

Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Eléments de physique statistique

janvier 2004

Table des matières

Chapitre 1

Introduction : l'échelle microscopique

La science que nous allons effleurer permet de faire le lien entre les mondes macroscopiques et microscopiques. A notre échelle, macroscopique, on peut définir l'état (ou macroétat) d'un système en se donnant les valeurs de toutes ses variables thermodynamiques indépendantes : pour le gaz parfait, il suffit de fixer trois termes parmi la pression P , le volume V , la température T ou le nombre de particules N .

Un corps macroscopique est constitué d'un ensemble extrêmement grand de composants élémentaires (particules) tels que les atomes, les molécules, les électrons, les nucléons ... Au niveau de ces constituants, on étudie le système à l'échelle microscopique. Les constituants élémentaires des corps

- sont extrêmement petits : leurs propriétés sont souvent dominées par les phénomènes quantiques
- sont extrêmement nombreux : on ne peut les traiter individuellement, mais comme éléments particuliers d'un ensemble aux propriétés plus globales

A un instant donné, les particules d'un système sont dans une certaine configuration qu'on appelle *micro-état*. Il est impossible de déterminer le micro-état d'un système macroscopique : en effet, pour une mole de gaz (\mathcal{N} particules), il faudrait connaître $3\mathcal{N}$ positions et $3\mathcal{N}$ vitesses... Voyons quelques exemples.

1.1 L'atome d'hydrogène

Un atome d'hydrogène est un système constitué d'un proton et d'un électron qui interagissent par l'intermédiaire d'une force coulombienne attractive. Dans une image classique, les deux particules tournent autour du centre de masse de l'atome, mais le proton étant 1836 fois plus lourd que l'électron, il est raisonnable d'approcher que le nucléon est immobile et que l'électron tourne autour de lui. Ce sont donc les caractéristiques de son mouvement, à lui et à lui seul, qui vont déterminer les propriétés chimiques de cet élément, et on est ramenés à l'étude d'une seule particule, l'électron.

Dans cet exemple très simple, l'énergie potentielle de l'électron est de nature coulombienne, définie à une constante près que l'on supposera nulle de manière à annuler cette énergie lorsque proton et électron sont infiniment éloignés. Cette énergie devient de plus en plus négative à mesure que les deux corps se rapprochent. L'énergie totale E (cinétique et potentielle du système) peut refléter deux cas :

- si $E \geq 0$, on a un *état de diffusion* comme on peut l'observer lors de la collision d'un électron sur un proton. E peut varier de façon continue et prendre toutes les valeurs possibles comprises entre zéro et l'infini.
- si $E < 0$, on a un *état lié*. L'électron et le proton restent toujours très proches, et ne peuvent s'éloigner indéfiniment l'un de l'autre. Contrairement à ce que prédit la mécanique rationnelle, la mécanique quantique a montré que seules certaines valeurs de l'énergie E étaient permises.

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (1.1)$$

où n est un entier strictement positif appelé *nombre quantique principal*. L'état *fondamental* de l'atome d'hydrogène correspond à $n = 1$ et vaut $E_1 = -13,6 \text{ eV}$. Les états d'énergie supérieure sont dits *excités* et correspondent à $n > 1$.

Pour un état d'énergie donnée, on a plusieurs configurations possibles, correspondant aux nombres quantiques l , m , s et s_z qui obéissent aux lois suivantes :

- $0 \leq l \leq n - 1$: l est le nombre quantique secondaire ; il est lié au moment angulaire orbital de l'électron
- $-l \leq m \leq +l$: m est le nombre quantique magnétique ; il est lié à la projection du moment cinétique orbital sur l'axe de référence (Oz)
- $s = \frac{1}{2}$: ce nombre quantique est appelé nombre quantique de spin, et correspond à un degré de liberté purement interne à l'électron. Il n'a pas d'équivalent classique, même si on lui associe souvent l'image d'une rotation de la particule autour de son axe de symétrie
- $-\frac{1}{2} \leq s_z \leq \frac{1}{2}$ est le nombre quantique lié à la projection du spin sur l'axe (Oz). Ce nombre ne peut varier que par sauts d'une unité, et ne peut prendre ici que deux valeurs.

Chapitre 2

Postulats

Avant tout, il convient de poser comme *axiome* la conservation de l'énergie, dont le premier principe de thermodynamique est une forme particulière.

2.1 Premier postulat

Tous les micro-états accessibles à un système isolé en équilibre sont équiprobables : si $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états accessibles à un système isolé en équilibre, la probabilité pour qu'il soit dans un micro-état donné est $1/\Omega(E)$. Si ce n'est pas le cas, le système est hors d'équilibre, et il va évoluer de manière à satisfaire au postulat d'équiprobabilité.

En effet, si la seule information que nous ayons sur le système est son énergie E , avec éventuellement d'autres contraintes sur certains paramètres (volume, nombre de particules...) il n'y a à priori aucune raison de favoriser un micro-état plutôt qu'un autre. En ce sens, ce premier postulat est l'hypothèse la plus raisonnable qu'on puisse formuler.

2.2 Second postulat

A un instant donné, un système isolé en équilibre se trouve dans un micro-état et un seul. Au cours du temps, le système change de micro-état par suite des interactions résiduelles associées à l'incertitude en énergie δE . Sur un temps "infini" (très long), le temps passé par le système dans chacun des micro-états est le même pour tous (premier postulat). Au lieu de considérer un seul système, et de suivre son évolution au cours du temps, on peut considérer un ensemble de systèmes à un instant donné. Cet ensemble est construit de manière à ce que la probabilité d'obtenir l'un d'entre eux dans un micro-état particulier soit la même quel que soit le micro-état considéré. Si l'ensemble est constitué de $N \rightarrow \infty$ systèmes, il y en a $N/\Omega(E)$ dans chaque micro-état. La probabilité d'observer un système dans un micro-état particulier est encore $1/\Omega(E)$. En physique statistique, une collection de systèmes qui sont des répliques exactes, au niveau macroscopique, du système initial, constitue un **ensemble**.

La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de systèmes.

Ce postulat, appelé **hypothèse ergodique**, est lié au premier puisqu'il suppose implicitement

l'équiprobabilité des micro-états.

2.3 Entropie statistique

Pour caractériser l'état macroscopique observé d'un système à l'équilibre, Boltzmann fit donc l'hypothèse suivante :

Pour un système isolé, en équilibre, l'état macroscopique observé est l'état macroscopique le plus probable, c'est-à-dire celui pour lequel l'entropie statistique est maximale.

2.3.1 Théorie informative de l'entropie

Shannon fit le lien avec une théorie de l'information très abordable : un message contient d'autant plus d'informations qu'il est peu probable et donc surprend davantage à sa réception ; aux limites, lorsqu'un message est totalement prévisible (probabilité $P_s = 1$) l'information qu'il contient est nulle, alors que s'il est parfaitement original ($P_s = 0$), l'information qu'il transmet est infinie.

Considérons un système à N micro-états accessibles. On est amené à définir l'information manquante de ce système $\mathcal{I}(N)$ ¹ telle que $\mathcal{I}(1) = 0$ et $\mathcal{I}(M) > \mathcal{I}(N)$ si $M > N$.

L'additivité de cette information manquante conduit à la définir sous la forme logarithmique

$$\mathcal{I}(N) = C \ln N$$

Cette expression très proche de celle de l'entropie statistique amène à poser $C = k_B$ et à parler d'*entropie d'information*.

On écrira la probabilité d'occuper le micro-état s P_s . Dans ce cas, on aura évidemment

$$\sum_{s=1}^N P_s = 1$$

. Considérons un ensemble de N systèmes identiques ; lorsque $N \rightarrow \infty$, $N P_s$ systèmes correspondent au cas où l'état microscopique est s . Cependant, système après système, on ne sais pas dans quel ordre les résultats apparaissent. Toutes les possibilités étant équiprobables, leur nombre est

$$\frac{N!}{\prod_{s=1}^N (N P_s)!}$$

On en déduit l'information manquante

$$\mathcal{I}_N = k_B (\ln(N!) - \sum_{s=1}^N \ln(N P_s)!)$$

¹L'information qu'on a sur le système peut s'évaluer par le quantité $-\mathcal{I}$, minimale si l'information manquante est maximale, et inversement.

et dans le cas où $N \rightarrow \infty$, la formule de Stirling $\ln n! = n \ln n - n$ permet d'obtenir

$$\mathcal{I}_N = k_B (N \ln(N) - N - \sum_{s=1}^N N P_s \ln(N P_s) + \sum_{s=1}^N N P_s)$$

soit en développant et en introduisant la normalisation des probabilités,

$$\mathcal{I}_N = -k_B N \sum_{s=1}^N P_s \ln(P_s)$$

c'est-à-dire, par système,

$$\mathcal{I} = \frac{\mathcal{I}_N}{N} = -k_B \sum_{s=1}^N P_s \ln(P_s)$$

Cette dernière expression constitue une définition de l'entropie d'information. Dans le cas où toutes les configurations sont équiprobables, $P_s = \frac{1}{N}$ et on retrouve

$$\mathcal{I} = k_B \ln(N)$$

Dans le cas où la probabilité P_s dépend du micro-état s , le système n'est pas en équilibre statistique : la notion d'entropie statistique peut ainsi être généralisée à un système hors d'équilibre. L'équilibre statistique est atteint lorsque tous les micro-états accessibles sont équiprobables, c'est-à-dire lorsque

$$P_s = \frac{1}{\Omega(E)}$$

et dans ce cas, dans ce cas seulement,

$$\mathcal{I} = S = k_B \ln \Omega(E)$$

Il est donc possible, dans la suite de cette étude, de confondre S et I : à l'équilibre, l'entropie est maximum donc l'information est minimum. L'entropie constitue donc une mesure du désordre : plus il est grand, plus S est grande ; le désordre est maximum à l'équilibre.

Cherchons à vérifier ce que l'on obtient en déterminant le maximum de S lorsque la probabilité P_s varie. L'existence de la contrainte

$$\sum_s P_s = 1$$

permet d'utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange, selon laquelle rechercher le maximum de S revient à trouver celui de \mathcal{F} telle que

$$\mathcal{F} = -k_B \sum_s P_s \ln(P_s) + \lambda (\sum_s P_s - 1) \quad (2.1)$$

soit la condition

$$\frac{d\mathcal{F}}{dP_s} = -k_B \ln(P_s + 1) + \lambda = 0 \quad (2.2)$$

On en déduit ainsi

$$P_s = \exp\left(\frac{\lambda}{k_B} - 1\right) \quad (2.3)$$

On obtient donc que tous les états microscopiques d'un système isolé sont équiprobables, ce qui constitue l'hypothèse microcanonique.

Notons que dans ce cadre d'étude microcanonique, on écrira donc que $P_s = \frac{1}{\Omega}$, ce qui conduit à l'expression de l'entropie

$$S = -k_B \sum_s \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = -k_B \left[\frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right)\right] \times \Omega \quad (2.4)$$

c'est-à-dire

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (2.5)$$

qui est inscrite sur la tombe de Boltzmann à Vienne, et que l'on prendra comme définition de l'entropie statistique.

2.3.2 Irréversibilité

Soit un système isolé en équilibre statistique, dont l'état macroscopique est déterminé par un ensemble de contraintes externes. C'est, par exemple, le cas d'un gaz enfermé dans un volume V : le volume imposé constitue une contrainte pour ce gaz. Soit $\Omega = \Omega_i$ le nombre de micro-états accessibles à ce système. Si on supprime ou plusieurs de ces contraintes, le nombre de micro-états accessibles sera en général plus grand, et le système va évoluer de manière à pouvoir accéder à tous ces micro-états. Prenons Ω_f le nombre des micro-états accessibles dans l'état final lorsque les contraintes ont été enlevées. Lorsque le système sera en équilibre statistique, tous ces micro-états seront équiprobables avec une probabilité $1/\Omega_f$.

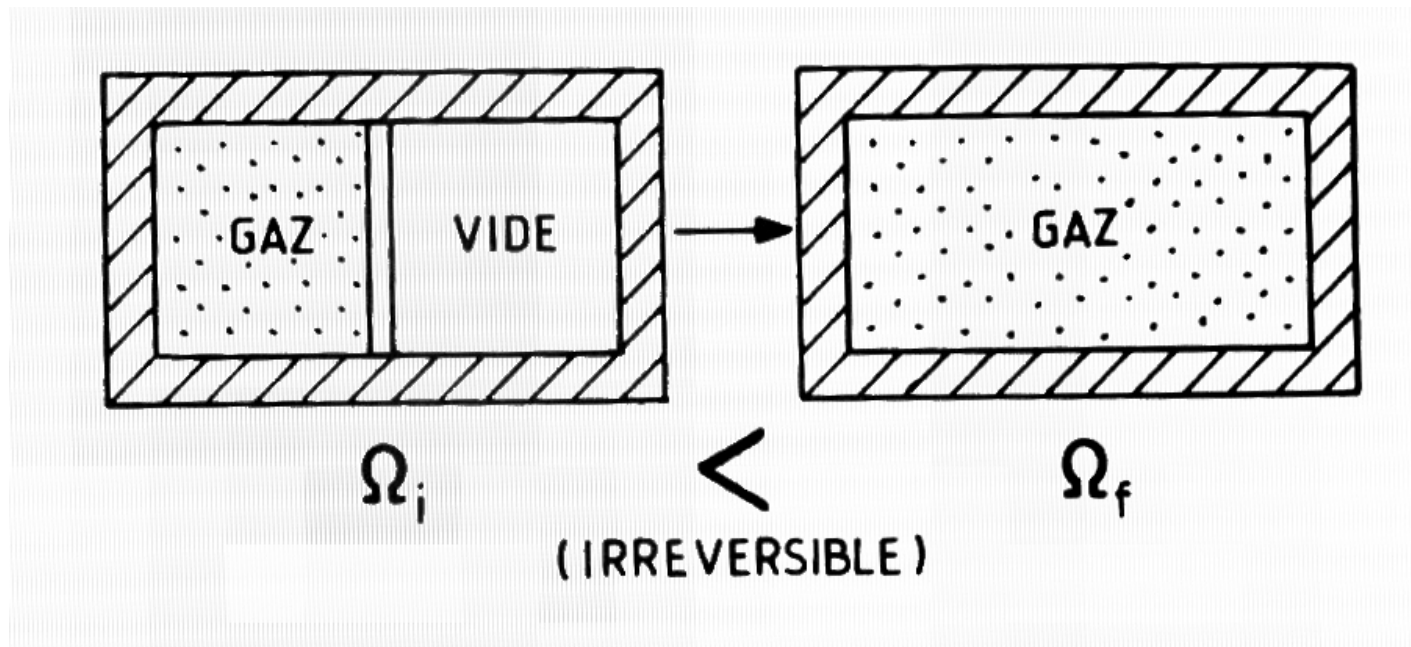
- si $\Omega_f > \Omega_i$, la transformation est irréversible car même si on rétablit les contraintes, on ne reviendra pas dans la situation initiale.
- si $\Omega_f = \Omega_i$, la transformation est *réversible* : si l'on remet les contraintes sur le système, on revient dans l'état initial.

Une transformation réversible se fait donc à entropie constante puisque le nombre de micro-états ne change pas. On peut aller d'un état initial vers un état final de diverses manières : si, à chaque étape de l'évolution du système, celui-ci passe par une séquence d'états en équilibre statistique, la transformation est dite *quasi-statique*. Une transformation réversible est toujours quasi-statique, mais l'inverse n'est pas vrai puisqu'il peut y avoir accroissement de l'entropie lors d'une transformation quasi-statique. Lorsque $\Omega_f > \Omega_i$, on peut revenir à l'état initial (c'est-à-dire diminuer l'entropie que système, à l'aide d'une transformation qui met en jeu des moyens extérieurs, mais le système n'est alors plus isolé.

2.3.3 Système de particules discernables à deux états

Intérêt de l'étude

Ce système joue un rôle très important en physique : il constitue un modèle simple et efficace pour étudier le comportement de systèmes physiques importants, tels qu'une assemblée



de particules qui se répartissent dans les deux compartiments identiques C_1 et C_2 d'un récipient rigide et calorifugé une fois supprimée la cloison interne. Ce modèle permet encore d'interpréter la formation d'alliage par mélange binaire de métaux et d'expliquer les propriétés des matériaux paramagnétiques.

Lorsqu'une substance paramagnétique est plongée dans un champ magnétique \vec{B} , les moments magnétiques élémentaires associés aux édifices atomiques localisés qui la constituent acquièrent une énergie magnétique $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ pouvant prendre deux valeurs. Si on désigne par N_1 le nombre de moments magnétiques orientés selon \vec{B} et par N_2 le nombre de ces moments orientés dans le sens opposé, l'aimantation de la substance a pour expression

$$\mathcal{M} = (N_1 - N_2) \mu$$

Le nombre Ω d'états microscopiques correspond au nombre de façons d'obtenir N_1 moments orientés suivant le champ parmi le nombre total N de moments magnétiques, c'est-à-dire à la combinaison

$$\Omega = C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

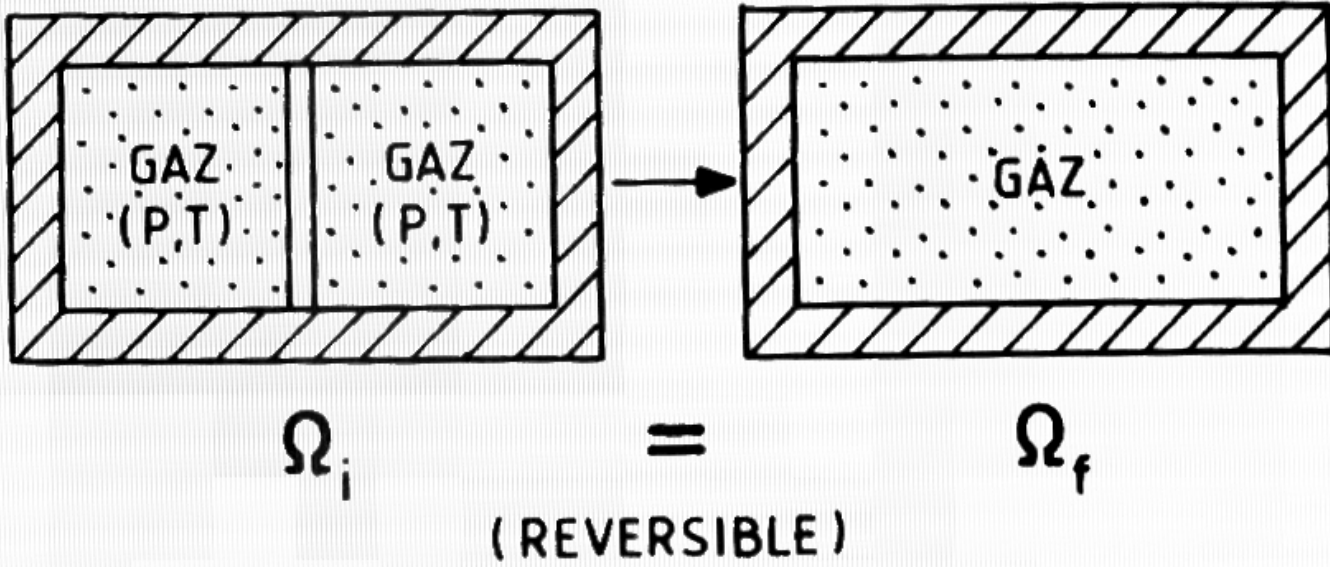
Ce nombre, qui vaut 1 pour $N_1 = N$ ou $N_1 = 0$, est très élevé si $N \rightarrow \frac{N}{2}$, si ces nombres sont de l'ordre de grandeur de la constante d'Avogadro.

Entropie du système

Pour calculer l'entropie de ce système, utilisons à nouveau l'approximation de Stirling en partant de l'expression que l'on vient d'établir pour Ω :

$$\frac{S}{k_B} = \text{Ln}(N!) - \text{Ln}((N - N_1)!) - \text{Ln}(N_1!) \quad (2.6)$$

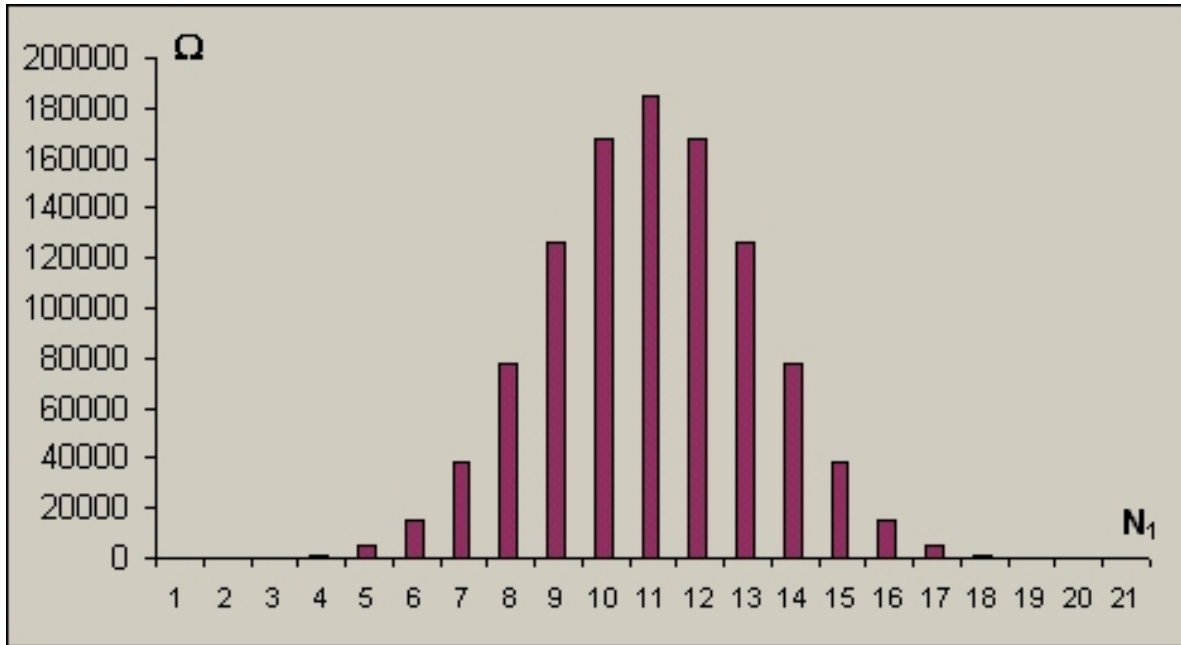
$$\approx N \text{Ln}(N) - (N - N_1) \text{Ln}(N - N_1) - N_1 \text{Ln}(N_1) \quad (2.7)$$



Posons $x = \frac{N_1}{N}$ la fraction de particules dans l'état 1. On a

$$\frac{S}{k_B} \approx -x \ln(x) - (1-x) \ln(1-x) = f_1(x) + f_2(x) = f(x) \quad (2.8)$$

Représentons ces fonctions sur $[0,1]$.



L'entropie est donc nulle pour $x=0$ et $x=1$. En outre, la fonction $f(x)$ passe par un maximum puisque

$$\frac{df}{dx} = -\ln(x) + \ln(1-x)$$

s'annule pour $x = 0,5$ et

$$\left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{0,5} = \left(-\frac{1}{x} - \frac{1}{1-x}\right)_{0,5} = -4 < 0$$

Variation du nombre d'états accessibles

Le nombre d'états microscopiques en fonction de la fraction x s'obtient aisément :

$$\Omega(x) = e^{N f(x)}$$

Lorsque N est suffisamment grand, cette courbe a l'allure d'un pic centré en $x = 0,5$. Le développement de Taylor de cette fonction donne, autour de cette valeur centrale,

$$f(x) \approx f(0,5) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{0,5} (x - 0,5) + \left(\frac{d^2f}{dx^2}\right)_{0,5} \frac{(x - 0,5)^2}{2} + o((x - 0,5)^3) \quad (2.9)$$

soit

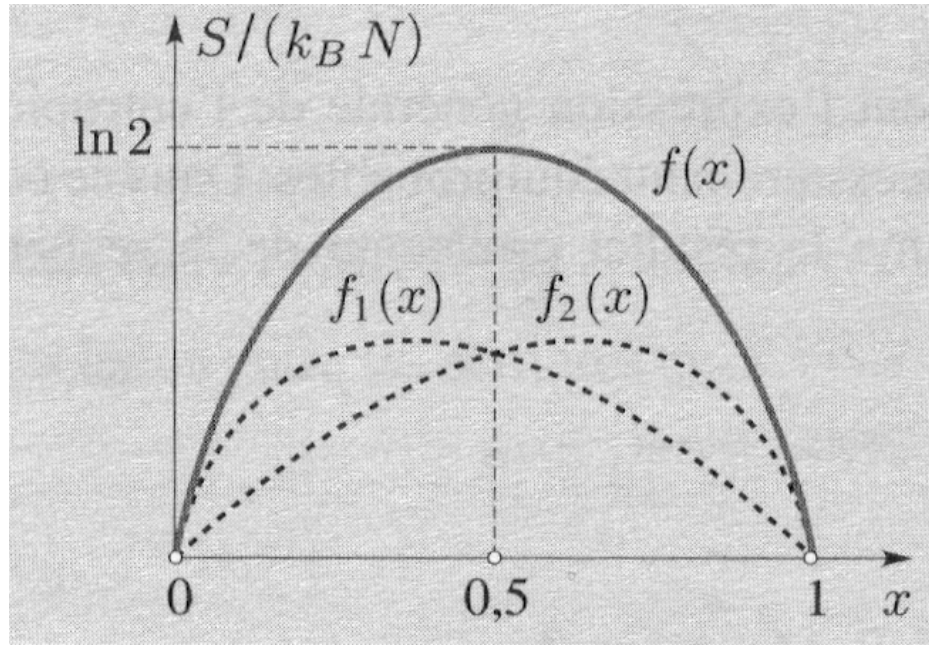
$$f(x) \approx \ln(2) - 2(x - 0,5)^2 \quad (2.10)$$

Par conséquent,

$$\Omega(x) = 2^N \exp\left[-\frac{2(Nx - \frac{N}{2})^2}{N}\right] \quad (2.11)$$

En introduisant l'écart n de N_1 à $\frac{N}{2}$, et l'écart-type $\sigma = \frac{N^{1/2}}{2}$, le nombre d'états accessibles prend la forme d'une gaussienne

$$\Omega(n) \approx 2^N \exp\left(-\frac{n^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.12)$$



Le nombre d'états microscopiques dans l'état macroscopique le plus probable vaut $\Omega(0) \approx 2^N$. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne est telle que

$$\Delta n = 2n \quad (2.13)$$

et

$$\exp\left(-\frac{2n^2}{N}\right) = \frac{1}{2} \quad (2.14)$$

On en tire

$$\Delta n = 2\left(\frac{N \ln(2)}{2}\right)^{1/2} = 1,175 N^{1/2} = 2,35 \sigma \quad (2.15)$$

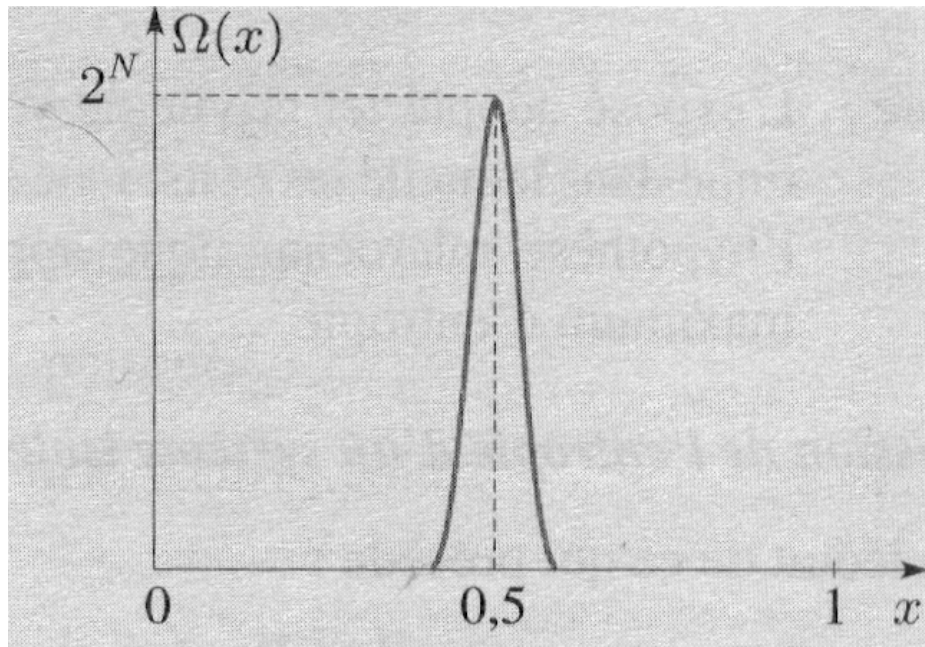
Fluctuation d'entropie : le mouvement brownien

Cet effet, observée par le botaniste écossais Brown en 1827, est le mouvement désordonné et incessant de petites particules en suspension dans un fluide, sous l'action du bombardement par les molécules du fluide.

Cet effet, apparemment en contradiction avec l'énoncé de Kelvin du 2ème principe de la thermodynamique (Un système en contact avec une seule source ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur) car le fluide de température uniforme semble fournir du travail aux particules en suspension de façon permanente.

Einstein lève cette contradiction en 1910 en considérant les fluctuations du nombre d'états microscopiques accessibles. Au regard de la courbe $\Omega(n)$, qui est une gaussienne donnant le nombre d'états accessibles en fonction de l'écart $n = N_1 - \frac{N}{2}$, les états correspondant à la totalité des N particules dans le même état 1 ou 2 sont très peu probables, mais possibles. La fluctuation du nombre d'états microscopiques accessibles entraîne une fluctuation de l'entropie : pour un écart à l'état macroscopique le plus probable égal à l'écart-type ($n = \sigma$),

$$\Omega(\sigma) = \Omega(0) e^{-0,5} \quad (2.16)$$



donc

$$S(\sigma) = k_B \text{Ln}(\Omega(0)) - \frac{k_B}{2} \quad (2.17)$$

On observe donc une fluctuation d'entropie de $\frac{k_B}{2}$, c'est-à-dire une fluctuation d'énergie égale à $\frac{k_B T}{2}$.

2.4 Equilibre thermodynamique

Les systèmes macroscopiques sont constitués d'un grand nombre de particules; les fluctuations relatives des variables macroscopiques autour de leur valeur la plus probable sont extrêmement faibles. Ce sont donc ces valeurs les plus probables que l'on va observer au niveau macroscopique.

Ces variables peuvent être les grandeurs thermodynamiques usuelles, ou d'autres quantités physiques. L'entropie d'un système dont l'énergie est comprise entre $E - \delta E/2$ et $E + \delta E/2$ est donnée par

$$S = k_B \log \Omega(E)$$

où $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états accessibles au système. En regard des propriétés liées aux grands nombres, cette équation précédente pourrait être évaluée avec une excellente précision par

$$S \simeq k_B \log \omega(E)$$

où $\omega(E)$ est la densité de micro-états à l'énergie E ².

Tout système isolé va évoluer vers l'équilibre, s'il n'y est pas déjà. Au cours de son évolution, son entropie augmente et devient maximale lorsque l'état d'équilibre est atteint (expression microscopique du second principe). La recherche du maximum d'entropie est bien sûr équivalente

²Dans ce cas, on a $\Omega(E) = \omega(E) \cdot \delta E$.

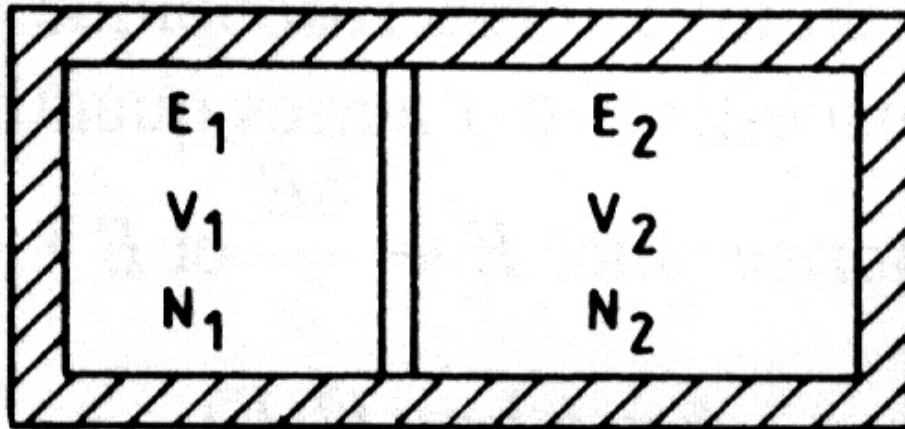
à celle du nombre maximum de micro-états accessibles au système, puisque le logarithme est monotone croissant. Ainsi, comme

$$\Omega = \Omega(E, V, N)$$

on peut facilement se convaincre que de la même façon

$$S = S(E, V, N)$$

Considérons le système suivant.



2.4.1 Equilibre thermique

Supposons que les systèmes 1 et 2 soient séparés par une paroi diatherme, fixe et imperméable aux particules. Les volumes et les nombres de particules restent constants, si bien que seuls les échanges de chaleur sont possibles. Si l'interaction entre les deux systèmes est négligeable comparée à leurs énergies internes E_1 et E_2 ³, nous avons

$$E_o = E_1 + E_2 = cte$$

Le nombre de micro-états accessibles au système total, pour une partition particulière de l'énergie E_o entre les deux sous-systèmes, est donné par

$$\Omega(E_o, E_1) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_o - E_1)$$

si $\Omega_i(E_i)$ représente le nombre de micro-états accessibles au sous-système i d'énergie E_i ⁴. C'est le produit $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ qui intervient car chaque micro-état de l'un des sous-systèmes peut

³Cette hypothèse est plausible pour les systèmes thermodynamiques macroscopiques le plus souvent considérés.

⁴ V_i et N_i restent constants.

être associé à tous les micro-états accessibles à l'autre. Par suite de la conservation de l'énergie totale, E_1 et E_2 ne sont pas des variables indépendantes et Ω ne dépend que de E_1 par exemple. Nous pouvons écrire que

$$\Omega_T(E_o) = \sum_{E_1} \Omega(E_o, E_1)$$

la somme portant sur toutes les partitions possibles de E_o entre les deux sous-systèmes 1 et 2, $\Omega(E_o, E_1)$ étant le nombre de micro-états accessibles au système total pour une énergie du sous-système 1 égale à E_1 , $\Omega_T(E_o)$ étant le nombre total de micro-états accessible au système total d'énergie E_o , et ainsi que la probabilité pour que l'énergie du sous-système 1 soit égale à E_1 est donnée par

$$\mathbb{P}(E_1) = \frac{\Omega(E_o, E_1)}{\Omega_T(E_o)}$$

Supposons que le système 1 ait initialement l'énergie E_1^o et le système 2 l'énergie $E_2^o = E_o - E_1^o$. Les deux systèmes échangent de la chaleur à travers la paroi diatherme jusqu'à ce que le nombre de micro-états, $\Omega(E_o, E_1)$, soit maximum. Pour recherche ce maximum, travaillons sur

$$\log \Omega(E_o, E_1) = \log \Omega_1(E_1) + \log \Omega_2(E_o - E_1)$$

soit, en multipliant par la constante de Boltzmann,

$$S(E_o, E_1) = S_1(E_1) + S_2(E_o - E_1)$$

L'entropie du système total (avec contrainte sur E_1) est égale à la somme des entropies de chacun des sous-systèmes qui le composent : l'entropie est donc bien une **grandeur extensive**. La recherche du maximum du nombre d'état se ramène donc à celle du maximum d'entropie, donné par l'équation

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0$$

On admettra ici que cet extrêum est un maximum. L'équilibre thermique est donc atteint pour

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}$$

On définit la **température absolue** T d'un système d'énergie E et d'entropie S par la relation

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

On voit ainsi que lorsque l'équilibre thermique est obtenu, nous avons

$$T_1 = T_2$$

résultat bien connu en thermodynamique classique.

On a supposé que V_i et N_i étaient constants au cours du processus d'échange d'énergie thermique, il convient de préciser que

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$$

On définit couramment un paramètre β tel que

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

lié par conséquent au nombre d'états accessibles par la relation

$$\beta = \left(\frac{\partial \log \Omega}{\partial E} \right)_{V,N}$$

Tentons maintenant d'évaluer le sens du transfert d'énergie. Au cours de la transformation conduisant à l'équilibre thermique, l'entropie S du système ne peut que croître car celui-ci est isolé.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0$$

soit, en utilisant la conservation de l'énergie,

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0$$

d'où

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0$$

Si $T_2 > T_1$, l'équation précédente implique que $\frac{dE_1}{dt} > 0$: l'énergie passe du second système vers le premier. En d'autres termes, la chaleur passe du corps chaud vers le corps froid, et non en sens inverse : on retrouve le second principe de la thermodynamique.

Remarque

Comme tous les micro-états sont équiprobables, il existe des micro-états correspondants à une répartition différente de l'énergie entre les deux systèmes. Pour des corps macroscopiques, constitués de nombreuses particules, ces micro-états sont fortement improbables car dominés par le nombre de ceux qui correspondent à la condition $T_1 = T_2$. Dans le cas précédent ($T_2 < T_1$), la quantité $\Omega(E_o, E_1)$ est le produit d'une fonction de E_1 fortement croissante, $\Omega_1(E_o, E_1)$, par une fonction fortement décroissante, $\Omega_2(E_o, E_o - E_1)$. Le résultat est une fonction qui est fortement piquée à \tilde{E}_1 , valeur la plus probable de l'énergie interne du sous-système 1. Les fluctuations relatives de E_1 autour de cette valeur sont extrêmement faibles, de l'ordre de $1/\sqrt{N_1}$.

2.4.2 Equilibre thermique et mécanique

Supposons à présent que la paroi séparant les deux systèmes soit diatherme, mobile sans frottements, et imperméable aux particules. Les échanges de travail et de chaleur sont alors possibles entre les deux systèmes. Les conditions d'équilibre sont obtenues en utilisant des raisonnements analogues à ceux de la question précédente. Nous allons brièvement les décrire.

A l'équilibre, $\Omega(E_o, E_1, V_1, N_1)$ ou $S(E_o, E_1, N_1, V_1)$ doivent être maximum. L'énergie E_o , le volume V_o et le nombre de particules N_o du système total sont des quantités qui restent constantes. Par ailleurs, N_1 et N_2 étant constants, l'extremum de la fonction S doit satisfaire

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0$$

ainsi que

$$S(E_o, E_1, V_1, N_1) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$

Ces conditions conduisent à

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1, N_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2} dE_2 = 0$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1, N_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2, N_2} dV_2$$

sans oublier les contraintes

$$dE_1 = -dE_2$$

$$dV_1 = -dV_2$$

$$dN_1 = -dN_2 = 0$$

Cet extremum est un maximum et les conditions d'équilibre thermodynamique des systèmes 1 et 2 s'écrivent

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2, N_2}$$

De la même manière que nous avons introduit la température absolue T , introduisant maintenant la pression P par la relation

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N}$$

permettant d'écrire simplement les conditions d'équilibre sous la forme

$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2$$

rentrant dans le cadre de l'équilibre thermodynamique dans la théorie classique.

On peut également écrire

$$P = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N}}$$

Les relations de dérivation donnent

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{S, N} \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{V, N} = -1$$

d'où l'on tire que

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N}$$

La dérivée partielle de l'énergie par rapport au volume, à entropie et nombre de particules constants (processus adiabatique et réversible), est égale à la pression. Considérons le cas d'un gaz parfait enfermé dans un cylindre fermé par un piston de surface A , cylindre et piston étant rigoureusement adiabatiques. A l'instant initial, le gaz est dans un micro-état i d'énergie ε_i . Dans le cas d'une boîte cubique, on montre (quantiquement) que l'énergie d'un micro-état dépend du volume occupé par le gaz, puisque

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Par un déplacement infinitésimal dx du piston, on augmente le volume accessible au système de la quantité dV , de façon adiabatique et réversible. Dans ce cas, le système reste dans le même micro-état i , et

$$\varepsilon_i(V + dV) = \varepsilon_i(V) + \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right)_{S,N} dV$$

Comme la transformation est par hypothèse adiabatique et réversible, l'entropie est constante, et

$$\Delta E = E(V + dV) - E(V) = \varepsilon_i(V + dV) - \varepsilon_i(V) = \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right)_{S,N} dV$$

Elle est égale au travail fourni par le piston, $W = -P_i \cdot A dx = -P_i dV$, négatif par convention, d'où

$$P_i = - \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} \right)_{S,N}$$

Cette équation est valable pour un micro-état particulier du système à N particules. Pour obtenir les grandeurs thermodynamiques, il faut faire la moyenne des quantités associées à un micro-état particulier sur un ensemble de systèmes équivalents au niveau macroscopique. Si \mathbb{P}_i est la probabilité d'obtenir le micro-état i , l'énergie moyenne sur l'ensemble (M) des systèmes est

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \sum_{(M)} \mathbb{P}_i \varepsilon_i = \langle E \rangle$$

et on retrouve l'énergie au sens thermodynamique. Comme le système est macroscopique, les fluctuations de E autour de $\langle E \rangle$ sont négligeables. De même, la pression thermodynamique est définie par

$$P = \langle P \rangle = \langle P_i \rangle = \sum_{(M)} \mathbb{P}_i P_i$$

Ainsi, par différentiation, il vient

$$dE = \sum_{(M)} (d\mathbb{P}_i \varepsilon_i + \mathbb{P}_i d\varepsilon_i) = \sum_{(M)} \mathbb{P}_i d\varepsilon_i$$

car la transformation est adiabatique et réversible, et ainsi

$$dE = - \sum_{(M)} \mathbb{P}_i P_i dV = - \langle P \rangle dV = -P dV$$

et on trouve la relation classique pour une transformation adiabatique réversible.

2.4.3 Echanges de chaleur, de travail et de particules

On peut finalement généraliser en considérant le cas plus général où la paroi séparant les systèmes 1 et 2 est diatherme, mobile et perméable aux particules qu'on supposera être de même type. L'état d'équilibre est obtenu lorsque $S(E_o, E_1, V_1, N_1)$ est maximum compte tenu des contraintes de conservation, ce qui implique

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial E_1} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial V_1} &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial N_1} &= 0\end{aligned}$$

d'où, d'après les lois de conservation,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial E_1}\right)_{V_1, N_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial E_2}\right)_{V_2, N_2} dE_2 &= 0 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V_1}\right)_{E_1, N_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_2}\right)_{E_2, N_2} dV_2 &= 0 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{V_1, E_1} dN_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial N_2}\right)_{V_2, E_2} dN_2 &= 0\end{aligned}$$

La température et la pression sont définies comme on l'a vu ; de façon analogue, on introduit le potentiel chimique μ par

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

Les conditions d'équilibre s'écrivent $T_1 = T_2$, $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ et $\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$, c'est-à-dire

$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

A l'équilibre, température, pression et potentiel chimique des deux systèmes sont égaux. Ces quantités sont intensives. Elles sont respectivement conjuguées aux variables extensives S, V et N. En effet, on montre aisément que

$$\begin{aligned}T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, N} \\ P &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N} \\ \mu &= \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V}\end{aligned}$$

c'est-à-dire que

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

Chapitre 3

L'ensemble microcanonique

L'énergie d'un système isolé est constante. Dans la pratique, il est impossible de fixer exactement la valeur de l'énergie et celle-ci est définie à une valeur $\delta E \ll E$ près. Cette incertitude a deux origines, l'une purement expérimentale, l'autre de nature quantique. Cette dernière est liée à la durée (limitée) pendant laquelle on observe le système. Pour fixer les idées, on définira cette incertitude de manière à ce que l'énergie du système soit comprise entre E_o et $E_o + \delta E$. Les micro-états qui sont accessibles au système sont ceux pour lesquels l'énergie totale vérifie

$$E \in [E_o, E_o + \delta E] \quad (*)$$

Au lieu de considérer un seul système dont on suit l'évolution au cours du temps, on considère un *ensemble*, c'est-à-dire une collection de systèmes qui sont la réplique du système initial au sens macroscopique¹. Chaque système de cette collection est dans un micro-état particulier qui satisfait à la condition (*). Tous les micro-états sont équiprobables puisqu'il y a équilibre statistique. On appelle **ensemble microcanonique** une telle collection de systèmes définis en ces termes.

3.1 L'entropie

3.2 Le gaz parfait classique

Soit N particules sans interaction contenues dans un volume V . Si la température n'est pas trop proche du zéro absolu, ce gaz a un comportement classique et on peut utiliser la physique statistique classique pour décrire ses propriétés.

L'énergie interne du gaz est exclusivement sous forme cinétique,

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

où m est la masse des particules du gaz et \vec{p}_i l'impulsion de la particule i . Nous supposons que le gaz est monoatomique et que les particules ont un spin nul. Le nombre de micro-états

¹Cela signifie qu'il n'est pas possible de les distinguer lorsque l'on effectue des mesures sur les grandeurs macroscopiques.

accessibles au système dont l'énergie est comprise entre E_o et $E_o + \delta E$, est égal au volume \mathcal{V} de l'espace des phases auquel il peut avoir accès, divisé par le volume de la cellule élémentaire, qui vaut h^{3N} ,

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int d^{3N}q d^{3N}p$$

L'intégrale est de dimension $6N$, $3N$ pour la position \vec{q}_i de chaque particule, et $3N$ pour chaque impulsion \vec{p}_i . Les particules sont confinées dans le volume V et leur énergie totale est comprise entre E_o et $E_o + \delta E$. Les éléments différentiels de volume donnent, en coordonnées cartésiennes,

$$d^{3N}q d^{3N}p = \prod_{i=1}^N dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}$$

Pour obtenir Ω , on commencera par évaluer $\phi(E_o)$, nombre de micro-états dont l'énergie est inférieure à E_o . Cette quantité s'obtient par

$$\phi(E_o) = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_{\mathcal{V}, E < E_o} d^{3N}q d^{3N}p = \frac{1}{h^{3N}} \int_V \dots \int d^{3N}q \int_{E < E_o} \dots \int d^{3N}p$$

où l'intégration sur le volume est immédiate,

$$\int_V \dots \int d^{3N}q = \prod_{i=1}^N \int \int \int d^3q_i = V^N$$

En ce qui concerne les impulsions, le volume d'intégration correspond à la condition

$$\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \leq E_o$$

L'égalité de cette inéquation représente en fait l'équation d'une sphère de rayon $R = \sqrt{2mE_o}$ dans l'espace à $3N$ dimensions où les impulsions jouent le rôle des coordonnées. Le problème se ramène donc au calcul du volume V d'une sphère de rayon R dans un espace à $3N$ dimensions. Pour cela, on simplifiera les notations : supposons que l'espace de dimension $n = 3N$ soit repéré par un système de coordonnées cartésiennes (x_1, x_2, \dots, x_n) dont l'origine coïncide avec le centre de la sphère de rayon R . Un point de cet espace est repéré par le vecteur \vec{r} de composantes (x_1, x_2, \dots, x_n) , donc

$$d\vec{r} = \prod_{i=1}^n dx_i$$

L'équation de la sphère s'écrit

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = R^2$$

et son volume

$$V = \int \dots \int_{\sum x_i^2 \leq R^2} d\vec{r}$$

Il est proportionnel à

$$V = C_n R^n$$

d'où

$$dV = S(R)dR = nC_n R^{n-1} dR$$

Le tout est d'évaluer C_n . Pour cela, on utilise une astuce, basée sur

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{2\pi}$$

En effet,

$$\prod_{i=1}^N \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x_i^2) dx_i \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\sum_{i=1}^N x_i^2\right) \prod_{i=1}^N dx_i = (\sqrt{\pi})^{1/2}$$

On a donc ramené l'intégrale initiale à une intégrale à une dimension en dR ,

$$\sqrt{\pi}^{1/2} \int_0^{+\infty} \exp(-R^2) nC_n R^{n-1} dR$$

soit, en posant $y = R^2$,

$$\sqrt{\pi}^{1/2} = \frac{n}{2} C_n \int_0^{+\infty} y^{\frac{n}{2}-1} \exp(-y) dy$$

Plus généralement, dans le cas d'une variable α non entière

$$\int_0^{+\infty} y^\alpha \exp(-y) dy = \Gamma(\alpha + 1) = (\alpha)!$$

Dans notre cas,

$$\pi^{n/2} = \frac{n}{2} C_n \left(\frac{n}{2} - 1\right)!$$

d'où

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!}$$

d'où

$$V = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} R^n$$

et

$$S = \frac{2\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2} - 1\right)!} R^{n-1}$$

Pour ce qui nous occupe,

$$\phi(E_o) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N}$$

c'est-à-dire

$$\phi(E_o) = \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{V^N}{h^{3N}} E_o^{3N/2}$$

Ceci donne donc le nombre de micro-états classiques correspondant à N particules indépendantes dont l'énergie est inférieure à E_o . En mécanique classique, les particules sont discernables car en connaissant leurs positions et impulsions initiales, on peut prédire la valeur de ces quantités

à tout instant ultérieur.

La réalité est toute autre. La mécanique quantique - qui permet à l'heure actuelle la meilleure description du monde microscopique - dit qu'il n'est pas possible de mesurer simultanément la position et l'impulsion d'une particule. Par conséquent, toutes les particules de gaz (bosons ou fermions), sont indiscernables. Le résultat précédent ne tient pas compte de cette propriété, et l'utiliser comme tel conduirait parfois à des résultats erronés.

De la même manière qu'on a introduit la constante h , pour évaluer le nombre de micro-états dans l'espace de phase classique, et pour tenir compte de l'impossibilité de mesurer simultanément l'impulsion et la coordonnée d'une particule, on va prendre en compte l'indiscernabilité des particules à l'aide du raisonnement suivant : pour N particules, on compte $N!$ permutations possibles correspondant à $N!$ configurations qui sont toutes identiques lorsque les particules sont indiscernables. Par conséquent, le nombre de micro-états accessibles obtenu est $N!$ fois trop grand.

$$\phi(E_o) = \frac{1}{N!} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{V^N}{h^{3N}} E_o^{3N/2}$$

Les termes $\frac{1}{N!}$ et $\frac{1}{h^{3N}}$ sont purement quantiques et subsistent même lorsque les nombres quantiques qui permettent de décrire le système sont grands (limite semi-classique).

En introduisant les espacements entre niveaux

$$\varepsilon_o = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}}$$

dans l'expression précédente,

$$\phi(E_o) = \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{E_o}{\varepsilon_o}\right)^{3N/2}$$

La densité de micro-états à l'énergie E_o vaut par conséquent

$$\omega(E_o) = \left(\frac{d\phi(E)}{dE}\right)_{E=E_o} = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \left(\frac{E_o}{\varepsilon_o}\right)^{\frac{3N}{2}-1} \frac{1}{\varepsilon_o}$$

c'est-à-dire

$$\Omega = \omega(E_o)\delta E = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \left(\frac{E_o}{\varepsilon_o}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{\delta E}{E_o}$$

L'entropie vaut alors

$$\frac{S}{k_B} = - \left(\log N! - \log \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)! \right) + \frac{3N}{2} \log \frac{\pi}{4} + \frac{3N}{2} \log \left(\frac{E_o}{\varepsilon_o} \right) + \log \left(\frac{\delta E}{\varepsilon_o} \right)$$

A l'aide de l'approximation de Stirling, $\log x! = x \log x - x$, et après simplifications, on obtient

$$\frac{S}{k_B} = -N \log N + N + \frac{3N}{2} \log \frac{\pi}{4} - \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \log \left(\frac{E_o}{\varepsilon_o} \right)$$

c'est-à-dire

$$S = Nk_B \log \left[V \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E_o}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk_B + k_B (N - N \log N)$$

Nous retrouvons bien que $S = S(E, V, N)$. C'est le terme de droite, noté α , qui tient compte de l'indiscernabilité des particules. Nous poserons ainsi

$$S = Nk_B \log \left(\frac{E_o}{N\varepsilon_o} \right)^{3/2} + Ns_o + \alpha$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha &= k_B(N - n \log N) \\ s_o &= \frac{3k_B}{2} \left(1 + \log \frac{\pi}{4} \right) \end{aligned}$$

Généralisons maintenant, de manière formelle du moins. L'énergie étant quelconque, nous pourrions écrire que

$$E(S, V, N) = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk_B} - 1 - \frac{2\alpha}{3Nk_B} \right) = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk_B} - \frac{5}{3} \right)$$

On peut ainsi obtenir la température absolue

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{2E}{3Nk_B}$$

d'où l'expression de l'énergie interne

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

On vérifie qu'il s'agit bien d'une grandeur extensive (car proportionnelle à N) ne dépendant que de la température, comme le veut la loi de Joule.

De même,

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk_B$$

et

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{Nk_B T}{V}$$

On retrouve donc la capacité calorifique à volume constant du gaz monoatomique ainsi que l'équation d'état des gaz parfaits.

Chapitre 4

L'ensemble canonique

Nous allons maintenant considérer un système \mathcal{S} en équilibre thermique avec un thermostat \mathcal{T} . Ce dernier est un système macroscopique dont la température T est constante malgré d'éventuels échanges de chaleur avec \mathcal{S} . Cela implique que sa capacité calorifique soit bien supérieure à celle du système étudié, ie. qu'il ait un nombre de degrés de liberté bien supérieur à \mathcal{S} ¹.

4.1 Description de l'ensemble

Comme le système $\mathcal{S} + \mathcal{T}$ est isolé et en équilibre statistique, il peut être décrit par l'ensemble microcanonique. Nous prendrons E_o l'énergie totale (définie à δE près, qu'on négligera, car n'influençant pas les résultats relatifs à un système macroscopique). Considérons un micro-état particulier $r\{j\}$ du système \mathcal{S} , d'énergie E_r . Nous caractériserons un micro-état par le nombre r auquel est associé le niveau d'énergie E_r , et l'ensemble $\{j\}$ qui contient les autres nombres quantiques nécessaires pour définir complètement le micro-état lorsque le niveau d'énergie est dégénéré.

Lorsque l'énergie du système \mathcal{S} est égale à E_r , celle du thermostat \mathcal{T} est égale à $E_{\mathcal{T}}$. Dans la limite thermodynamique, qu'on supposera toujours satisfaite, l'énergie des deux systèmes est additive

$$E_o = E_{\mathcal{S}} + E_{\mathcal{T}}$$

La probabilité d'obtenir \mathcal{S} dans le micro-état $r\{j\}$ vaut

$$P_{rj} = \frac{1 \times \Omega_{\mathcal{T}}(E_o - E_r)}{\Omega_{\mathcal{T}}}$$

où $\Omega_{\mathcal{T}}(E_o - E_r)$ est le nombre de micro-états accessibles à \mathcal{T} dont l'énergie est $E_{\mathcal{T}} = E_o - E_r$. La quantité au dénominateur est une constante, c'est le nombre de micro-états accessibles au système total $\mathcal{S} + \mathcal{T}$

$$\Omega_{\mathcal{T}} = \sum_{r\{j\}} \Omega_{\mathcal{T}}(E_o - E_r) = \frac{1}{C'}$$

On en déduit que

$$\mathbb{P}_{r\{j\}} = C' \Omega_{\mathcal{T}}(E_o - E_r)$$

¹On peut par exemple imaginer une bouteille immergée dans une piscine qui joue le rôle de \mathcal{T} .

avec la condition de normalisation

$$\sum_r \sum_{\{j\}} \mathbb{P}_{r\{j\}} = 1$$

Comme le thermostat a un nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand que \mathcal{S} , on a $E_r \ll E_{\mathcal{T}}$ et, par conséquent, $E_r \ll E_o$. On peut donc effectuer le développement

$$\log \Omega_{\mathcal{T}}(E_o - E_r) = \log \Omega_{\mathcal{T}}(E_o) - \left(\frac{\partial \log \Omega_{\mathcal{T}}}{\partial E} \right)_{E=E_o} E_r + \dots$$

En se restreignant au premier ordre, et en notant que

$$\left(\frac{\partial \log \Omega_{\mathcal{T}}}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T} = \beta$$

on peut écrire que

$$\begin{aligned} \log \Omega_{\mathcal{T}}(E_o - E_r) &= \log \Omega_{\mathcal{T}}(E_o) - \beta E_r \\ \Omega_{\mathcal{T}}(E_o - E_r) &= \Omega_{\mathcal{T}}(E_o) \exp(-\beta E_r) \end{aligned}$$

Finalement, on en vient à la conclusion que

$$\mathbb{P}_{r\{j\}} = C. \exp(-\beta E_r)$$

où C est une constante déterminée par la condition de normalisation

$$\frac{1}{C} = \sum_r \sum_{\{j\}} \exp(-\beta E_r)$$

En physique statistique, cette grandeur est appelée **fonction de partition** du système. On la note habituellement Z ,

$$Z = \sum_r \sum_{\{j\}} \exp(-\beta E_r)$$

et l'on pourra écrire

$$\mathbb{P}_{r\{j\}} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_r)$$

$P_{r\{j\}}$ est la probabilité d'obtenir le micro-état $r\{j\}$ d'énergie E_r , lorsque le système est en équilibre statistique avec le thermostat \mathcal{T} . Un ensemble *canonique* est une collection de systèmes en équilibre statistique avec un thermostat à la température T. Chacun d'entre eux est une réplique de \mathcal{S} au niveau macroscopique et obéit à la loi de probabilité précédente dite *distribution de Gibbs*; Le terme $\exp(-\beta E_r)$ est le *facteur de Boltzmann*.

La notion d'ensemble permet de calculer la valeur moyenne des grandeurs macroscopiques comme une moyenne prise sur l'ensemble des systèmes à un instant donné, plutôt que par une moyenne dans le temps de ces mêmes grandeurs pour un système particulier² L'équation de Gibbs donne donc la probabilité de trouver le système \mathcal{S} dans un micro-état particulier $r\{j\}$ d'énergie E_r . Si g_r est la dégénérescence de ce niveau énergétique, on écrira de manière équivalente

$$\mathbb{P}(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_{\{j\}} \exp(-\beta E_r) = \frac{g_r}{Z} \exp(-\beta E_r)$$

²Ce qui représente l'hypothèse ergodique.

On a supposé jusqu'ici que le spectre en énergie du système est discret. S'il est continu, ou si les niveaux sont tellement proches les uns les autres qu'ils apparaissent comme continus au niveau macroscopique, la probabilité d'observer une énergie comprise entre E et $E + \delta$ est égale à

$$P(E) = \frac{\Omega(E)}{Z} \exp(-\beta E)$$

où $\Omega(E)$ est le nombre de micro-états compris entre E et $E + \delta E$. Si \mathcal{S} est un système macroscopique normal, $\Omega(E)$ croît fortement, alors que le facteur de Boltzmann $e^{-\beta E}$ est une fonction décroissante : le produit des deux est donc une fonction fortement piquée à la valeur $E = \bar{E}$. Les fluctuations de $\mathbb{P}(E)$ autour de $\mathbb{P}(\bar{E})$ seront d'autant plus faibles que le nombre de degrés de liberté du système est plus grand. On montre que la largeur relative de la distribution en énergie varie comme $\frac{1}{\sqrt{N}}$, où N est le nombre de particules : ces fluctuations sont donc négligeables pour un système macroscopique. Dans ce cas, l'ensemble canonique peut alors avantageusement remplacer l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés d'un système isolé bien que n'il ne s'applique, en toute rigueur, qu'à un système en équilibre avec un thermostat.

4.2 Système dont l'énergie moyenne est fixée

On vient de montrer que l'ensemble canonique permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un thermostat à température T . Nous allons voir à présent qu'il peut être aussi utilisé pour étudier un système dans l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ est fixée.

Soit un système dont l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ est fixée et soit \mathbb{P}_i la probabilité d'occuper un micro-état i . A l'équilibre, l'entropie d'information

$$S = -k_B \sum_{\{M\}} \mathbb{P}_i \log \mathbb{P}_i$$

doit être maximum. Cette dernière somme porte sur l'ensemble $\{M\}$ de tous les micro-états accessibles. Deux contraintes doivent être satisfaites lors de la recherche du maximum

$$\sum_{\{M\}} \mathbb{P}_i = 1$$

qui exprime la normalisation des probabilités et

$$\sum_{\{M\}} \mathbb{P}_i E_i = \langle E \rangle$$

qui exprime que l'énergie moyenne est fixée, si E_i est l'énergie du micro-état i .

Pour rechercher le maximum de S , compte tenu des contraintes, la méthode royale reste celle des multiplicateurs de Lagrange. Elle se ramène à la recherche du maximum de

$$\mathcal{F} = S - \lambda_1 \left(\sum_{\{M\}} \mathbb{P}_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{\{M\}} \mathbb{P}_i E_i - \langle E \rangle \right)$$

soit, ce que nous admettrons être un maximum,

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathbb{P}_i} = 0 \quad \forall i$$

soit

$$-k_B \log \mathbb{P}_i - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0 \quad \forall i$$

Ainsi, on obtient

$$\mathbb{P}_i = \exp(-1 - \alpha) \exp(-\beta E_i)$$

La condition de normalisation permet d'écrire

$$\exp(-1 - \alpha) = \frac{1}{\sum_{\{M\}} \exp(-\beta E_i)}$$

d'où

$$\mathbb{P}_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_{\{M\}} \exp(-\beta E_i)}$$

En posant

$$Z = \sum_{\{M\}} \exp(-\beta E_i)$$

on introduit la fonction de partition Z telle que

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)$$

et on peut désormais écrire

$$S = -k_B \sum_{\{M\}} \mathbb{P}_i \log \mathbb{P}_i = k_B \left(\log \sum_{\{M\}} \exp(-\frac{\lambda_2}{k_B} E_i) + \frac{\lambda_2}{k_B} \sum_{\{M\}} \mathbb{P}_i E_i \right) = k_B (\log Z + \beta \langle E \rangle)$$

Lorsque S est maximum, l'entropie d'information peut être identifiée à l'entropie statistique, ie. à l'entropie thermodynamique. La valeur moyenne $\langle E \rangle$ n'est autre que l'énergie interne thermodynamique. On a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} \right)_{V,N} = k_B \beta = \frac{1}{T}$$

d'où l'on déduit que

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

On retrouve ainsi la distribution canonique. On vient de montrer que cette distribution peut s'appliquer soit lorsque la température du système est constante, soit lorsque son énergie moyenne est fixée. Néanmoins, dans la pratique, cette dernière condition ne peut être obtenue que lorsque le système est en contact avec un thermostat. Enfin, rappelons que dans le cas de l'ensemble microcanonique c'est l'énergie E du système qui est fixée, ce qui n'est pas le cas dans l'ensemble canonique où c'est la valeur moyenne $\langle E \rangle$ de cette énergie qui est fixée.

4.3 Quelques exemples d'utilisation

4.3.1 Paramagnétisme

Ce phénomène est observé lorsque les atomes ou les molécules d'une substance ont un moment magnétique permanent. Celui-ci peut provenir du spin des électrons non appariés dans les orbitales atomiques ou moléculaires, d'un moment orbital non nul des électrons résultant d'un remplissage incomplet des sous-couches atomiques, ou de la superposition des deux effets précédents.

Lorsqu'on met une substance paramagnétique dans un champ magnétique \vec{B} , les moments magnétiques de chaque particule ont tendance à s'aligner. Considérons ici un modèle simple où N particules identiques par unité de volume sont localisées sur un réseau (ce qui les rend discernables). Nous supposons qu'elles n'ont qu'un électron célibataire dont le moment orbital est nul (un électron dans une orbitale s par exemple). On suppose que ces particules sont sans interaction entre elles, et au repos. Le moment magnétique associé \vec{M} est donné par

$$M = g \frac{e}{2m} \vec{s}$$

Il est dirigé parallèlement ou antiparallèlement à la direction du spin. Si l'on applique un champ magnétique \vec{B} , les particules vont avoir tendance à s'aligner selon sa direction mais l'agitation thermique va essayer de s'y opposer. La mécanique quantique prédit deux niveaux d'énergie possibles pour chaque particule

$$E_{\uparrow} = -MB$$

$$E_{\downarrow} = +MB$$

selon que \vec{M} est parallèle ou antiparallèle à \vec{B} . On négligera l'influence du champ magnétique créé par l'alignement des moments magnétiques. Si la température du réseau est T , on peut appliquer l'ensemble canonique à chaque particule du réseau car celles-ci sont discernables. Les autres particules jouent le rôle du thermostat. Les probabilités d'être dans les états \uparrow ou \downarrow sont respectivement

$$P_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^{\frac{MB}{kT}}$$

$$P_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{MB}{kT}}$$

En posant $x = \frac{MB}{kT}$, on obtient

$$Z = e^x + e^{-x}$$

Le moment magnétique moyen d'une particule se met sous la forme

$$M = \frac{(M)P_{\uparrow} + (-M)P_{\downarrow}}{P_{\uparrow} + P_{\downarrow}} = M \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = M \tanh x = M \tanh \frac{MB}{kT}$$

Si T est très grand, la tangente hyperbolique peut être assimilée à son argument et le moment moyen tend vers zéro; notons que dans ce cas les deux états sont équiprobables. L'énergie thermique l'emporte sur l'énergie magnétique et \vec{M} est distribué uniformément dans les deux directions.

Si T tend vers zéro, l'argument tend vers l'infini et la tangente hyperbolique vers 1 : le moment

moyen tend alors vers M . Dans ce cas, $\mathbb{P}_\uparrow = 1$ et $\mathbb{P}_\downarrow = 0$, et le système est dans son état d'énergie le plus bas. Le moment magnétique moyen par unité de volume vaut donc

$$\langle M \rangle = N.M$$

Dans le cas où T est très grand devant MB , la susceptibilité magnétique, définie par $\langle M \rangle = \chi B$, s'écrit

$$\chi = \frac{NM^2}{kT}$$

On retrouve bien la loi de Curie, $\chi = f(1/T)$

4.3.2 La distribution de Maxwell

Il s'agit ici de considérer le cas où les niveaux d'énergie ont un spectre continu. Les sommes sur les micro-états se transforment alors en intégrales et il est utile de voir, sur un exemple simple, comment on procède dans une telle situation.

Soit un gaz parfait monoatomique enfermé dans une enceinte de volume V . Si la température n'est pas trop proche du zéro absolu, on peut utiliser la mécanique classique pour décrire ses propriétés. Comme chaque atome est discernable, on peut considérer un atome particulier, les autres jouant alors le rôle du thermostat. Soit un élément de volume $d\vec{r}d\vec{p}$ dont le rayon vecteur est compris entre \vec{r} et $\vec{r} + d\vec{r}$ et dont l'impulsion est comprise entre \vec{p} et $\vec{p} + d\vec{p}$. Si l'atome de masse m est situé dans ce volume élémentaire, son énergie cinétique vaut

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

La probabilité pour que l'atome ait l'énergie cinétique E est proportionnelle à

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

où $g(e)$ est la dégénérescence de l'état d'énergie E , c'est-à-dire le nombre de micro-états $dN(\vec{r}, \vec{p})$ contenus dans le volume $d\vec{r}d\vec{p}$ au voisinage de (\vec{r}, \vec{p}) . Ce nombre est obtenu en divisant le volume élémentaire $d\vec{r}d\vec{p}$ accessible au système (l'atome) par $h^3 = \delta\vec{q}\delta\vec{p}$ le plus petit volume accessible par un micro-état,

$$g(E) = dN(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}$$

La probabilité $P(\vec{r}, \vec{p})d\vec{r}d\vec{p}$ d'observer un atome dans l'élément de volume $d\vec{r}d\vec{p}$ vaut donc

$$P(\vec{r}, \vec{p})d\vec{r}d\vec{p} = \frac{1}{Z} \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right)$$

où Z est la somme d'états définie par

$$Z = \int_{\mathcal{D}} \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right)$$

On peut calculer cette intégrale simplement.

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \frac{\exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right)}{h^3} \int \int \int_V d\vec{r}$$

$$Z = \frac{V}{h^3} \int \int d\vec{p} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}$$

Selon les trois directions, l'intégration procède de même. Ainsi,

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{x^2}{2m}\right) dx \right)^3$$

avec

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{x^2}{2m}} dx = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

En conclusion,

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

et

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

Dans un endroit quelconque du récipient, la probabilité de trouver un atome avec une vitesse comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$ s'écrira, après intégration sur le volume (V) et division par la masse,

$$\mathbb{P}(\vec{v}) d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m \vec{v}^2}{k_B T}\right) d\vec{v}$$

Cette distribution porte le nom de *distribution de Maxwell*; elle permet de calculer un grand nombre de propriétés des gaz parfaits et constitue la base de la théorie cinétique des gaz.

4.4 La fonction de partition et ses liens avec les grandeurs thermodynamiques

Nous allons maintenant voir l'importance de la fonction

$$Z = \sum_r \sum_{\{j\}} \exp(-\beta E_r)$$

en physique statistique. Dans cette écriture, la somme porte sur tous les niveaux d'énergie (somme sur r) et sur tous les micro-états d'énergie E_r (somme sur $\{j\}$). Cette dernière sommation tient compte de la dégénérescence des niveaux d'énergie, puisque plusieurs micro-états peuvent conduire à une même valeur de l'énergie; on écrira alors indifféremment

$$Z = \sum_r g_r \exp(-\beta E_r)$$

où g_r représente la dégénérescence du niveau d'énergie E_r . Si le spectre en énergie est continue ou si les niveaux d'énergie sont très rapprochés, on notera

$$Z = \int \omega(E) \exp(-\beta E) dE$$

où $\omega(E)$ représente la densité d'états d'énergie E . C'est alors la quantité $\omega(E)dE$, nombre de micro-états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$, qui joue le rôle de facteur de dégénérescence.

Nous allons voir que si l'on connaît la fonction de partition (ou somme d'états) d'un système, on peut évaluer toutes ses propriétés thermodynamiques.

4.4.1 Energie interne

L'énergie moyenne peut s'écrire

$$\langle E \rangle = \sum_r E_r \mathbb{P}(E_r) = \sum_r E_r \left(\frac{\sum_{\{j\}} \exp(-\beta E_r)}{Z} \right) = \sum_r E_r \left(\frac{g_r \exp(-\beta E_r)}{Z} \right)$$

c'est-à-dire assez clairement

$$\langle \rangle = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

En introduisant la valeur de β , on peut également écrire

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \log Z \right)_{V,N}$$

4.5 Le gaz parfait classique

Un gaz parfait est un système constitué de particules sans interactions. Lorsque la température du gaz est suffisamment grande et le système assez dilué, on peut décrire le comportement des particules par la mécanique classique. Cette idéalisation est très utilisée pour modéliser le comportement de gaz réels dont la température n'est pas trop proche du zéro absolu et dont la pression n'est pas trop élevée.

4.5.1 Remarques quantiques

Soit N particules indiscernables, indépendantes et de spin nul, dans une boîte cubique de côté L . Ces particules étant indépendantes, l'énergie du système est la somme des énergies cinétiques de chaque particule : la fonction de partition Z du système peut être obtenue à partir de celle d'une particule libre dans une boîte cubique.

Pour une telle particule, les niveaux d'énergie sont donnés par

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

où n_x , n_y et n_z sont des nombres entiers strictement positifs. Ainsi, la fonction de partition s'écrit

$$\xi = \sum_{n_x=1}^{+\infty} \sum_{n_y=1}^{+\infty} \sum_{n_z=1}^{+\infty} \exp \left(-\frac{\varepsilon(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{k_B T} \right)$$

soit

$$\xi = \left(\sum_{n=1}^{+\infty} \exp \left(-\frac{n^2 \varepsilon_0}{k_B T} \right) \right)^3 \simeq \int_0^{+\infty} \exp \left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T} x^2 \right) dx$$

à la limite où les niveaux d'énergie sont proches comparés à l'énergie d'agitation thermique des particules, ce qui est tout à fait envisageable aux températures qu'on considère.

On obtient ainsi aisément

$$\xi = \left(\sqrt{\frac{\pi k_B T}{4\varepsilon_0}} \right)^3 = \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

En ce qui concerne notre gaz, on en déduit que

$$Z = \frac{\xi^N}{N!} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!}$$

puisque les particules sont ici quantiquement indiscernables.

Par conséquent,

$$\log Z = N \left[\log V + \frac{3}{2} \log \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) - \frac{3}{2} \log \beta \right] - \log N!$$

Comme N est très grand, la formule de Stirling permet d'écrire

$$\log Z = N \left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) - \frac{3}{2} \log \beta + 1 \right]$$

C'est alors qu'on peut en déduire quelques propriétés thermodynamiques. Par exemple, la première loi de Joule,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

la capacité calorifique à volume constant

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B$$

et l'équation d'état des gaz parfaits

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V}$$

$$PV = N k_B T = \frac{2}{3} \langle E \rangle$$

L'entropie est donnée par

$$S = k_B (\log Z + \beta \langle E \rangle) = k_B \log Z + \frac{\langle E \rangle}{T}$$

$$S = N k_B \left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

qui constitue l'équation de Sackur-Tétrode.

Le potentiel chimique s'obtient par

$$\mu = -k_B T \frac{\partial \log Z}{\partial N} = -k_B T \log \frac{V}{N} \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = k_B T \log \frac{V}{N} - \frac{3}{2} k_B T \log \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)$$

La quantité N/V représente la concentration du gaz : μ augmente lorsque la concentration augmente, ce qui traduit que dans un milieu inhomogène, les particules ont tendance à aller des zones de grand μ vers celles de plus faible μ , c'est-à-dire des zones de forte concentration vers celles de faible concentration.

4.5.2 Calcul classique

Considérons une particule libre enfermée dans un volume V quelconque. Sa somme d'états s'écrit

$$\xi = \int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}\right)$$

soit après sommation sur le volume

$$\xi = V \int \int \int d\vec{p} \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}\right)$$

On peut, afin de calculer cette intégrale vectorielle, passer par les coordonnées sphériques pour lesquelles $d\vec{p} = 4\pi p^2 dp$,

$$\int \int \int d\vec{p} \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}\right) = 4\pi \int_0^{+\infty} p^2 dp \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) = (2\pi mk_B T)^{3/2}$$

ou par les coordonnées cartésiennes avec

$$\int \int \int d\vec{p} \exp\left(-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}\right) = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right)\right)^3 = (2\pi mk_B T)^{3/2}$$

Annexe : quelques remarques probabilistes