'ordre ou de désordre. Lorsqu'un liquide cristallise, par exemple, c'est la position des atomes dans l'espace qui s'ordonne. Lorsqu'un fluide devient superfluide c'est leurs mouvements qui deviennent collectifs. De même qu'un superfluide coule sans viscosité, un supraconducteur conduit l'électricité sans résistance. La superfluidité est semblable à la supraconductivité des métaux. Connue depuis 1937 dans l'hélium, la superfluidité a été découverte en 1999 dans différentes vapeurs alcalines. La rotation d'un superfluide est très particulière, parce que quantifiée. Dans l'hélium comme dans le rubidium, on observe à l’état superfluide, des tourbillons quantiques où la vitesse du fluide est reliée à la constante de Planck. Exemple d’utilisation intéressante de la superfluidité : elle peut servir à mesurer la rotation de la terre. Par ailleurs : on pense que l'intérieur des étoiles à neutrons est superfluide. »

    ### <http://www.canal-u.tv/video/universite_de_tous_les_savoirs/la_superfluidite.1075>

    [↑](#footnote-ref-12)
13. Pour s’en convaincre, il suffit de revenir à la définition donnée en physique statistique du potentiel chimique (voir D. 1) , ou mieux encore à la définition donnée en thermodynamique. Partant de

    D’où il vient :

    On voit que si l’un des potentiels chimiques est non nul, puisqu’alors il est négatif, la diminution des potentiels thermodynamiques (tendance spontanée d’un système livré à lui-même), favorise toute réaction chimique, qui entraine une diminution du nombre des constituants dont les potentiels chimiques sont faibles (en valeur absolue), au bénéfice de ceux dont les potentiels chimiques sont forts. Il y a création de molécules. [↑](#footnote-ref-13)