

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des sciences

Département de Physique



Mémoire de fin d'étude pour l'obtention de diplôme de master

Spécialité Physique

Option : Physique numérique

Thème

La théorie statistique des ensembles

Présenté par :

-Faid Zeggai

Soutenu le : --/06/2015

Devant le Jury Composé de :

Mr. Djeddid APrésident

Mr. Kouidri S..... Examineur

Mr. Rachedi A. Examineur

Mr. Hamada L. Rapporteur



REMERCIEMENT

Merci à dieu de m'avoir guidé dans le bon chemin celui du savoir et du bon sens.

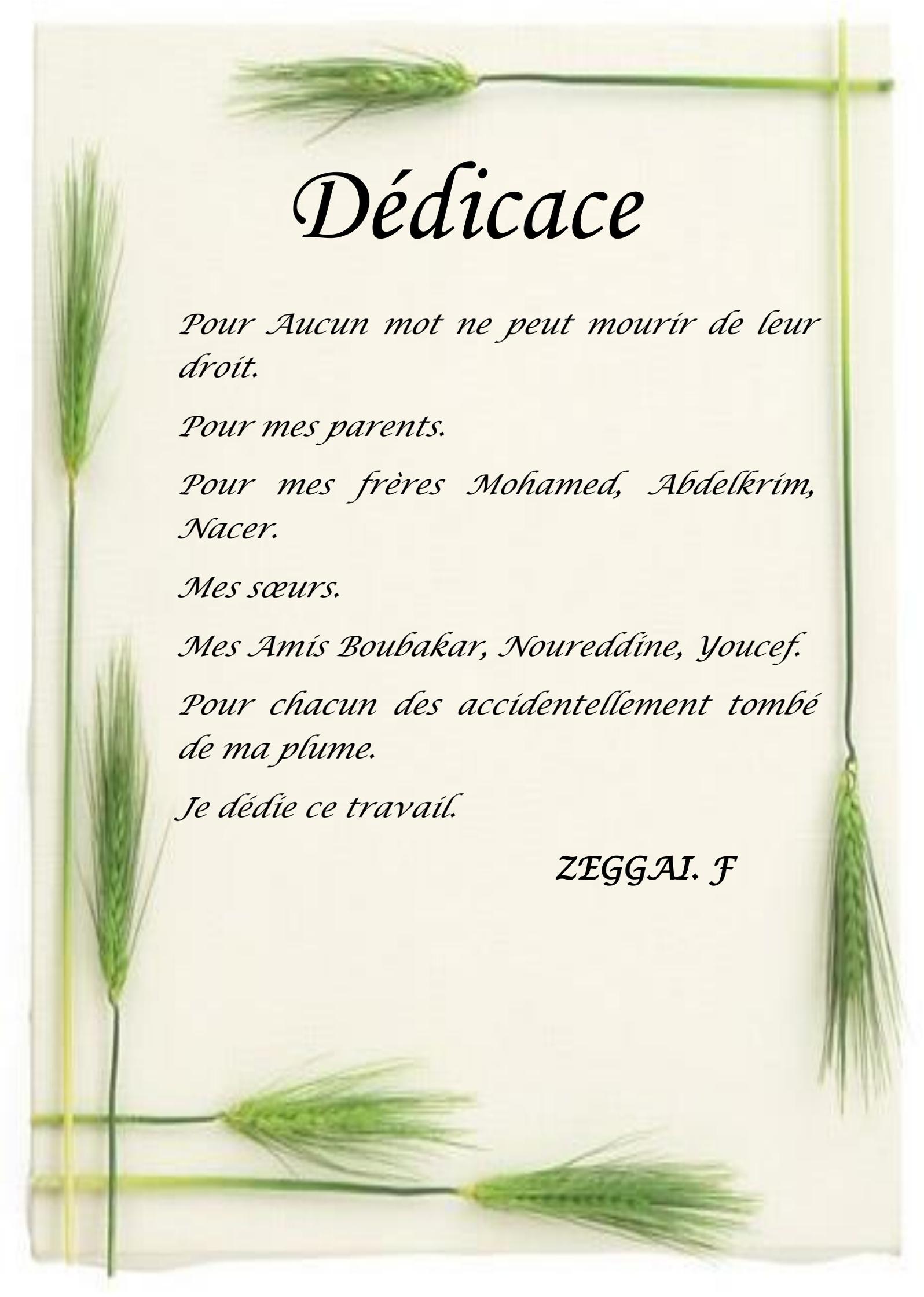
Je tenais à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce modeste travail en particulier mon encadreur Mr. Hamada .L pour son guidé et ses conseils à réaliser ce travail.

A tous les enseignants du département de physique et les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci à mon frère et mon ami Norredine Marbouh.

- Faïd Zeggai



The page is framed by several green wheat stalks with their heads pointing in various directions: one at the top, one on the left, one on the right, and two at the bottom.

Dédicace

Pour Aucun mot ne peut mourir de leur droit.

Pour mes parents.

Pour mes frères Mohamed, Abdelkrim, Nacer.

Mes sœurs.

Mes Amis Boubakar, Noureddine, Youcef.

Pour chacun des accidentellement tombé de ma plume.

Je dédie ce travail.

ZEGGAI. F

Table des figures

Figure II.1 – Taux d'aimantation m d'un système de spins $1/2$ en fonction du champ magnétique B	25
Figure II.2 – Taux d'aimantation m d'un système de spins $1/2$ en fonction de la température.....	26
Figure II.3 – Chaleur spécifique d'un système de spins $1/2$ sans interactions.....	28
Figure III.1 – Système S en contact avec un thermostat T fixant la température.....	42
Figure IV.1 – Situation grand-canonique : système à V fixé en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules.....	54
Figure IV.2 – Taux d'occupation d'un état quantique en fonction de son énergie.....	60
Figure V.1 – Spins libres dans un champ magnétique extérieur.....	69
Figure. VI.1 – Marche aléatoire symétrique sur Z	76
Figure. VI.2 – Mouvement Brownien d'une particule.....	77
Figure .VI.3 – Mouvement Brownien sur R	78
Figure .VI.4 – Marche aléatoire libre.....	79
Figure .VI.5 – Marche aléatoire barrée.....	80

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I : Fondements de la physique statistique :

I.1-Introduction.....	4
I.2-Buts de la physique statistique.....	4
I.2.1- Unifier microscopique et macroscopique.....	4
I.2.2-Expliquer les fluctuations autour de l'équilibre.....	4
I.2.3- Expliquer les comportements collectifs.....	5
I.2.4- Nécessité d'une approche statistique.....	5
I.3-Historique.....	5
I.4- Le formalisme de la physique statistique.....	6
I.4.1-La physique statistique et ses enjeux.....	6
I.4.2- Micro-états et macro-états.....	7
I.4.3- Espace des phases et densité d'états.....	7
I.4.3.1- Définition de l'espace des phases.....	7
I.4.3.2-L'espace des phases.....	8
I.4.3.3-La densité des états dans l'espace des phases.....	9
I.4.4- La fonction de partition.....	9
I.4.5- Hypothèse ergodique.....	10
I.4.6- Les ensembles stationnaires.....	11

Chapitre II : l'ensemble microcanonique

II.1-Introduction.....	13
------------------------	----

II.2- Les hypothèses microcanoniques et la fonction de partition.....	14
II.3- La constante C.....	18
II.4-Application à un système magnétique.....	20
II.4.1-Une assemblée de spins.....	20
II.4.2-Propriétés thermodynamiques de ce système de spins.....	24
II.5-Le gaz parfait monoatomique dans la description microcanonique..	29
II.5.1-Calcul classique.....	30
II.5.1.1- Calcul de $W_{\text{positions}}$	32
II.5.1.2-Calcul de $W_{\text{impulsion}}$	32
II.5.2-Calcul quantique.....	35
II.5.2.1-États propres d'une particule libre.....	36
II.5.2 .2-Système de N particules libres.....	37

Chapitre III : l'ensemble canonique

III.1-Introduction.....	41
III.2-Loi de probabilité dans l'ensemble canonique.....	43
III.3-Propriétés thermodynamiques dans l'ensemble canonique.....	44
III.3.1-L'énergie interne.....	45
III.3.2-L'énergie libre.....	46
III.3.3-L'entropie, la pression, le potentiel chimique.....	46
III.4-Particules discernables et indiscernables.....	47

III.5-Généralisation de la factorisation.....	50
III.5.1-Molécule diatomique.....	50
III.5.2-Solide paramagnétique.....	51

Chapitre IV : l'ensemble grand canonique

IV.1- Introduction.....	54
IV.2-Loi de probabilité grand-canonique.....	54
IV.3-Statistiques quantiques des gaz parfaits.....	57
IV.3.1-Le gaz parfait de fermions.....	58
IV.3.1.1-Le taux d'occupation d'un état quantique.....	58
IV.3.1.2-Le gaz parfait de fermions à température nulle.....	60
IV.3.1.3-À température non nulle	62
IV.3.2-Le gaz parfait de bosons.....	63
IV.3.2.1-Signe du potentiel chimique.....	63

Chapitre V : Systèmes magnétiques

V.1-Introduction.....	67
V.2-Systèmes magnétiques.....	67
V.3-Le modèle d'Ising.....	68
V.3.1-L'espace de phase des spins.....	70
V.3.2-Les niveaux d'énergie.....	70
V.3.3-Mécanique statistique du modèle d'Ising.....	70

Chapitre VI : La marche aléatoire

VI.1-Introduction.....	74
VI.2-La marche aléatoire sur Z	75
VI.3-Le mouvement Brownien.....	76
VI.4-Marche aléatoire d'une particule libre.....	79
VI.5-Marche aléatoire d'une particule barrée.....	79
Annexe	
Conclusion	
Bibliographie	

Introduction :

Les objets qui nous entourent sont constitués d'un très grand nombre de particules microscopiques qui peuvent être elles-mêmes composites (molécules, atomes, électrons, quarks, . . .). Ces particules obéissent aux lois de la mécanique quantique ou classique.

Une description des propriétés des systèmes macroscopiques à partir des équations d'évolution de leurs constituants est trop complexe pour pouvoir être menée à bien pour un si grand nombre de particules. De plus, il serait bien difficile de donner les conditions initiales nécessaires à la résolution d'un tel problème. Malgré l'apparente complexité, les corps macroscopiques obéissent à des lois simples qui n'ont, à première vue, rien à voir avec celles qui régissent l'évolution des particules au niveau microscopique. Ces lois, dont la plupart ont été découvertes empiriquement, relient entre-elles des paramètres que l'on appelle macroscopiques car ils sont mesurés à notre échelle. Cette réduction d'information, lorsque l'on passe du niveau microscopique au niveau macroscopique, provient de ce que le nombre de variables que nous sommes capables d'appréhender est bien inférieur à celui qui est nécessaire pour décrire l'évolution complète de l'ensemble des particules qui constituent l'objet macroscopique. Comme nous le verrons, l'existence de lois simples est très intimement liée au nombre extrêmement grand des constituants des objets macroscopiques : la simplicité naît de la complexité.

La physique statistique, appelée aussi mécanique statistique, fait le lien entre le monde microscopique et le monde macroscopique. Elle permet de justifier entre autre la thermodynamique mais elle est beaucoup plus puissante dans ses prédictions. Elle intervient dès que l'on doit traiter des systèmes constitués d'un grand nombre de particules. Tout physicien

ou chimiste a besoin un jour, au cours de ses études ou de sa vie professionnelle, de notions de physique statistique.

Chapitre I :

Fondements

De

La physique

Statistique

I.1-Introduction :

La thermodynamique statistique, qui exploite le comportement collectif des molécules pour faire des prévisions sur les propriétés macroscopiques d'un système à l'équilibre.

I.2-Buts de la physique statistique :

I.2.1- Unifier microscopique et macroscopique :

La Mécanique Quantique nous a donné les outils pour comprendre et prévoir les propriétés d'un électron ou d'un atome (une liaison, une molécule ...).

Mais dans les expériences, on mesure des propriétés macroscopiques(température, résistance,...) sur un système constitué de $N_A=6.022 \cdot 10^{23}$ "particules" : atomes, molécules, électrons ...

En général on verra que les propriétés microscopiques ne sont pas directement transférées au niveau macroscopique : le passage micro-macro est non trivial.

Se donner un cadre théorique permettant de faire le lien entre mécanique quantique (propriétés individuelles régies par l'équation de Schrödinger) et thermodynamique classique (propriétés macroscopiques caractérisées par un petit nombre de grandeurs mesurables).

I.2.2-Expliquer les fluctuations autour de l'équilibre :

La seule donnée de valeurs moyennes permet de caractériser l'état d'équilibre macroscopique.

Mais les fluctuations autour de l'équilibre sont parfois parfaitement mesurables à l'échelle macroscopique (mouvement brownien, bruit Nyquits).

Fournir des prédictions quantitatives des propriétés de ces fluctuations.

I.2.3- Expliquer les comportements collectifs :

Les interactions entre particules sont à l'origine des transitions de phase.

Exemple : liquéfaction d'un gaz ou transition paraferromagnétique. (transition de phase en général). Expliquer ces comportements collectifs.

I.2.4- Nécessité d'une approche statistique :

Le nombre énorme de degrés de liberté mis en jeu en plus du chaos déterministe et de la sensibilité aux conditions initiales approche complètement inutile et inexploitable.

Ordre de grandeurs :

Une mole d'atome cote à cote : $10^{23} \cdot 1 \text{ \AA} = 100$ fois la distance terre- soleil (150 millions de km)

1 $\text{mm}^3 = 10^{-6} \text{ L}$ de gaz parfait correspond à $N = 10^{-6} N_A / 22.4 \sim 3 \cdot 10^{16}$ molécules soit $6N \sim 10^{17}$ coordonnées de vitesse et d'impulsion à écrire pour caractériser le micro état du système.

Proposer une approche probabiliste permettant de caractériser l'état d'un macro système à l'aide d'un nombre restreint de variables moyennées.

I.3-Historique :

La physique statistique (appelée aussi thermodynamique statistique) fut introduite initialement sous la forme de la théorie cinétique des gaz à partir du milieu du XIX^e siècle, principalement par *Kelvin*, *Maxwell* et *Boltzmann*, cette première approche visait à proposer un modèle simple de la matière à l'échelle atomique, et en particulier des collisions entre atomes ou molécules, pour reproduire le comportement de

certaines quantités macroscopiques. C'est à cette époque que l'interprétation de la pression comme mesure de la quantité de mouvement des constituants d'un gaz a été formalisée.

La mécanique statistique fut formalisée en 1902 par *Gibbs*, son formalisme permettant de généraliser et de justifier a posteriori les principes de la thermodynamique d'équilibre.

Les premières extensions de la physique statistique par rapport à la mécanique statistique, ont été l'introduction des propriétés électriques et magnétiques de la matière au sein des modèles, permettant la description des transitions de phases dans les matériaux magnétiques ou diélectriques, comme la transition ferromagnétisme.

Une autre étape importante fut la modification des formules statistiques, entre les années 1920 et 1930, pour tenir compte des effets de l'indiscernabilité des particules au niveau quantique (principes d'exclusion de *Pauli*). Cette modification fut effectuée par *Bose* et *Einstein* pour les systèmes de particules de spin entier (bosons) et par *Fermi* et *Dirac* pour les systèmes de particules de spin demi-entier (fermions).

I.4- Le formalisme de la physique statistique :

I.4.1-La physique statistique et ses enjeux :

Toutes les théories physiques développées au 18^{ème} et 19^{ème} siècles (thermodynamique, mécanique des fluides et des milieux matériels, électromagnétisme et optique) sont des théories que l'on peut qualifier de macroscopiques ou microscopiques, dans la mesure où elles rendent compte des propriétés de la matière à des échelles qui, sans être souvent

définies précisément, restent essentiellement appréhensibles avec nos sens.

I.4.2- Micro-états et macro-états :

Une première distinction à approfondir concerne les notions d'états microscopiques (ou micro-états) et d'états macroscopiques (ou macro-états).

Un micro-état est la donnée de grandeurs physiques, fournies par la mécanique classique ou quantique, et qui sont définies à l'échelle microscopique. un macro-état, au contraire, est la donnée de grandeurs physiques macroscopiques qui suffisent à caractériser complètement le système étudié à l'échelle macroscopique.

Intéressons-nous par exemple à un gaz constitué de N particules. Dans l'hypothèse où ces particules suivent les lois de la mécanique classique, un micro-état particulier est défini par l'ensemble de positions r_1, \dots, r_N et d'impulsions P_1, \dots, P_N de toutes les particules. Pour un volume V donné, il existe une infinité de tels micro-états. Un macro-état caractérisant ce même gaz consistera par exemple en la donnée du triplet (N, V, T) si le gaz est contenu dans un volume V fixé et que la température T est imposée par un thermostat. Un gaz dont la pression P serait maintenue constante serait quant à lui caractérisé par le macro-état (N, P, T) .

I.4.3- Espace des phases et densité d'états :

I.4.3.1- Définition de l'espace des phases :

Il est bien connu que la dynamique d'une particule est parfaitement déterminée dans le cadre classique, dès lors que sa position et son impulsion (ou sa vitesse) sont connues à un instant particulier. Le passé

ou le futur de la particule peut ensuite être obtenu- au moins en principe – par intégration des équations d’Hamiltonien (ou de Newton).

Soit un système constitué d’une seule particule. Le nombre de paramètres indépendants nécessaires pour préciser la position de la particule à chaque instant constitue les degrés de liberté du système. Ce nombre est égale à 6 dans le cas d’une particule libre et l’état du système à chaque instant est déterminée par un point défini dans un espace euclidien à 6 dimensions (3 pour la position et 3 pour l’impulsion) : l’espace des phases du système constitué d’une particule libre. Dans le cas d’un système constitué de N particules, la dimension de l’espace des phases du système sera donnée par le nombre de coordonnées généralisées q_i et d’impulsion généralisées associées p_i . Le nombre de degrés de liberté est $6N$ dans le cas où les N particules sont libres et sans interaction entre elles. Cet espace des phases noté parfois Γ à été introduit par Gibbs et l’état du système à un instant quelconque est complètement défini par la position d’un point dans l’espace des phases. Au cours du temps ce point représentatif du système décrit une trajectoire dans cet espace des phases.

I.4.3.2-L’espace des phases :

La variable collective décrivant l’ensemble des positions et impulsions des N particules est appelée "micro-état " et sera notée Γ . Elle " vit «dans un espace à $6N$ dimensions appelé espace de phase. La dimension de l’espace de phase peut donc être gigantesque pour un ensemble macroscopique composé de $N = 10^{23}$ particules.

I.4.3.3-La densité des états dans l'espace des phases :

Pour simplifier les notations considérons un gaz parfait composé de N particules ponctuelles. La dimension de l'espace des phases sera donc de $6N$.

Un état du gaz peut être précisé par la donnée des $3N$ $\{q_j\}$ et des $3N$ moments conjugués $\{p_j\}$: c'est un point dans l'espace Γ .

Il s'agit ici d'un état microscopique bien défini à l'instant considéré.

En réalité, le gaz n'est connu que de façon macroscopique (volume, température, ...) et à un état macroscopique donné correspond un nombre très grand d'états microscopiques différents.

En d'autres termes on se réfère non à un seul système mais à une collection de systèmes Gibbs (1901) appelé "ensemble" une telle collection de systèmes de composition identique, soumis aux mêmes contraintes macroscopiques mais existant dans différents états microscopiques. Cet ensemble est représenté à chaque instant par une distribution de "points représentatifs" dans l'espace des phases. Cette distribution étant en général continue, on la décrit par une densité des états $\rho(p, q, t)$ à chaque instant.

I.4.4- La fonction de partition :

Pour un système à l'équilibre défini par la densité d'état $\rho(\Gamma)$, sa fonction de partition est donnée par :

$$z = \int_{V_\Gamma} d\Gamma \rho(\Gamma)$$

Où V_Γ représente le volume accessible de l'espace des phases. La dimension de $\rho(\Gamma)$ étant l'inverse de celle d'un volume de l'espace des

phases, il s'ensuit que la fonction de partition est une grandeur sans dimension. Elle joue le rôle de normalisation de la densité de probabilité.

$$\frac{d\rho(\Gamma)}{d(\Gamma)} = \rho(\Gamma) / z$$

I.4.5- Hypothèse ergodique :

L'hypothèse ergodique, ou l'hypothèse d'ergodicité, est une hypothèse fondamentale de la physique statistique. Elle fut formulée initialement par Ludwig Boltzmann en 1871 pour les besoins de la théorie cinétique des gaz (.. le point représentatif d'un système hamiltonien invariant par translation dans le temps passe au cours du temps par chaque point de l'hypersurface d'énergie constante). Le nom « hypothèse ergodique » ne fut introduit qu'en 1911 par les époux Ehrenfest dans leur célèbre article de revue sur les fondements de la physique statistique. Il est construit à partir des termes grecs *εργος*, qui signifie « énergie » et *οδος*, pour « chemin ».

Boltzmann utilisait pour sa part dès 1884 un mot voisin, « ergodyn » ,, mais il donnait à ce mot un sens différent.

Elle s'applique alors aux systèmes composés d'un très grand nombre de particules, et affirmait qu'à l'équilibre, la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures prises dans le temps.

La première valeur est celle que permet de calculer la physique statistique , la seconde est proche de ce qu'on peut expérimentalement mesurer. L'hypothèse ergodique est donc fondamentale pour un bon rapprochement entre la théorie et l'expérience.

I.4.6- Les ensembles stationnaires :

En général un ensemble $\rho(r, t)$ dépend du temps. Par conséquent toutes les moyennes $\langle A \rangle$ qui correspondent à des observations expérimentales dépendent du temps.

Or on sait expérimentalement qu'un système physique isolé tend vers un état d'équilibre. Quand cet équilibre est atteint, les valeurs macroscopiques décrivant le système ne changent pas avec le temps.

On considère que la quantité $\int dr \rho(r)$ qui a priori intervient comme facteur de normalisation (pour calculer les moyennes), pour les ensembles stationnaires. On note cette quantité par le symbole spécifique Z :

$$z = \int dt \rho(r)$$

Z est appelée fonction de partition de l'ensemble stationnaire. Elle joue un rôle déterminant dans la physique statistique des systèmes d'équilibre.

Chapitre II :

L'ensemble microcanonique

II.1-Introduction :

La physique statistique fournit une base microphysique à la thermodynamique. On verra en effet qu'on peut retrouver les propriétés thermodynamiques des systèmes à l'aide de chacun des ensembles ci-dessus. C'est pourquoi on dit que ces ensembles sont équivalents.

Aussi surprenant que cela puisse paraître, n'importe quel choix donne un ensemble conduisant à la thermodynamique.

En physique statistique, l'ensemble microcanonique est l'ensemble des répliques fictives d'un système réel dont l'énergie (E), le volume (V) et le nombre de particule (N) sont fixés. Cet ensemble statistique a une importance particulière, car c'est à partir de celui-ci que le postulat de la physique statistique est défini. Cet ensemble permet aussi de déterminer les ensembles canonique et grand-canonique, à l'aide d'échanges d'énergie ou de particules avec un réservoir.

Le système considéré est :

- isolé : il ne peut pas échanger de matière ou d'énergie avec l'extérieur.
- composé d'objets microscopiques identiques pouvant être des atomes, des molécules, etc...

Pour une valeur de E , V et N fixes, le système considéré ne peut prendre que certains états internes. La connaissance de tous les paramètres internes du système (de son état) donne ce qu'on appelle un micro-état.

Par exemple, pour un gaz parfait, un micro-état sera composé de l'ensemble de toutes les positions, vitesses, énergies, masses... de chaque particule.

Un macro-état est quant à lui décrit uniquement par des grandeurs comme la pression, la température, le volume, qui ne sont définis que pour un objet ayant un très grand nombre de particules.

À chaque macro-état correspond un très grand nombre de micro-états possibles (parfois infini).

Un objet, dans un macro-état bien précis, ne va pas forcément rester dans le même micro-état. On peut citer l'exemple d'un gaz même si sa température, son volume... ne changent pas, les particules du gaz continuent de bouger sous l'effet de l'agitation thermique, et donc, son micro-état change en permanence.

II.2- Les hypothèses microcanoniques et la fonction de partition :

Nous considérons un système de N objets microscopiques identiques : atomes, molécules, ions ou spins, ... On suppose que le système est isolé : il est indéformable, fermé et n'échange ni travail ni chaleur avec l'extérieur. Son énergie totale E , son nombre de particules N et son volume V sont conservés.

D'un point de vue thermodynamique, l'état macroscopique à l'équilibre est défini par la donnée de (E, V, N) . Au niveau microscopique, il y a un très grand nombre d'états microscopiques distincts (E, V, N) qui ont cette énergie E , ce même volume V et ce nombre N de particules.

On dit que ce sont les micro-états compatibles avec le macro-état (E, V, N) .

La probabilité d'un micro-état est alors donnée par :

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{W(E, N, V)} \quad (\text{II.1})$$

Où $W(E, N, V)$ le nombre total de microétats.

Et on définit l'entropie statistique du système par :

$$S(E, N, V) = k_B \ln W(E, N, V) \quad (\text{II.2})$$

Cette définition a toutes les bonnes propriétés d'une entropie ; elle a la bonne unité, elle est additive, extensive, et est maximale à l'équilibre.

- **Bonne unité** : L'unité de k_B est J/K, comme l'entropie. Changer la constante devant **ln** revient à changer l'échelle de température ; prendre cette constante égale à k_B redonne l'échelle de température habituelle, en kelvin.

- **Additive** : Considérons un système total constitué de deux sous-systèmes A et B mis côte à côte ;

On a $S_{\text{total}} = S_A + S_B$. En effet, si les sous-systèmes sont isolés entre eux, il est clair que

$W_{\text{total}} = W_A \times W_B$ ce qui, après passage au logarithme, entraîne l'additivité. Cette propriété est cependant beaucoup plus générale et s'étend à deux sous-systèmes A et B qui peuvent échanger de l'énergie, des particules, du volume, etc., à condition que les deux systèmes soient en équilibre thermodynamique l'un avec l'autre et que les interactions entre les deux sous-systèmes soient faibles.

En effet, sous ces conditions, les micro-états de A et de B ne sont pas perturbés par la présence de l'autre sous-système et l'énergie, le volume et le nombre de particules dans A et B fluctuent très peu. On retrouve $W_{\text{total}} = W_A \times W_B$ à des termes très négligeables près.

- L'entropie S est une quantité proportionnelle à la taille N du système et on peut écrire $S(E, V, N) = Ns(E/N, V/N)$. Cette propriété peut être

comprise comme une conséquence de la précédente : on prend un système total et on imagine qu'on le divise en deux parties égales A et B .

On a d'une part $S_{\text{total}} = S_A + S_B$ (additivité) et d'autre part, $S_A = S_B$ (car on a pris A et B identiques).

On a donc $S_{\text{total}} = 2S_A$, c'est-à-dire que l'entropie d'un système deux fois plus grand que A est égal à deux fois l'entropie de A : l'entropie est bien proportionnelle à la taille du système.

L'entropie est une grandeur extensive.

Plus directement, nous verrons dans la suite sur quelques exemples que dans toutes les situations thermodynamiques, $W(E, V, N)$ croît toujours exponentiellement avec la taille du système.

-Maximale à l'équilibre : On a vu cette propriété sur l'exemple de l'assemblée de spins. Pour reprendre l'argument, imaginons que le système puisse choisir entre deux états macroscopiques X et Y tels que $S_{\text{état } X} > S_{\text{état } Y}$. Même une petite différence entre les deux entropies se traduit, après passage à l'exponentielle, par le fait qu'il y a beaucoup plus d'états microscopiques correspondant à X que d'états microscopiques correspondant à Y . Puisque tous les micro-états sont équiprobables, il est donc presque certain que le système se trouve dans un micro-état correspondant à X plutôt qu'à Y ; c'est donc bien l'état macroscopique X qui est observé. Cet argument se généralise très facilement et c'est donc toujours dans l'état macroscopique d'entropie maximale que l'on trouve le système à l'équilibre.

C'est aussi un résultat de la thermodynamique classique (l'entropie est maximale à l'équilibre)

Ces quatre propriétés permettent d'identifier l'entropie définie en thermodynamique avec l'entropie.

Le point de vue statistique apporte une nouvelle interprétation de l'entropie, qui était absente en thermodynamique classique : l'entropie mesure l'information microscopique manquante. Connaissant l'état macroscopique, que sait-on du micro-état dans lequel se trouve le système? Si l'entropie est nulle, c'est que $W(E, N, V) = 1$, il y a un seul micro-état dans lequel peut se trouver le système et on connaît donc tout de lui. Si l'entropie est positive, il y a beaucoup de micro-états possibles, et il nous faudrait de l'information supplémentaire pour déterminer parfaitement le micro-état du système. Cette information manquante est d'autant plus grande que l'entropie est grande.

Une fois l'entropie définie, on peut faire de la thermodynamique. Conformément à la relation thermodynamique fondamentale :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_{j=1}^k \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad (\text{II.3})$$

L'ensemble microcanonique découle également du postulat de Boltzmann : Si un système macroscopique est à l'équilibre et possède une énergie entre E et $E + \delta E$ alors tous les micro-états de ce système ayant une énergie entre E et $E + \delta E$ sont a priori équiprobables.

“A priori” signifie “en l'absence d'informations supplémentaires. Ce postulat nous conduit à définir l'ensemble microcanonique comme l'ensemble contenant tous les micro-états Γ ayant une énergie entre E et $E + \delta E$ avec le même poids :

$$\rho_m = \begin{cases} C & \text{si } E < H(\Gamma) < E + \delta E \\ 0 & \text{si non} \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

Le cas le plus simple est celui où le système est composé de N particules identiques enfermées dans un volume V . On appelle alors le triplet (N, V, E) les paramètres fixes, ou variables indépendantes de l'ensemble microcanonique.

II.3- La constante C :

Quelle est sa dimension ?

$\rho_m(\Gamma)$ est une densité dans l'espace de phase, et $\int d(\Gamma) \rho_m(\Gamma)$ est un nombre sans dimension. Par conséquent :

$$[d\Gamma] = (j_s)^{3N} \text{ donc : } [C] = (j_s)^{-3N} = (\text{action})^{-3N}$$

Quelle est son interprétation physique ?

C'est le nombre de micro-états par unité de volume dans l'espace de phase.

La valeur numérique de C peut paraître sans importance, puisque la probabilité statistique $d(\Gamma)$ qui en résulte via (2.6) n'en dépend pas ! Par convention on choisit C tel que $\rho_m[\Gamma] d\Gamma$ est égal au nombre de micro-états quantiques correspondant aux états classiques dans l'élément de volume $d\Gamma$ considéré ; par conséquent, on a pour un système classique.

$$\int_{E < H(\Gamma) < E + \delta E} d\Gamma \rho_m(\Gamma) = \text{nombre de micro-état quantique du même système ayant une énergie entre } E \text{ et } E + \delta E$$

Pour fixer C on fait donc appel à la mécanique quantique. On verra que h étant la constante de Planck, ($h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$) un état quantique à une particule "occupe un volume de l'espace de phase" R^3 égal à h^3 . Ici on

est dans l'espace de phase à $6N$ dimensions. Un micro-état quantique à une particule occupe donc un volume de l'espace de phase égal à $N! h^{3N}$.

L'apparition du facteur $N!$ est une conséquence de la mécanique quantique, et résulte de l'indiscernabilité des particules.

Par suite on pose :

$$C = \frac{1}{N! h^{3N}} \quad (\text{II.5})$$

Dans toute la suite, l'indice m fait référence à l'ensemble microcanonique.

Ainsi la fonction de partition microcanonique est définie par :

$$Z_m = \int d\Gamma \rho_m(\Gamma) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E << H(\Gamma) << E + \delta E} d\Gamma \quad (\text{II.6})$$

II.3.1-Exemple :

L'Oscillateur Harmonique Unidimensionnel :

$$\mathcal{H}(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{1}{h} \int_{E << H(\Gamma) << E + \delta E} dx \cdot dp \quad (\text{II.8})$$

L'aire de la région du plan $\mathcal{H}(x, p)$ contenue entre les deux ellipses $\mathcal{H}(x, p) = E$ et $\mathcal{H}(x, p) = E + \delta E$ est égale $\frac{2\pi\delta E}{h\omega}$ d'où :

$$Z_m = \frac{2\pi\delta E}{h} \quad (\text{II.9})$$

II.4-Application à un système magnétique :

II.4.1-Une assemblée de spins :

On considère un solide paramagnétique. Une approximation simple est de ramener ce système à une assemblée de N spins $1/2$ fixés sur un réseau et qui peuvent s'orienter librement et sans interactions. On pose μ_i la projection du moment magnétique du spin i selon l'axe z . En mécanique quantique, μ_i ne peut prendre que deux valeurs :

$$\mu_i = \pm \mu \quad (\text{II.10})$$

Pour des électrons, la valeur de μ introduite ici est le magnéton de Bohr ; pour des atomes d'hélium-3 ce serait le magnéton nucléaire. Les deux états du moment magnétique sont souvent notés $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ ou encore $|+\rangle$ et $|-\rangle$, ou encore Up et Down.

On ne s'intéresse qu'aux états microscopiques (ou, en abrégé, micro-états) qui sont des états propres de l'hamiltonien. Pour décrire un de ces états, il faut et il suffit de donner la valeur des N moments magnétiques μ_i . Par exemple, pour $N = 5$, voici un micro-état : $(|\downarrow\rangle |\uparrow\rangle |\downarrow\rangle |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle)$

Si on connaît l'état microscopique du système, on peut déterminer sa magnétisation M . Posons N_\uparrow le nombre de moments magnétiques $|\uparrow\rangle$ et $N_\downarrow = N - N_\uparrow$ le nombre de moments magnétiques $|\downarrow\rangle$. Alors :

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i = \mu (N_\uparrow - N_\downarrow) \quad (\text{II.11})$$

En fait, il est plus pratique de parler du taux d'aimantation m défini par :

$$m = \frac{M}{N\mu} = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N} = \frac{2N_\uparrow - N}{N} \quad (\text{II.12})$$

Ce taux m est compris entre -1 (tous les moments magnétiques sont dirigés vers le bas) et $+1$ (ils sont tous vers le haut).

Si m et M peuvent être facilement mesurés, ils ne permettent pas, bien sûr, de reconstituer le micro-état, puisqu'il y a en général beaucoup de micro-états correspondant à une valeur de m donnée.

Comment savoir dans quel micro-état se trouve le système à l'équilibre thermodynamique ?

On ne peut espérer qu'une description probabiliste ; tout s'agit au niveau microscopique et le système évolue très vite de micro-état en micro-état. La seule hypothèse raisonnable est l'équiprobabilité de tous les micro-états ; c'est l'hypothèse fondamentale microcanonique. Si W est le nombre de micro-états accessibles au système, la probabilité que le système soit dans un micro-état particulier σ est alors :

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{W} \quad (\text{II.13})$$

Si on impose une contrainte au système (par exemple, on peut fixer la valeur m du taux d'aimantation), il ne faut compter que les micro-états *accessibles* aux systèmes, c'est-à-dire les micro-états compatibles avec la contrainte.

Commençons par supposer qu'on laisse le système de N spins entièrement libre ; tous les micro-états sont accessibles. Comme chacun des N moments magnétiques peut prendre deux valeurs différentes, le nombre total W_{total} de micro-états est :

$$W_{\text{total}} = 2^N \quad (\text{II.14})$$

on préfère travailler avec les logarithmes et on écrira plutôt :

$$\text{Soit : } \ln W_{total} = N \ln 2 \quad (\text{II.15})$$

Remarquez que $\ln W_{total}$ est une quantité extensive, proportionnelle à N .

Cette règle d'équiprobabilité peut, à priori, sembler étrange : on est en train de dire que l'état entièrement ordonné ($|\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle, \dots$) a une probabilité égale à n'importe quel état désordonné : ($|\uparrow\rangle |\downarrow\rangle |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle$) Pourtant, d'un point de vue macroscopique, on s'attend à ce que le système laissé à lui-même ait une magnétisation nulle, et il est gênant de penser que, par hasard, m donné. Pour que l'équation (II.12) soit vérifiée sachant que le système puisse avoir tous ses spins alignés dans un même sens. Tout cela est vrai. Ce qui se passe, c'est qu'il y a beaucoup plus de micro-états désordonnés que de micro-états ordonnés et que, donc, on a toutes les chances d'observer le système dans l'un de ces états désordonnés.

Pour être plus quantitatif, comptons le nombre de micro-états ayant un taux de magnétisation $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$; on voit facilement que :

$$N_{\uparrow} = \frac{1+m}{2} N \quad N_{\downarrow} = \frac{1-m}{2} N \quad (\text{II.16})$$

On détermine alors le nombre (m) de micro-états ayant une magnétisation m en comptant le nombre de manières de choisir parmi les N moments magnétiques lesquels seront les N_{\uparrow} moments $|\uparrow\rangle$

$$W(m) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \binom{N}{\frac{1+m}{2}N} \quad (\text{II.17})$$

Encore une fois, il vaut mieux prendre le logarithme. En utilisant l'approximation de Stirling :

$$\ln \binom{N}{N_x} \approx N[-x \ln x - (1-x) \ln(1-x)] \quad (\text{II.18})$$

Et

$$\ln W(m) = N \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right] \quad (\text{II.19})$$

Si on coupe le champ extérieur, le système est à nouveau libre de choisir parmi tous les micro-états envisageables. Comme ils sont très majoritaires, les nouveaux micro-états choisis auront presque certainement une magnétisation presque nulle. À l'échelle de l'expérimentateur, on observe une évolution irréversible de l'état macroscopique $m = 0,9$ vers un nouvel état d'équilibre macroscopique caractérisé par une magnétisation nulle. De manière générale, l'état macroscopique observé est toujours celui pour lequel \ln est maximal compte tenu des contraintes. On voit donc que ce \ln se comporte comme l'entropie du système et, de fait, comme l'a montré Boltzmann, on a :

$$S = k_B \ln W \quad (\text{II.20})$$

On suppose maintenant que le système est plongé dans un champ magnétique extérieur \mathbf{B} aligné selon l'axe des z . L'énergie d'un moment magnétique est alors :

$$[\text{Énergie du moment } i] = -\mu_B \quad (\text{II.21})$$

où l'on rappelle que μ_i vaut $\pm\mu$. Cette énergie est négative quand le moment magnétique est dans le même sens que le champ \mathbf{B} et est positive

quand il est dans le sens opposé. Les moments magnétiques ont donc tendance à s'aligner avec le champ \mathbf{B} .

L'énergie totale du système est simplement la somme des énergies des moments magnétiques ; en utilisant les équations (II.11) et (II.12), on trouve :

$$E = -MB = -Nm\mu_B \quad (\text{II.22})$$

On voit donc qu'on peut écrire m en fonction de E et de N . Avec les équations (II.19) et (II.20) on a l'entropie du système en fonction de E et de N pour ce modèle de spins :

$$S(E, N) = -k_B N \mu \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right] \quad (\text{II.23})$$

Comme annoncé, cette entropie est bien une quantité extensive.

II.4.2-Propriétés thermodynamiques de ce système de spins :

On peut maintenant déterminer la température à partir de sa définition et de l'expression (II.23) de l'entropie du système. On trouve

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = \left. \frac{\partial S}{\partial m} \right|_N \times \left. \frac{\partial m}{\partial E} \right|_N = \frac{k_B}{2\mu_B} \ln \frac{1+m}{1-m} \quad (\text{II.24})$$

La température, bien sûr, est intensive. Si on insiste, on peut l'avoir en fonction de E et N en remplaçant m par son expression.

On obtient l'équation d'état du système :

$$m = \tanh \frac{\mu_B}{k_B T} \quad (\text{II.25})$$

Comme on pouvait s'y attendre, le taux d'aimantation m est une fonction croissante du champ magnétique B . À toute température, le taux d'aimantation est positif ou nul. On ne peut pas observer dans les situations d'équilibre thermodynamique les configurations avec $m < 0$, où il y a plus de moments magnétiques anti-alignés avec le champ \mathbf{B} que de moments alignés.

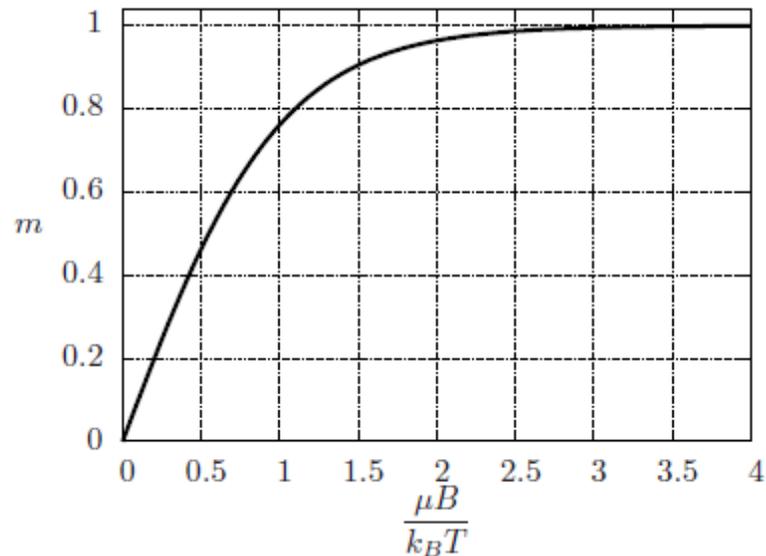


Figure II.1 – Taux d'aimantation m d'un système de spins 1/2 en fonction du champ magnétique \mathbf{B} .

On peut tracer la même courbe en fonction de la température.

À basse température (pour $k_B T < 0,3\mu B$), le taux d'aimantation m est presque égal à 1 ; le système est *gelé*, les moments magnétiques ne disposent pas d'assez d'énergie thermique pour se retourner et restent coincés dans la direction du champ.

Quand la température augmente, l'agitation thermique fait que les spins se retournent et le taux d'aimantation tend doucement vers zéro.

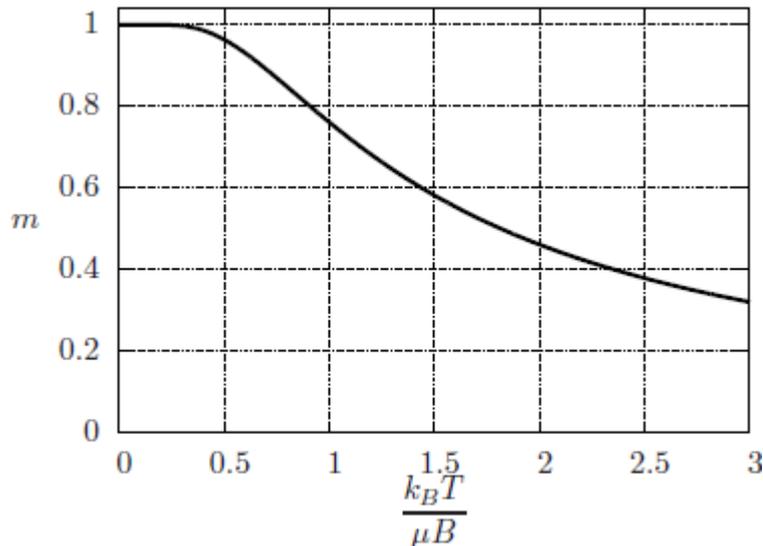


Figure II.2 – Taux d'aimantation m d'un système de spins 1/2 en fonction de la température.

Pour fixer les ordres de grandeurs :

Pour $B = 1\text{ T}$ (électroaimant) et $T = 300\text{ K}$, on trouve donc $\mu_B/(k_B T) \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Dans ces conditions $\tanh(x) \approx x$ et le taux d'aimantation du système varie comme $m \approx \mu_B/(k_B T)$. On voit donc qu'à haute température, c'est-à-dire pour $\mu_B \ll k_B T$, la susceptibilité magnétique varie en $1/T$ avec la température ; c'est la loi de Curie.

Pour $T \rightarrow \infty$, le taux de magnétisation et l'énergie tendent vers zéro ; il y a autant de spins $\uparrow\downarrow$ que de spins $\downarrow\downarrow$ ou, de manière équivalente, un spin quelconque a autant de chance d'être aligné avec le champ magnétique que d'être anti-aligné. Le désordre, donc l'entropie, est alors maximal.

Pour sortir du régime où la loi de Curie est vraie et où le taux de magnétisation commence à saturer, il faut que $\mu_B/(k_B T)$ soit d'ordre 1 ou plus grand, ce qui correspond à une température de l'ordre de quelques kelvins pour un champ de un tesla. À température nulle, on a $m = 1$; tous

les spins sont dans l'état fondamental, alignés avec le champ magnétique, et l'énergie du système, est minimale $E(T = 0) = E_{\min} = -N\mu B$. Lorsque la température croît, des spins sont excités et se retournent. Le désordre et l'entropie augmentent, le taux de magnétisation diminue et l'énergie interne croît. Pour des températures *très* basses telles que $\frac{\mu B}{k_B T} \gg 1$, le taux d'aimantation reste cependant exponentiellement proche de 1. Un développement donne :

$$m \approx 1 - 2e^{-\frac{2\mu B}{k_B T}} \quad (\text{II.26})$$

On a l'énergie interne des N spins :

$$E = -N\mu B \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \quad (\text{II.27})$$

L'énergie E est une fonction croissante de la température (il faut fournir de l'énergie pour chauffer quelque chose). Elle est négative ou nulle ; on ne peut pas observer à l'équilibre thermodynamique les configurations d'énergie positive.

Par dérivation de E ou de m , on obtient toutes les grandeurs thermodynamiques susceptibles d'être mesurées. En particulier, la capacité calorifique s'écrit :

$$c = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_N = Nk_B \frac{\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)} \quad (\text{II.28})$$

Remarquez que C vaut Nk_B fois une certaine fonction du paramètre $k_B T / (\mu B)$ qui est le rapport entre l'échelle d'énergie thermique $k_B T$ et l'échelle d'énergie microscopique caractéristique μB . C'est une propriété générale. Cette fonction est représentée sur la figure II.3.

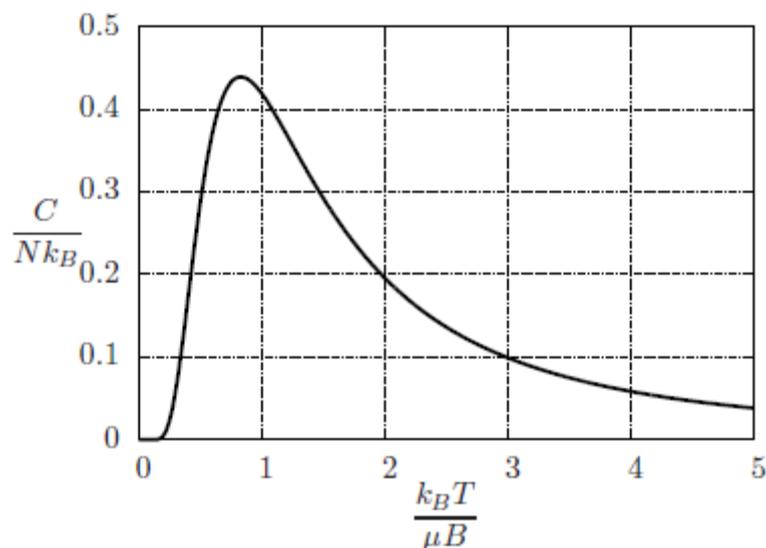


Figure II.3 – Chaleur spécifique d'un système de spins 1/2 sans interactions.

La chaleur spécifique de ce modèle de spins a trois caractéristiques remarquables :

- À basse température (à gauche sur la figure), le système est gelé, on a $C \rightarrow 0$ avec une convergence très rapide, semblable à celle de l'énergie ou de l'aimantation à basse température (en $\exp[-\Delta/(k_B T)]$).

L'origine de cette propriété est, ici encore, la quantification microscopique des énergies des moments magnétiques.

- Le maximum de C est atteint pour $k_B T \approx \mu_B$. L'existence de ce maximum permet de déterminer l'ordre de grandeur de l'échelle énergétique caractéristique du degré de liberté de spins dans le champ extérieur. C'est un exemple où une mesure thermodynamique macroscopique renseigne sur une propriété microscopique.

- À haute température (à droite sur la figure), on a $C \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow \infty$. Ce comportement est atypique et est dû au fait que l'énergie interne E du système de N spins est bornée supérieurement: quand l'énergie sature à sa valeur maximale, le système ne peut plus absorber de chaleur ($dE=0$)

même si on augmente la température ($dT > 0$), et la capacité calorifique $C = dE/dT$ doit tendre vers 0. On voit qu'il est nécessaire que C s'annule en $T = 0$. On a $C(T = 0) = 0$ pour tout système thermodynamique.

Pour $T \rightarrow \infty$, le système de spins est complètement désordonné et on a vu, voir (II.15), que la valeur de S atteint alors un maximum fini égal à $Nk_B \ln 2$. Il faut donc :

$$S(N, T = \infty) = \int_0^\infty dT' \frac{C(N, T')}{T'} = Nk_B T \ln 2 \quad (\text{II.29})$$

Le fait que $C(T = \infty) = 0$ est particulier à ce système de spins. En règle générale, l'entropie d'un système thermodynamique n'est pas bornée et C ne tend pas vers 0 à haute température.

Conclusion :

La théorie que nous venons de développer pour un système fermé de N particules, isolé du monde extérieur (E conservée et V constant), permet le calcul de l'équation d'état de n'importe quel système si on arrive à dénombrer les micro-états accessibles au système et à calculer l'entropie avec l'équation (II.20) introduite par Boltzmann.

II.5-Le gaz parfait monoatomique dans la description microcanonique :

Essayons maintenant de décrire le gaz parfait monoatomique dans la théorie microcanonique.

On considère N particules identiques et sans interactions dans un volume V . L'énergie totale du système est donnée et vaut E . Quelle est l'entropie du système ?

Nous allons voir que c'est un calcul un peu compliqué et qu'on serait obligé de faire quelques hypothèses simplificatrices. Nous allons

présenter ce calcul sous deux points de vue: un point de vue classique et un point de vue quantique.

II.5.1-Calcul classique :

En mécanique classique, chaque particule i est entièrement décrite si on donne sa position \mathbf{x}_i et son impulsion \mathbf{p}_i . (On travaille avec les impulsions plutôt que les vitesses, pour changer. Ça simplifiera la comparaison avec la méthode quantique.) L'énergie de la particule i est :

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} \quad (\text{II.30})$$

et l'énergie totale, puisqu'il n'y a aucune interaction, est :

$$E_{\text{totale}} = \sum_i \varepsilon_i \quad (\text{II.31})$$

Il s'agit donc, a priori, de trouver le nombre de configurations totales (E, N, V) de ces N particules dans le volume V telles que E_{totale} vaut E . (On va voir plus loin qu'en fait, on va calculer une quantité légèrement différente.)

Décrire une configuration du système (un micro-état) consiste à donner la liste de toutes les positions et impulsions des particules. Par exemple, on peut écrire :

$$[\text{Un micro-état}] = \begin{cases} \text{particule 1: Position } x_1 & \text{Impulsion } P_1 \\ \text{particule 2: Position } x_2 & \text{Impulsion } P_2 \\ \text{particule } N : \text{Position } x_N & \text{Impulsion } P_N \end{cases}$$

Si on suppose qu'on attache à toutes les particules dans le système une petite étiquette qui donne son numéro, alors le nombre de configurations telles que E_{totale} vaut E . En fait, bien sûr, les particules sont indiscernables :

On ne peut pas leur donner de numéros, et la configuration est identique à la configuration décrite par la liste suivante :

$$[\text{Le même micro-état}] = \begin{cases} \text{particule 1: Position } x_2 & \text{Impulsion } P_2 \\ \text{particule 2: Position } x_1 & \text{Impulsion } P_1 \\ \text{particule } N : \text{Position } x_N & \text{Impulsion } P_N \end{cases}$$

Où on a juste inversé les positions et impulsions des deux premières particules. On voit donc qu'en comptant le nombre de listes, on *surestime* le nombre de configurations par un facteur $N!$, qui n'est autre que le nombre de manières de permuter les N lignes d'une liste.

$$W_{total}(E, N, V) = [\text{Nombre de configurations valides}] = \frac{\text{Nombre de listes valides}}{N!}$$

Ce $N!$ est très important. Il est la marque de l'indiscernabilité des particules.

Chaque particule peut avoir n'importe quelle position, et pour chacune de ces positions n'importe quelle impulsion. De plus, l'énergie du système ne dépend pas des positions. Les positions et les impulsions des particules sont donc des quantités indépendantes.

Si on pose :

$$W_{positions}(N, V) = \begin{cases} \text{le nombre de manières de choisir les } N \text{ positions } \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \\ \text{c'est - à - dire le nombre de listes de la forme « particule 1 : } \mathbf{x}_1 ; \\ \text{particule 2 : } \mathbf{x}_2, \dots, \text{ particule } N : \mathbf{x}_N \text{ »,} \end{cases}$$

$$W_{impulsions}(E, N) = \begin{cases} \text{le nombre de manière de choisir les } N \text{ impulsions } \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N \\ \text{telles que } E_{totale} \text{ vaille } E, \text{ c'est - à - dire le nombre de listes de la} \\ \text{forme « particule 1 : } \mathbf{p}_1 ; \text{ particule 2 : } \mathbf{p}_2, \dots, \text{ particule } N : \mathbf{p}_N \text{ »} \end{cases}$$

On voit que l'on a :

$$W_{total}(E, N, V) = \frac{1}{N!} W_{positions}(N, V) \times W_{impulsions}(E, N) \quad (\text{II.32})$$

Calculons ces quantités séparément .

II.5.1.1- Calcul de $W_{\text{positions}}$:

De combien de manières différentes peut-on ranger N particules dans un volume V ? Commençons déjà par considérer $N=1$ particule. On est tout de suite confronté à un problème : il y a une infinité de positions possibles.

On va supposer que le système est constitué de « petites cases » de dimension a^3 , où a est une toute petite longueur, et que pour donner la position d'une particule, il suffit de dire dans quelle case elle se trouve. (Autrement dit, on ne connaît les coordonnées x , y et z qu'avec une précision de l'ordre de a .)

Il y a V/a^3 cases dans le système, et donc :

$$W_{\text{positions}}(1, V) = \left(\frac{V}{a^3}\right) \quad (\text{II.33})$$

Pour ranger N particules, il faut choisir N cases de manière indépendantes. On trouve donc :

$$W_{\text{positions}}(N, V) = \left(\frac{V}{a^3}\right)^N \quad (\text{II.34})$$

Comme d'habitude, on préfère prendre le logarithme :

$$\ln W_{\text{positions}}(N, V) = N \ln V - 3 \ln a \quad (\text{II.35})$$

II.5.1.2- Calcul de $W_{\text{impulsion}}$:

On veut maintenant déterminer le nombre $W_{\text{impulsions}}(E, N)$ de manières de choisir les N impulsions \mathbf{p}_i telles que l'énergie totale E_{totale} du système soit égale à E .

En fait, demander à ce qu'on ait *exactement* $E_{\text{totale}} = E$ est une condition un peu trop stricte ; on ne peut pas de toute façon déterminer l'énergie

avec une précision infinie. On va donc choisir une incertitude δE petite et changer légèrement la définition de $W_{impulsions}(E, N)$

$W_{impulsions}(E, N) = [\text{le nombre de configurations telles que } E < E_{totale} < E + \delta E]$

On définit une grandeur auxiliaire $\tilde{W}_{impulsions}(N, E)$ par :

[le nombre de configurations telles que $E_{totale} < E$]

On a alors, pour δE suffisamment petit,

$$W_{impulsions}(E, N) = \tilde{W}_{impulsions}(N, E + \delta E) - \tilde{W}_{impulsions}(N, E) = \frac{\partial \tilde{W}_{impulsions}(N, E)}{\partial E} \delta E \quad (\text{II.36})$$

Il suffit donc de calculer $\tilde{W}_{impulsions}(N, E)$. Commençons par le cas $N = 1$. De combien de façons peut-on choisir l'impulsion $\mathbf{p}_1 = (p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z})$ de manière à ce que E_{totale} définie soit plus petite que E ? La condition revient à

$$p_{1,x}^2 + p_{1,y}^2 + p_{1,z}^2 = 2mE \quad (\text{II.37})$$

On voit donc que dans l'espace des impulsions, le point de coordonnées $(p_{1,x}, p_{1,y}, p_{1,z})$ doit être contenu dans la sphère centrée en l'origine de rayon $\sqrt{2mE}$. Le volume de cette sphère est :

$$\frac{4}{3} \pi (2mE)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.38})$$

On est confronté à la même difficulté que pour les positions : il y a une infinité de points possibles dans cette sphère. Nous utilisons la même astuce et supposons que la sphère est découpée en petites cases de « volume » b^3 , et que pour déterminer donc :

$$W_{impulsions}(1, E) = \frac{4}{3} \pi \frac{(2mE)^{\frac{3}{2}}}{b^3} \quad (\text{II.39})$$

Si on prend $N=2$, la condition (II.37) se transforme en :

$$P_{1,x}^2 + P_{1,y}^2 + P_{1,z}^2 + P_{2,x}^2 + P_{2,y}^2 + P_{2,z}^2 = 2mE \quad (\text{II.40})$$

Il s'agit donc de choisir un point dans une hyper-sphère de dimension six de rayon $\sqrt{2mE}$. On peut ne pas connaître par cœur la formule de l'hyper-volume d'une hyper-sphère de rayon R et de dimension n , mais, par homogénéité, elle est forcément de la forme :

[hyper-volume de l'hyper-sphère de rayon R et de dimension n] = $A_n R^n$

Pour les petites dimensions, on a :

$$A_1 = 2, \quad A_2 = \pi, \quad A_3 = \frac{4}{3}\pi \quad (\text{II.41})$$

Cette hyper-sphère de dimension six a une infinité de points. Encore une fois, nous la découpons en petites hyper-cases d'hyper-volume b^6 , et on obtient :

$$W_{impulsions}(2, E) = A_6 \frac{(2mE)^{\frac{6}{2}}}{b^6} \quad (\text{II.42})$$

En généralisant à N particules, on doit travailler en dimension $3N$ et on obtient :

$$W_{impulsions}(E, N) = A_{3N} \frac{(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{b^{3N}} \quad (\text{II.43})$$

On trouve :

$$W_{impulsions}(E, N) = \frac{3N}{2E} \tilde{W}_{impulsions}(N, E) \delta E \quad (\text{II.44})$$

$$\ln W_{impulsions}(E, N) = \ln \tilde{W}_{impulsions}(N, E) + \ln \frac{3N}{2E} + \ln(\delta E) \quad (\text{II.45})$$

Résultat du calcul classique :

En utilisant la définition de l'entropie et la formule de Stirling, on a :

$$S(E, N, V) = k_B \ln W_{positions}(N, V) + k_B \ln W_{impulsions}(E, N) - k_B N \ln N + k_B N \quad (\text{II.46})$$

on obtient, après simplification :

$$S(E, N, V) = \left[\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3(ab)^2} + \frac{5}{2} \right] \quad (\text{II.47})$$

Ce calcul classique nous donne donc le résultat attendu pour un gaz parfait monoatomique.

La seule inconnue que la mécanique classique ne peut pas livrer est la valeur du produit ab .

Si on réfléchit à la manière dont a et b ont été introduits, on voit que a est l'incertitude qu'on a sur la position d'une particule et b est l'incertitude qu'on a sur l'impulsion d'une particule. Il est normal que l'on ait des incertitudes de ce genre, puisque la mécanique quantique interdit de connaître précisément et simultanément la position et l'impulsion d'une particule : on sait que le produit des incertitudes sur ces quantités doit être (au moins) d'ordre h , où h est la constante de Planck. Le calcul quantique va effectivement nous montrer que $ab = h$.

II.5.2-Calcul quantique :

En mécanique quantique, le système n'est plus décrit par une liste de positions et d'impulsions, mais par un état quantique. Pour faire de la

mécanique statistique, on s'intéresse aux états propres de l'hamiltonien. Commençons par décrire ces états propres pour une seule particule.

II.5.2.1-États propres d'une particule libre :

Pour une particule sans interactions, les fonctions d'onde qui sont des états propres de l'hamiltonien sont les ondes planes

$$\psi(x, y, z) = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)} \quad (\text{II.48})$$

$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ est le vecteur d'onde, $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ est l'impulsion, on rappelle la relation de de Broglie : $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. L'énergie de la particule dans un de ces états propres est donnée par :

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (\text{II.49})$$

Dans un espace libre, les valeurs de p seraient arbitraires, mais comme les particules sont confinées dans une boîte de volume V , les conditions aux limites sur la fonction d'onde impliquent une quantification des valeurs de p .

Si on suppose une boîte cubique de côté $L = V^{1/3}$ avec des conditions aux limites périodiques, on doit avoir :

$$\psi(x, y, z) = \psi(x+L, y, z) + \psi(x, y+L, z) + \psi(x, y, z+L) \quad (\text{II.50})$$

ce qui implique

$$p_x = n_x \frac{h}{L} \quad p_y = n_y \frac{h}{L} \quad p_z = n_z \frac{h}{L} \quad (\text{II.51})$$

Où n_x, n_y et n_z sont trois entiers positifs, négatifs ou nuls.

L'énergie de la particule est alors :

$$\epsilon = \frac{h^2}{2mL} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{II.52})$$

Visuellement, si on se place dans l'espace à trois dimensions des impulsions \mathbf{p} , les états propres possibles d'une particule sont les nœuds d'un réseau régulier de pas h/L .

II.5.2 .2-Système de N particules libres :

On considère maintenant N particules sans interactions. En généralisant le paragraphe précédent, on voit que les états quantiques autorisés du système sont décrits par la donnée de $3N$ nombres entiers relatifs, puisque chaque particule i a une impulsion \mathbf{p}_i caractérisée par les trois nombres entiers $n_{i,x}, n_{i,y}$ et $n_{i,z}$. L'énergie totale du système est

$$E_{\text{totale}} = \frac{h^2}{2mV^{2/3}} (n_{1,x}^2 + n_{1,y}^2 + n_{1,z}^2 + n_{2,y}^2 + n_{2,z}^2 + \dots + n_{N,x}^2 + n_{N,y}^2 + n_{N,z}^2) \quad (\text{II.53})$$

On cherche le nombre (E, N, V) d'états quantiques tels que l'énergie totale soit (à peu près) égale à E . Comme dans le calcul classique, on vérifie aisément que c'est équivalent, dans la limite thermodynamique, à regarder le nombre d'états quantiques d'énergie inférieure à E .

D'un point de vue algébrique, le problème revient donc à trouver le nombre d'ensembles distincts de $3N$ nombres entiers relatifs tels que :

$$\sum_{i=1\dots N; j=x,y,z} n_{i,j}^2 \ll \frac{2mV^{\frac{2}{3}}}{h^2} \quad (\text{II.54})$$

D'un point de vue géométrique, il s'agit de trouver, dans un espace à $3N$ dimensions, le nombre de points à coordonnées entières dans l'hyper-sphère centrée à l'origine et de rayon

$$\mathcal{R} = \frac{V^{\frac{1}{3}}\sqrt{2mE}}{h} \quad (\text{II.55})$$

Ce rayon \mathcal{R} est, dans les conditions habituelles, très grand : V et $E = \frac{3}{2}nRT$ n'ont aucune raison d'être petits, supposons les d'ordre 1. On a $m \sim 10^{-24}$ et $h \sim 10^{-34}$, ce qui fait $\mathcal{R} \sim 10^{22}$. Dans ces conditions, le nombre de points à coordonnées entières dans cette hyper-sphère de dimension $3N$ est très proche de l'hyper-volume de cette hyper-sphère :

$$[\text{Nombre de points à coordonnées entières}] \approx A_{3N} \mathcal{R}^{3N} \approx V^N A_{3N} \frac{2mE^{3N/2}}{h^{3N}} \quad (\text{II.56})$$

Pour obtenir le nombre de micro-états, il faut encore diviser par $N!$, pour la même raison que dans le calcul classique :

$$W(E, N, V) \approx \frac{1}{N!} V^N A_{3N} \frac{2mE^{3N/2}}{h^{3N}} \quad (\text{II.57})$$

On voit bien, en comparant avec les équations (II.34), (II.35) et (II.43) qu'on retrouve le même résultat qu'en classique si on prend $ab = h$.

On a donc :

$$S(E, N, V) = Nk_b \left[\frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (\text{II.58})$$

Dans ce calcul quantique, on a fait deux approximations : on a d'abord supposé que pour prendre en compte l'indiscernabilité des particules, il suffisait de rajouter un terme $1/N!$ dans l'expression de W . Cette correction, qui conduit à la statistique de Maxwell-Boltzmann, ne fonctionne si toutes les particules sont dans des états quantiques différents, ce qui est naturellement le cas dans les conditions usuelles parce que les particules peuvent choisir parmi beaucoup d'états quantiques autorisés.

Chapitre III :

L'ensemble canonique

III.1-Introduction :

L'ensemble canonique s'applique, a priori, aux systèmes qui sont en contact thermique avec leur environnement : ils peuvent absorber ou dégager de l'énergie (de la chaleur). Le cas idéalisé que l'on considérera ici est celui où l'environnement a une capacité calorifique infinie, de telle sorte que sa température T est constante. Un tel environnement est appelé un thermostat.

C'est une situation très courante concernant des systèmes pouvant échanger de l'énergie avec l'extérieur mais avec une température fixée. Les variables naturelles d'un tel système seraient T , V et N , et obtenir l'énergie libre F en fonction de ces variables fournirait une description thermodynamique complète. L'objet de ce chapitre est de montrer comment on peut obtenir directement $F(T, V, N)$ à partir d'une description microscopique du système.

Pour maintenir un système à température T fixée, on le met en contact avec un thermostat.

Rappelons que, par définition, un thermostat est un système pouvant absorber ou donner de l'énergie sans changer de température ; le thermostat impose donc sa température au système avec lequel il est en contact. Une manière conceptuellement simple de concevoir un thermostat est d'imaginer que c'est un *très grand système* ayant donc une capacité calorifique C énorme. Comme $Q = C\Delta T$, on voit que le thermostat peut échanger une énergie Q importante en ne subissant que de toutes petites variations ΔT de température. Dans la limite où $C \rightarrow \infty$, on obtient le thermostat idéal avec $Q \neq 0$ mais $\Delta T = 0$.

Notons R le thermostat, aussi appelé parfois « réservoir d'énergie » et A le système qui nous intéresse et qui est en contact thermique avec R . On peut supposer que l'ensemble $A + R$ du système et du thermostat est thermiquement isolé de l'extérieur. Comme $C_R \gg C_A$, la température de A

est fixée par la température de R , l'énergie du système A fluctue autour de sa valeur d'équilibre, mais que ces fluctuations sont proportionnelles à $\sqrt{C_A}$ et donc négligeables, si A est grand, devant la valeur moyenne de l'énergie.

En d'autres termes, pour un système A suffisamment grand, fixer la température revient à fixer l'énergie ; c'est d'ailleurs évident en thermodynamique, puisqu'on peut écrire E en fonction de T .

On voit donc que pour un système thermodynamique, c'est-à-dire grand, si on fixe E (ensemble microcanonique), le système a une température $T(E)$ que l'on peut calculer, et si on fixe T (ensemble canonique), le système a une énergie (qui ne fluctue presque pas) $E(T)$. Les deux approches (microcanonique et canonique) vont donc prédire les mêmes propriétés pour les mêmes systèmes thermodynamiques ; l'approche est différente, mais pas le résultat final. Nous verrons cependant que l'approche canonique permet bien souvent d'atteindre les résultats recherchés plus facilement et plus directement.

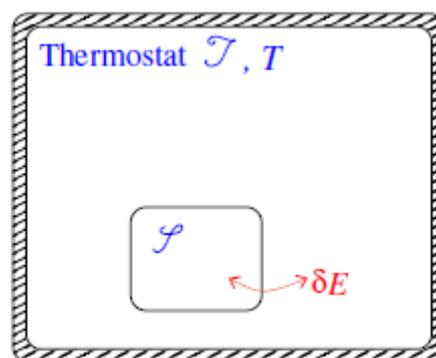


Figure III.1 Système S en contact avec un thermostat T fixant la température.

III.2-Loi de probabilité dans l'ensemble canonique :

On considère un système A mis en contact avec un thermostat R . Les systèmes A et R peuvent s'échanger de l'énergie ; par contre le nombre N de particules et le volume V de A sont fixés.

On suppose que le système total $A+R$ est isolé et qu'il n'échange donc ni énergie, ni volume, ni particules avec l'extérieur. Notons E_{totale} l'énergie totale contenue dans $A+R$. Par définition, cette énergie est fixée.

Puisque l'ensemble est isolé, on peut appliquer l'approche microcanonique au système total $A+R$. Notons $W_{\text{total}}(E_{\text{totale}})$ le nombre de micro-états de $A+R$; chacun de ces micro-états a la même probabilité de $W_{\text{total}}(E_{\text{totale}})$ d'être observé. Cependant, on ne s'intéresse pas aux micro-états de $A+R$, mais aux micro-états de A tout seul. Considérons donc un micro-état σ de A , et déterminons la probabilité $\text{Proba}(\sigma)$ de l'observer.

L'énergie de A fluctue et dépend donc du micro-état dans lequel il se trouve. Notons E_{σ} l'énergie de A quand il est dans le micro-état σ . Le thermostat a alors une énergie $(E_{\text{totale}} - E_{\sigma})$ et peut se trouver dans n'importe lequel de ses $W_R(E_{\text{totale}} - E_{\sigma})$ micro-états ayant cette énergie. Le nombre de micro-états de $A+R$ tels que A est dans le micro-état σ est donc $W_R(E_{\text{totale}} - E_{\sigma})$, le nombre total de micro-états de $A+R$ est $W_{\text{total}}(E_{\text{totale}})$; on en déduit la probabilité que A soit dans le micro-état σ :

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{W_R(E_{\text{totale}} - E_{\sigma})}{W_{\text{total}}(E_{\text{totale}})} \quad (\text{III.1})$$

(C'est le nombre de cas favorables divisé par le nombre total de cas.)

Dans (III.1), le dénominateur n'est qu'une constante indépendante de σ .

Écrivons le numérateur à l'aide de l'entropie S_R du thermostat :

$$k_B \ln W_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma) = S_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma) \quad (\text{III.2})$$

on voit que $W_R(E_{\text{totale}} - E_\sigma)$ est proportionnel à $\exp[-E_\sigma/(k_B T)]$, où le coefficient de proportionnalité dépend du thermostat mais pas du micro-état σ . En reportant dans (III.1), on obtient donc :

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\sigma} \quad \text{avec : } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{III.3})$$

Où Z est un coefficient de proportionnalité incluant le $S_R(E_{\text{totale}})$ et le dénominateur de l'équation (III.1). Tous ces termes sont indépendants de σ , et donc :

Z est indépendant de σ

La relation (III.3) est la formule fondamentale de la mécanique statistique d'un système fermé (nombre de particules constant) et indéformable (volume fixé) en contact avec un thermostat.

III.3-Propriétés thermodynamiques dans l'ensemble canonique :

À partir de la loi de probabilité canonique (III.3), on peut déterminer toutes les propriétés thermodynamiques du système étudié.

Commençons par calculer le dénominateur Z dans (III.3). Il peut être déterminé par normalisation de la loi de probabilité :

Comme $\sum_\sigma \text{Proba}(\sigma) = 1$; on a

$$Z = \sum_\sigma e^{-\beta E_\sigma} \quad (\text{III.4})$$

Cette somme s'effectue sur tous les micro-états σ du système considéré. Z s'appelle la fonction de partition canonique; elle dépend de la température T du thermostat, du volume et du nombre de particules du système étudié. Remarquons que Z et $\text{Proba}(\sigma)$ ne dépendent que des

propriétés du système étudié et de la température T du thermostat. La manière dont le thermostat est construit n'influence pas l'état d'équilibre du système.

Il est intéressant de regarder les limites haute et basse température pour les probabilités des micro-états données par (III.3) :

– **À basse température** (β grand), on voit que si $E_\sigma < E_{\sigma'}$, alors $\text{Proba}(\sigma) \gg \text{Proba}(\sigma')$.

Pour une température suffisamment basse, le fondamental a une probabilité proche de 1 et tous les autres micro-états une probabilité quasi-nulle.

– **À haute température** (β petit), on voit que $\text{Proba}(\sigma) \approx \text{Proba}(\sigma_{\text{fondamental}})$ dès qu'on a $\beta(E_\sigma - E_{\text{fondamental}}) \ll 1$. Tous les micro-états dont la différence d'énergie avec le fondamental est petite devant $k_B T$ sont équiprobables.

Connaissant les probabilités de chaque micro-état, et on peut calculer l'espérance et la variance de l'énergie du système :

$$\bar{E} = \sum \text{Proba}(\sigma) E_\sigma; \text{Var}(E) = \overline{E^2} - (\bar{E})^2 = \sum_\sigma \text{proba}(\sigma) E_\sigma^2 - (\bar{E})^2 \quad (\text{III.5})$$

III.3.1-L'énergie interne :

En utilisant (III.3) et (III.5), on trouve :

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_\sigma E_\sigma e^{-\beta E_\sigma} = \frac{1}{Z} \sum_\sigma \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) e^{-\beta E_\sigma} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum e^{-\beta E_\sigma} \quad (\text{III.6})$$

Remarquez comme le terme E_σ devant l'exponentielle peut s'écrire comme une dérivée par rapport à β de l'exponentielle. Cette dérivée peut alors être sortie de la somme. En comparant avec (III.4), on reconnaît la fonction de partition :

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \quad (\text{III.7})$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (\text{III.8})$$

Pour un système de grande taille :

$$\bar{E} = E_{\text{moyen}} = E_{\text{typiquement observé}} = E_{\text{le plus probable}} = [\text{énergie interne}]$$

III.3.2-L'énergie libre :

Nous sommes maintenant en mesure de calculer l'énergie libre F d'un système thermodynamique à l'équilibre. Utiliser le logarithme sur l'expression de la probabilité de l'énergie interne :

$$\ln \text{Proba}(\bar{E}) = -\beta[F + k_B T \ln z] \quad (\text{III.9})$$

Considérons le terme de gauche ; il se trouve que l'énergie la plus probable à une probabilité de l'ordre un sur la racine carrée de la taille du système, et donc le logarithme de cette probabilité est négligeable devant la quantité extensive F . On en déduit que le second terme du membre de droite est également une quantité extensive qui compense exactement (dans la limite thermodynamique) F , c'est-à-dire :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (\text{III.10})$$

III.3.3-L'entropie, la pression, le potentiel chimique :

Une fois que l'on a F , toutes les autres grandeurs thermodynamiques sortent naturellement. En effet, partant de $dF = -S dT - p dV + \mu dN$, on trouve :

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} \quad . \quad P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} \quad . \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} \quad (\text{III.11})$$

Il existe une autre expression pour S : puisque $F = E - TS$, on a :

$$S = \frac{E-F}{T} \quad (\text{III.12})$$

III.4-Particules discernables et indiscernables :

Considérons le cas général. Pour décrire un micro-état σ , on donne la liste des états quantiques des N particules :

$$[\text{Un micro-état}] = \begin{cases} \text{particule 1:} & \text{état quantique } \theta_1 \\ \text{particule 2:} & \text{état quantique } \theta_2 \\ \text{particule } N & \text{état quantique } \theta_N \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

Nous avons décrit chaque micro-état par une liste du type (III.13), et nous avons sommé sur toutes ces listes. Cette méthode n'est correcte que si les particules sont discernables, c'est-à-dire si on peut effectivement étiqueter toutes les particules : il y a la particule 1, la particule 2, etc. Si les particules sont indiscernables, un tel étiquetage est impossible et le micro-état de la liste (III.13) est identique au micro-état suivant :

$$[\text{Le même micro-état que (III.13)}] = \begin{cases} \text{particule 1:} & \text{état quantique } \theta_2 \\ \text{particule 2:} & \text{état quantique } \theta_1 \\ \text{particule } N & \text{état quantique } \theta_N \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

Ou à tout autre micro-état obtenu par permutation des θ_i . Dans la somme qui permet d'obtenir Z , on compte donc chaque micro-état $N!$ fois et il faut en tenir compte dans le résultat final.

Il faut donc distinguer plusieurs cas :

– **Si les particules sont différentes**, elles sont nécessairement discernables et on a :

$$Z = Z_1 \times Z_2 \times \dots \times Z_N \quad (\text{III.15})$$

– **Si les particules sont identiques mais discernables**, on a :

$$Z = Z^N \quad (\text{III.16})$$

– **Si les particules sont identiques et indiscernables**, on a :

$$Z = \frac{Z^N}{N!} \quad (\text{III.17})$$

Un exemple de particules identiques mais discernables est une assemblée de spins attachés aux nœuds d'un réseau cristallin : il y a la particule la plus à gauche, celle immédiatement à sa droite, etc. La configuration $(|\downarrow\rangle|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle)$ est différente de $(|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle)$.

Un exemple de particules identiques et indiscernables est un gaz ou un liquide : si on regarde une particule à un temps donné et qu'on revient examiner le système quelques instants plus tard, on est incapable de retrouver la particule qu'on avait repérée.

Comme en microcanonique, il faut être conscient que le facteur $N!$ dans (III.17) n'est qu'une approximation basée sur l'hypothèse que toutes les particules sont dans des états quantiques différents.

En utilisant les expressions (III.8) et (III.10) donnant E et F en fonction de Z , on obtient, à partir de (III.16) et (III.17).

– **Si les particules sont identiques mais discernables**,

$$\bar{E} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}; \quad F = -N k_B T \ln Z \quad (\text{III.18})$$

– **Si les particules sont identiques et indiscernables**,

$$\bar{E} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}; \quad F = -N k_B T \left[\ln \frac{Z}{N} + 1 \right] \quad (\text{III.19})$$

Premier exemple : l'assemblée de N spins :

Appliquons la théorie canonique à l'assemblée de N spins 1/2. La fonction de partition à un spin est :

$$Z = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B) \quad (\text{III.20})$$

Les spins sont identiques et discernables (on les suppose accrochés à un réseau cristallin), donc $Z = z^N$ et l'énergie interne est donnée par (III.18) :

$$E = -N \frac{\partial \ln [2 \cosh(\beta \mu B)]}{\partial \beta} = -N \frac{\mu B \sinh(\beta \mu B)}{\cosh(\beta \mu B)} = -N \mu B \tanh(\beta \mu B) \quad (\text{III.21})$$

Nous donne la probabilité qu'un moment magnétique donné soit parallèle au champ B :

$$\text{Proba} (|\uparrow\rangle) = \frac{e^{\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)} \quad (\text{III.22})$$

Cette probabilité tend vers 1 à basse température (tous les spins sont dans leur fondamental) et vers 1/2 à haute température (les spins ont une orientation aléatoire).

Deuxième exemple : les oscillateurs harmoniques :

En mécanique quantique, le spectre d'un oscillateur harmonique en une dimension peut être indexé par le nombre quantique n représentant le nombre de niveaux d'excitation de l'oscillateur (n est un entier positif ou nul). Si ω est la pulsation de l'oscillateur, les énergies accessibles sont :

$$\epsilon_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right) ; \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (\text{III.23})$$

On considère N oscillateurs indépendants mais discernables. On a $Z = z^N$ où la fonction de partition z pour un oscillateur est :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \quad (\text{III.24})$$

On obtient, après simplification :

$$Z = e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \quad (\text{III.25})$$

on trouve, en utilisant l'une ou l'autre expression de Z :

$$F = N \frac{1}{2} \hbar\omega + N k_B T \ln[1 - e^{-\beta\hbar\omega}] = N k_B T \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \right] ;$$

$$E = N \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{N\hbar\omega}{2 \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \quad (\text{III.26})$$

III.5-Généralisation de la factorisation :

Nous venons de voir que la fonction de partition Z d'un système de N particules sans interactions se factorisait en un produit de N petites fonctions de partition Z qui décrivent chacune une seule particule.

En fait, on peut généraliser cette propriété et factoriser la fonction de partition en plusieurs morceaux dès qu'il y a des termes indépendants dans l'hamiltonien.

III.5.1-Molécule diatomique :

On considère une molécule de gaz diatomique. Son centre de masse a une certaine impulsion, elle tourne sur elle-même et elle vibre. Pour

donner l'état de la particule, on a besoin de plusieurs variables (continues en mécanique classique, discrètes en mécanique quantique) qui décrivent son impulsion, sa rotation et sa vibration. En première approximation (si la particule ne tourne pas trop vite et ne vibre pas trop fort), l'énergie de la particule est une somme de termes :

$$E = [\text{énergie de translation}] + [\text{énergie de rotation}] + [\text{énergie de vibration}] \quad (\text{III.27})$$

et chacun de ces termes ne dépend que de la variable qui lui est associée ; par exemple : $[\text{énergie de translation}] = p^2/(2m)$ ne dépend que du vecteur impulsion. En suivant le même raisonnement que précédemment, on voit que l'on trouve :

$$Z = Z_{\text{translation}} \times Z_{\text{rotation}} \times Z_{\text{vibration}} \quad (\text{III.28})$$

III.5.2-Solide paramagnétique :

Le phénomène de paramagnétisme 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 de sous-couches atomiques, ou de la superposition des deux effets précédents. Lorsque l'on met une substance paramagnétique dans un champ magnétique \mathbf{B} , les moments magnétiques \mathbf{M} de chaque particule ont tendance à s'aligner.

On considère un solide paramagnétique plongé dans un champ magnétique \mathbf{B} . Chaque atome du cristal vibre autour de sa position moyenne, et certains atomes du cristal ont un moment magnétique. (On peut supposer que le solide est un alliage et que seul un des types d'atomes a un moment magnétique). L'énergie totale du système peut s'écrire :

$$E = [\text{énergie de vibration des atomes}] + [\text{énergie magnétique}] \quad (\text{III.29})$$

Le premier terme ne dépend que des impulsions et des positions des atomes dans le cristal. Le second terme ne dépend que des variables de spin. On peut donc factoriser la fonction de partition :

$$Z = Z_{\text{vibration}} \times Z_{\text{magnétique}} \quad (\text{III.30})$$

Dans les équations (III.8) et (III.10), on trouve que :

$$F = F_{\text{vibration}} + F_{\text{magnétique}}, \quad E = E_{\text{vibration}} + E_{\text{magnétique}} \quad (\text{III.31})$$

On peut donc effectivement séparer les contributions des différents termes qui apparaissent dans l'énergie.

Pour des systèmes de grande taille, les approches microcanonique et canonique doivent conduire aux mêmes propriétés thermodynamiques. L'approche canonique est souvent plus simple.

Chapitre IV :

L'ensemble grand

Canonique

IV.1- Introduction :

L'ensemble grand-canonique s'applique à des systèmes pouvant échanger de l'énergie (de la chaleur) et des particules avec leur environnement. Quand le système est à l'équilibre, l'énergie totale et le nombre total de particules peuvent fluctuer autour de leurs valeurs moyennes. Les paramètres du système sont T , μ (le potentiel chimique) et V (le volume occupé par le système).

Dans ce chapitre nous intéressons à la situation où le système se trouve en contact avec un grand système avec qu'il peut échanger de l'énergie (comme dans la situation canonique) mais aussi des particules.

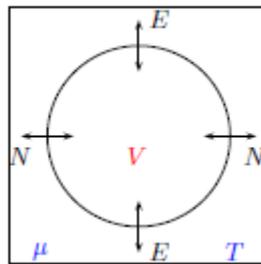


Figure IV.1 Situation grand-canonique : système à V fixé en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules.

IV.2-Loi de probabilité grand-canonique :

On considère un système de volume fixé mis en contact avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ avec lequel il échange de l'énergie et des particules. En utilisant le même raisonnement qu'en canonique, on montre que la probabilité d'observer un micro-état σ est donnée par :

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)} \quad (\text{IV.1})$$

Où E_σ et N_σ sont respectivement l'énergie et le nombre de particules du système quand il est dans le micro-état σ . Le dénominateur, Ξ , ne dépend ni du micro-état σ , ni des détails du réservoir, mais seulement du système étudié, de la température et du potentiel chimique. Il est donné par normalisation de la probabilité : $\sum_\sigma \text{Proba}(\sigma) = 1$, et donc :

$$\Xi(T, \mu, V) = \sum_\sigma e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)} \quad (\text{IV.2})$$

(La somme porte sur tous les micro-états σ , quels que soient le nombre de particules ou l'énergie.)

Ce dénominateur Ξ s'appelle la grande fonction de partition. Comme en canonique, le calcul de Ξ permet d'obtenir toutes les propriétés thermodynamiques du système. En particulier, en dérivant par rapport à β et μ , on obtient :

$$\bar{E} - \mu \bar{N} = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}, \quad \beta \bar{N} = +\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \quad (\text{IV.3})$$

Les variances de E et de N s'obtiennent par des combinaisons linéaires des dérivées secondes de $\ln \Xi$. Pour un système grand, thermodynamique, on vérifie que les fluctuations de E et de N sont négligeables devant leurs valeurs moyennes, et l'on peut donc confondre valeur moyenne, valeur typique, valeur la plus probable, valeur observée : $E = \bar{E}$ et $N = \bar{N}$.

Connaissant la probabilité (IV.1) de chaque micro-état, on peut écrire la probabilité que le système ait N particules :

$$\text{proba}(N) = \sum_{\substack{\text{micro état} \\ \text{tels que } N_\sigma = N}} \text{proba}(\sigma) = \frac{1}{\Xi} \sum_{\substack{\text{micro état} \\ \text{tels que } N_\sigma = N}} e^{-\beta(E_\sigma - \mu N_\sigma)} \quad (\text{IV.4})$$

Dans la dernière expression, on peut remplacer N_σ par N (puisque l'on ne somme que sur les microétats tels que $N_\sigma = N$) et sortir la dépendance en N de la somme. On reconnaît alors la fonction de partition $Z(T, N, V)$

$$proba(N) = \frac{e^{\beta\mu N}}{\mathcal{E}} \sum_{\substack{\text{micro état } \sigma \\ \text{tels que } N_\sigma = N}} e^{-\beta E_\sigma} = \frac{e^{\beta\mu N}}{\mathcal{E}} Z(N, T, V) \quad (\text{IV.5})$$

Prenons le logarithme :

$$\ln \mathcal{E} = \beta\mu N + \ln Z(T, N, V) - \ln proba(N) \quad (\text{IV.6})$$

Cette expression est valable quel que soit N . On suppose que le système est grand et on applique (IV.6) pour la valeur la plus probable, effectivement observée. Pour cette valeur, $Proba(N)$ est « proche » de l'unité, $\beta\mu N$ et $\ln Z$ sont tous les deux grands devant $\ln Proba(N)$ et on néglige ce dernier terme. On multiplie alors par $-k_B T$ pour faire apparaître l'énergie libre $F = -k_B T \ln Z$ et on trouve :

$$J = -k_B T \ln \mathcal{E} = F - \mu N \quad (\text{IV.7})$$

On appelle J le grand potentiel thermodynamique. C'est une quantité extensive, qui dépend de T , μ et V et qui vérifie :

$$dJ = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (\text{IV.8})$$

En dérivant J par rapport à ses variables, on peut donc obtenir les différentes fonctions thermodynamiques :

$$S = -\left.\frac{\partial J}{\partial T}\right|_{V,\mu} \quad p = -\left.\frac{\partial J}{\partial V}\right|_{T,\mu} \quad N = -\left.\frac{\partial J}{\partial \mu}\right|_{T,V} \quad (\text{IV.9})$$

J est une fonction extensive qui dépend de V (extensif), de T (intensif) et de μ (intensif). J est donc nécessairement proportionnel à V .

Comme $\partial J/\partial V = -p$, on a :

$$J = -pV \quad \text{Ou} \quad \frac{pV}{k_B T} = \ln \Xi \quad (\text{IV.10})$$

IV.3-Statistiques quantiques des gaz parfaits :

Les composants élémentaires de la matière, électrons, protons et neutrons, sont des particules de spin $1/2$ et donc des fermions. Une particule qui associe un nombre impair de particules élémentaires est également un fermion. Une particule qui en associe un nombre pair est un boson. Ainsi, l'atome ^3He (deux protons, un neutron, deux électrons) est un fermion, et son spin est $1/2$. L'atome ^4He (deux protons, deux neutrons, deux électrons) est un boson, et son spin est nul. Les fermions, simples ou composites, obéissent au principe d'exclusion de Pauli :

Un état quantique donné contient au plus un fermion.

Par contre, un état quantique donné peut contenir un nombre arbitraire de bosons.

On définit ξ_θ :

$$\xi_\theta = \sum_{n_\theta} e^{-\beta(\xi_\theta - \mu)n_\theta} \quad (\text{IV.6})$$

Les bornes de la somme sur n_θ dépendent de la nature (fermionique ou bosonique) des particules constituant le système :

–si les particules sont fermioniques : n_θ peut valoir 0 ou 1 et on trouve :

$$\xi_\theta^{FD} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)}, \quad \bar{N}_\theta^{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} + 1} \quad (\text{IV.7})$$

C'est la statistique de **Fermi-Dirac**.

– si les particules sont bosoniques : n_θ peut prendre toutes les valeurs entre 0 et ∞ :

$$\xi_\theta^{BE} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)}} \quad , \quad \overline{N}_\theta^{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} - 1} \quad (\text{IV.8})$$

C'est la statistique de **Bose-Einstein**.

On peut prendre les écritures plus compactes de la façon suivante :

$$\ln \xi_\theta^{FD/BE} = \pm \ln(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_\theta - \mu)}) \quad , \quad \overline{N}_\theta^{FD/BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} \pm 1} \quad (\text{IV.9})$$

IV.3.1-Le gaz parfait de fermions :

Nous avons vu précédemment que le gaz parfait de fermions avait, à température nulle, une pression non nulle (et donc une énergie non nulle puisque $E = (3/2)pV$). Nous allons expliquer ici d'où vient cette propriété étonnante. Le gaz parfait de fermions à basse température présente un grand intérêt car ce modèle décrit de manière très satisfaisante la physique des électrons de conduction dans un métal, ainsi que d'autres situations plus exotiques comme les étoiles à neutron ou l'hélium-3 liquide.

IV.3.1.1-Le taux d'occupation d'un état quantique :

On a vu, équation (IV.6), que le taux moyen d'occupation d'un état quantique θ dans la statistique de Fermi-Dirac était donné par :

$$\overline{N}_\theta^{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} + 1} \quad (\text{IV.10})$$

Où ϵ_θ est l'énergie d'un fermion dans ce mode. On voit immédiatement que :

$$0 \leq \overline{N}_\theta^{FD} \leq 1 \quad (\text{IV.11})$$

L'allure du taux d'occupation est représentée sur la figure III.2.

Pour $\epsilon_\theta = \mu$, le taux d'occupation moyen vaut $1/2$. Il est caractérisé par deux échelles d'énergie, μ et $k_B T$; pour $\epsilon_\theta > \mu$, le taux d'occupation tend exponentiellement vers zéro et est presque nul dès que ϵ_θ vaut μ plus quelques $k_B T$.

Pour $\epsilon_\theta < \mu$, le taux d'occupation tend exponentiellement vers un et est presque égal à un dès que ϵ_θ vaut μ moins quelques $k_B T$.

Le taux d'occupation passe donc de un à zéro en quelques $k_B T$. Dans la limite basse température, définie par $k_B T \ll \mu$, le taux d'occupation ressemble à une marche d'escalier et, pour $T = 0$, on obtient :

$$\overline{N}_\theta^{FD} = \begin{cases} 1 & \text{pour } \epsilon_\theta < \mu \\ 0 & \text{pour } \epsilon_\theta > \mu \end{cases} \quad (\text{IV.12})$$

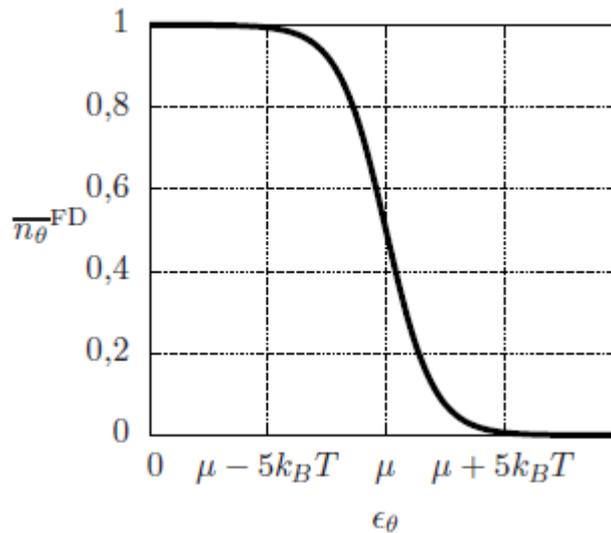


Figure IV.2– Taux d'occupation d'un état quantique en fonction de son énergie.

IV.3.1.2-Le gaz parfait de fermions à température nulle :

On a l'intégrale suivant :

$$N = \sum \bar{n}_\theta^{FD} = \frac{4\pi\omega V}{h^3} \int_0^\infty p^2 dp \bar{n}_\theta^{FD} \quad (\text{IV.13})$$

Dans cette intégrale, à température nulle, \bar{n}_θ^{FD} vaut 0 dès que p est trop grand. Plus précisément :

$$\bar{n}_\theta^{FD} = \begin{cases} 1 & \text{pour } p < p_F \\ 0 & \text{pour } p > p_F \end{cases} \quad \text{avec} \quad \frac{p_F^2}{2m} = \mu \quad (\text{IV.14})$$

On a alors :

$$N = \frac{4\pi\omega V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \omega \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 \quad (\text{IV.15})$$

À $T = 0$, le système cherche à minimiser son énergie, sachant qu'on ne peut mettre qu'une particule par état quantique. L'énergie minimale d'un

état quantique est atteinte pour $p = 0$, mais on ne peut avoir que $\bar{\omega}$ particules ayant cette impulsion (une pour chacune des $\bar{\omega}$ valeurs possibles du spin. Rappelons que $\bar{\omega} = 2$ pour des électrons). Après avoir rempli tous les états avec $p = \mathbf{0}$, le système est contraint de mettre des particules dans des états plus énergétiques. Seront remplis en priorité les états de plus basse énergie où il y a encore de la place, puis des états encore un peu plus énergétiques, etc., jusqu'à ce que toutes les particules soient casées. On voit donc que, même à température nulle, les particules d'un gaz de fermions ont une impulsion et une énergie non nulles. Ceci explique, en particulier, que la pression ne s'annule pas à température nulle.

La manière la plus efficace (celle de plus basse énergie) de ranger les N fermions du système est de remplir tous les états quantiques dont l'impulsion a une norme inférieure à un certain p_F , et de laisser vide tous les autres états quantiques. Dans l'espace des impulsions sont donc occupés les états contenus dans la sphère de rayon p_F , c'est la sphère de Fermi. Le volume de cette sphère est : $(4/3)\pi p_F^3$, le nombre de vecteurs d'onde autorisés dans cette sphère est V/h^3 fois ce volume, et pour chaque vecteur d'onde autorisé il y a $\bar{\omega}$ états quantiques. Le nombre total d'états quantiques dans la sphère de Fermi doit être égal au nombre de fermions, et donc :

$$\frac{4}{3}\pi p_F^3 \times \frac{V}{h^3} \times \bar{\omega} = N \quad (\text{IV.16})$$

On est donc amené à définir plusieurs quantités :

– L'impulsion de Fermi p_F , qui est le rayon de la sphère de Fermi et donc la norme maximale de l'impulsion d'un fermion quand le système est à température nulle. À partir de (IV.15), on trouve :

$$p_F = \left[\frac{3h^3 N}{4\pi\omega V} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV.17})$$

– L'énergie de Fermi ϵ_F , qui est l'énergie maximale d'un fermion quand le système est à température nulle. On a :

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left[\frac{3h^3 N}{4\pi\omega V} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (\text{IV.18})$$

La température de Fermi, qui est la température caractéristique reliée à l'énergie de Fermi :

$$k_B T_F = \epsilon_F \quad (\text{IV.19})$$

Quand le système est vraiment à température nulle, alors :

$$\mu = \epsilon_F \text{ (à température nulle)} \quad (\text{IV.20})$$

IV.3.1.3-À température non nulle :

On vient de voir que l'énergie du système de fermions était importante, même à température nulle. Ça ne veut néanmoins pas dire que la chaleur spécifique est elle aussi importante !

Considérons une température non nulle, mais toujours telle que $T \ll T_F$. L'énergie d'excitation thermique disponible par particule est, comme d'habitude, d'ordre $k_B T$, mais très peu de fermions peuvent en profiter ! En effet, les particules occupant un niveau de faible énergie, loin du niveau de Fermi ϵ_F , ne peuvent pas être thermiquement excités puisqu'il n'y a aucun état quantique libre ayant une énergie accessible avec l'apport thermique d'ordre $k_B T$. Seuls les fermions proches du

niveau de Fermi peuvent être excités et participent aux propriétés thermiques du matériau.

Faisons un calcul d'ordre de grandeur. Chacun de ces fermions reçoit alors une énergie d'excitation d'ordre $k_B T$, et la nouvelle énergie du système ressemble alors :

$$E(T) = E(0) + AN \frac{T}{T_F} k_B T + \dots \quad (\text{IV.21})$$

Les électrons de conduction dans un solide peuvent être vus par un gaz parfait de fermions à température quasi-nulle. Ce problème se traite facilement en considérant la sphère de Fermi donne des résultats satisfaisants. Ce modèle fonctionne parce que la charge des électrons est très bien écrantée par le réseau cristallin, ce qui permet de négliger les interactions entre particules.

Cependant, on peut aller plus loin et supposer que le gaz d'électrons évolue dans un potentiel non nul, attractif là où sont les atomes du réseau (ils sont chargés positivement) et donc périodique.

IV.3.2-Le gaz parfait de bosons :

IV.3.2.1-Signe du potentiel chimique :

Pour un gaz parfait à haute température et faible densité, tel que $n\lambda^3 \ll 1$, on n'a pas besoin de distinguer entre bosons et fermions : ils suivent la même statistique et on sait en particulier que le potentiel chimique $\mu = k_B T \ln(n\lambda^3)$ est négatif.

Si on diminue la température (ou qu'on augmente la densité), le potentiel chimique augmente.

À une certaine température, très basse, le potentiel chimique atteint zéro. Pour les fermions, cela ne pose aucun problème : on peut encore baisser la température, le potentiel chimique continue à augmenter (et

devient donc positif), et on a vu précédemment qu'il atteint pour $T \rightarrow 0$ une certaine valeur limite $\mu(T = 0) = \mu_F = k_B T_F$. Pour les bosons, cependant, le potentiel chimique ne peut pas devenir positif. En effet, considérons le taux d'occupation (IV.7) d'un état quantique dans la statistique de Bose-Einstein :

$$\overline{N}_\theta^{BE} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\theta - \mu)} - 1} \quad (\text{IV.22})$$

Le potentiel chimique doit donc être inférieur à l'énergie de n'importe quel mode, et donc négatif, puisque le fondamental a une énergie nulle. Que se passe-t-il, alors, quand le potentiel chimique atteint zéro ? Que se passe-t-il si on continue de diminuer la température ?

Pour répondre à ces questions, considérons l'expression du nombre total de particules dans le système dans le cas bosonique :

$$N = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\beta(\frac{p^2}{2m} - \mu)} - 1} \quad (\text{IV.23})$$

En supposant que la densité de particules n est fixée, on voit donc que le potentiel chimique s'annule à une certaine température critique T_{BE} , telle que :

$$n\lambda_{BE}^3 = \varpi \times 2,612 \dots ; \text{avec } n\lambda^3 \approx 2,612 \quad (\text{IV.24})$$

Où λ_{BE} est la longueur d'onde de de Broglie à la température T_{BE} .

On voit donc que :

– si $T > T_{BE}$, (ou $n\lambda^3 < \varpi \times 2,612 \dots$), tout va bien, il existe une valeur de μ (négative, bien sûr) qui décrit le système.

- si $T = T_{BE}$, (ou $n \lambda^3 = \varpi \times 2,612 \dots$), tout va bien encore, mais de justesse. Le potentiel chimique est nul.
- si $T < T_{BE}$, (ou $n \lambda^3 > \varpi \times 2,612 \dots$), on a un problème : il n'existe aucune valeur de μ .

Le passage par la température T_{BE} marque la transition de phase de Bose-Einstein, point où un phénomène nouveau et spectaculaire se produit.

Les contributions à l'énergie totale du système se trouvent entièrement et uniquement dans les excitations, puisque les particules dans le condensat ont une énergie nulle. Pour $\mu = 0$ on a :

$$N = \frac{4\pi\varpi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp \times \frac{p^2}{2m}}{e^{\beta \frac{p^2}{2m}} - 1} \quad (\text{IV.25})$$

La condensation de Bose-Einstein est un phénomène purement quantique, où une quantité macroscopique de particules se retrouve dans le même état quantique. Ce phénomène est l'un des points de départ pour comprendre la superfluidité et la supersolidité, avec tous les phénomènes spectaculaires qui leur sont associés.

Chapitre V :

Systemes magnétiques

V.1-Introduction :

La transformation d'un liquide en gaz, d'un matériau conducteur en supraconducteur ou le passage du ferromagnétisme au paramagnétique sont des phénomènes que l'on dénomme *transition de phase*. Ils se traduisent par le changement abrupt d'une des propriétés de la substance.

Il s'agit plus d'introduire des idées physiques sur le sujet que d'en aborder les développements mathématiques. C'est un domaine complexe mais passionnant que l'on rencontre souvent dans l'étude des systèmes statistiques et dans la vie courante.

L'étude des transitions de phase a joué un rôle historique dans le développement de la physique statistique en montrant les limites des méthodes approximatives usuelles, et en donnant naissance dans les 40 dernières années aux théories dites de renormalisation qui constituent la théorie moderne des phénomènes critiques.

V.2-Systèmes magnétiques :

Les moments magnétiques sont associés au cortège électronique des atomes sur un réseau (le moment orbital+ le spin seront appelés "spin").

(Il existe aussi un magnétisme nucléaire mais qui est beaucoup plus faible)

L'interaction Coulombienne entre les électrons plus le principe de Pauli prédit donc une interaction d'échange entre spins voisins, caractérisée par une constante de couplage J .

Deux cas sont possibles :

$J > 0$: l'état aligné de deux spins possède l'énergie la plus basse

$J < 0$: l'état opposé (antiparallèle) de deux spins possède l'énergie la plus basse.

Soient $i = 1, 2, \dots, N$ une numérotation des “spins”, et σ_i la valeur du i ème spin. Pour des “spins 1/2”, $\sigma = (\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z)$ où :

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Sont appelées matrices de Pauli.

En ne retenant que les degrés de liberté de “spin” du système (c’est à dire en négligeant ceux associés aux vibrations des atomes autour de leurs positions d’équilibre), on obtient un hamiltonien dit Hamiltonien de Heisenberg :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j - g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{V.1})$$

ou $\langle i,j \rangle$ indique les paires de “spins voisins”.

\vec{H} est le champ magnétique extérieur.

$\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m}$ est le “magnéton de Bohr”.

Noter que :

$$\vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j = \sigma_i^x \sigma_j^x + \sigma_i^y \sigma_j^y + \sigma_i^z \sigma_j^z$$

V.3-Le modèle d’Ising :

Pour introduire la méthode du champ moyen, nous allons traiter le modèle d’Ising qui constitue une modélisation simple d’un matériau magnétique. Dans cette approche, on considère une assemblée de N moments magnétiques S_i placés aux nœuds i d’un réseau de dimension d quelconque, qui ne peuvent pointer que dans la direction du champ

magnétique extérieur ou dans la direction opposée, voir figure IV.1. L'énergie d'une configuration de moments s_1, s_2, \dots du modèle d'Ising s'écrit sous la forme :

$$E(s_1, s_2, \dots) = -J \sum_{ij} s_i s_j - |\vec{h}| \sum_{i=1}^N s_i$$

Où $S_i = \pm 1$, h est proportionnel à un champ magnétique extérieur mais a la dimension d'une énergie, et J est une grandeur positive. L'interprétation des deux termes contribuant à l'énergie est simple. Le premier représente les interactions entre plus proches voisins (notés $\langle i, j \rangle$). Les configurations où les spins voisins tendent à s'aligner $\uparrow\uparrow$ abaissent donc l'énergie. Le deuxième terme correspond à l'énergie de chaque spin dans le champ extérieur h . L'énergie se trouve abaissée si le spin est orienté dans la direction du champ.

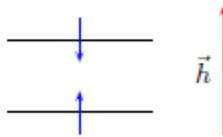


Figure V.1 – Spins libres dans un champ magnétique extérieur.

Beaucoup de cristaux sont anisotropes (les axes cristallins brisent l'isotropie de l'espace).

Dans un cas d'extrême anisotropie l'hamiltonien des spins devient :

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i^z \cdot \sigma_j^z - g\mu_B H_z \cdot \sum_{i=1}^N \sigma_i^z \quad (\text{V.2})$$

C'est l'hamiltonien d'Ising écrit pour la première fois par **Lenz** (1920), et étudié par **Ising** (1925). Historiquement l'hamiltonien de **Heisenberg** vient un peu plus tard.

V.3.1-L'espace de phase des spins :

On ne considérera que des spins $1/2$. L'état du spin est alors complètement spécifié par la valeur propre de σ_i^z que l'on appellera s_i et qui vaut ± 1 . Ses états sont donc $|s_i\rangle$ et on a :

$$\sigma_i^z |s_i\rangle = s_i |s_i\rangle \quad \sigma_i^x |s_i\rangle = |-s_i\rangle \quad \sigma_i^y |s_i\rangle = -is_i |-s_i\rangle$$

V.3.2-Les niveaux d'énergie :

Ils sont au nombre de 2^N . Il faut résoudre :

$$\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi$$

Où ψ est une combinaison linéaire des $|s_1 s_2 \dots s_N\rangle$. Pour l'hamiltonien de Heisenberg, c'est un problème difficile. Pour l'hamiltonien d'Ising on a simplement :

$$\mathcal{H} ||s_1 s_2 \dots s_N\rangle = E(s_1 \dots s_N) ||s_1 s_2 \dots s_N\rangle \quad (\text{V.3})$$

Ou :

$$E(s_1 \dots s_N) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - g\mu_B H \sum_{i=1}^N s_i \quad (\text{V.4})$$

V.3.3-Mécanique statistique du modèle d'Ising :

La fonction de partition canonique est :

$$Z(N, H, T) = \sum_{\text{état propre}} e^{-\beta E(s_1 \dots s_N)} \quad (\text{V.5})$$

Energie libre canonique du modèle d'Ising :

$$F = -k_B T \text{Log} Z(N, H, T) \quad (\text{V.6})$$

Aimantation totale :

$$\mathcal{M}(N, H, T) = -\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} \quad (\text{V.7})$$

Susceptibilité magnétique :

$$\chi(N, H, T) = \frac{1}{N} \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}} = -\frac{1}{N} \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{H}^2} \quad (\text{V.8})$$

Et en cas de N spins sans interaction :

On désignera par h la quantité $g\mu_B H$ (à ne pas confondre avec la constante de Planck h !). On a alors :

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta h (s_1 + s_N)} = \left[\sum_{s=\pm 1} e^{\beta s h} \right]^N \quad (\text{V.9})$$

D'où :

$$Z = (2 \cosh \beta h)^N$$

$$F = -N k_B T \log 2 \cosh \beta h$$

$$\mathcal{M} = g\mu_B N \tanh \frac{g\mu_B \mathcal{H}}{k_B T}$$

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{k_B T} \left(1 - \tanh^2 \frac{g\mu_B \mathcal{H}}{k_B T} \right)$$

Remarque :

- La susceptibilité magnétique χ est indépendante de N .
- L'aimantation \mathcal{M} est extensive.

Noter que l'indice B de k_B réfère à Boltzmann, tandis que celui de μ_B réfère à Bohr .

La prise de conscience de l'échec des méthodes de champ moyen pour traiter les transitions de phase a provoqué dans les années 1970 un renouveau des méthodes utilisées en physique statistique.

Chapitre VI :

La marche aléatoire

VI.1-Introduction:

Qu'est-ce qu'une marche aléatoire ?

En mathématiques et en physique théorique, une marche aléatoire est un modèle mathématique d'un système possédant une dynamique discrète composée d'une succession de pas aléatoires, ou effectués « au hasard ».

Physiquement, cela correspond au déplacement aléatoire d'un mobile dans un certain milieu, par exemple un grain de pollen dans une goutte d'eau. À un instant donné, le mobile a une certaine probabilité de se déplacer dans chaque direction, et on s'intéresse aux propriétés de son mouvement global. Parfois, le déplacement du mobile entre deux instants dépend du point où il se trouve : ainsi, au cours d'un processus de diffusion, la diffusion d'un électron dans un cristal semiconducteur par exemple, l'électron a plus de chances de rester immobile entre deux instants lorsqu'il se trouve près d'un défaut électrophile du cristal que dans le cas contraire.

En 1827, le botaniste **Robert Brown** a remarqué qu'en mettant des particules de pollen dans un milieu liquide, celles-ci possédaient des trajectoires aléatoires et non prévisibles.

Plus tard, ce type de comportement a été aussi remarqué lors d'échanges gazeux dans divers milieux.

Dès lors, il est apparu que ce comportement appelé Mouvement Brownien pouvait répondre à bon nombre de questions liées à la physique, la chimie ou encore l'économie. Dans le cadre théorique, la marche aléatoire ou marche au hasard s'applique notamment dans la finance, en effet dans le domaine des marchés efficients ou bourse (actions) les changements de prix des titres suivent une marche au hasard. C'est-à-dire que les évolutions des prix sont indépendantes des prix

passés. Il est alors impossible de prévoir les évolutions futures (augmentation ou diminution), puisqu'elles sont totalement aléatoires.

La théorie du mouvement Brownien a été en partie améliorée par *Albert Einstein* qui a considéré le mouvement d'une particule se déplaçant sur un axe et subissant diverses forces (par exemple la gravité ou la viscosité).

Cette théorie peut être vue de plusieurs manières différentes. D'une part, de manière complètement formelle où l'on définit les accroissements indépendants puis les propriétés du mouvement. D'autre part nous pouvons le voir comme une marche aléatoire discrète que l'on rend continue.

Nous allons aborder ici la deuxième manière de voir le problème. En effet, nous considérons des marches aléatoires discrètes sur Z que nous rendons continues.

VI.2-La marche aléatoire sur Z :

Soit (Ω, \mathcal{F}, P) un espace probabilisé. Soient la suite $(\epsilon_t)_{t \in I}$ de variables aléatoires de Bernoulli indépendantes telles que :

$$p(\epsilon_t = 1) = p = 1 - p = p(\epsilon_t = -1) , \forall t \quad (\text{VI.1})$$

et où I est un ensemble dénombrable.

Soient maintenant la suite $(X_t)_{t \in I}$ des variables aléatoires indépendantes.

On définit la relation :

$$X_{t+1} = X_t + \epsilon_{t+1} , \quad X_0 = 0 = \epsilon_0 \quad (\text{VI.2})$$

Définition :

On appelle Marche aléatoire sur \mathbf{Z} la suite de variables aléatoires $(X_t)_{t \in I}$ lorsque $I = \mathbf{N}$ et quand $X_t \in \mathbf{Z}, \forall t$. Les différentes valeurs que peut prendre nos variables aléatoires sont appelées des états de la marche et on regroupe en général ces états dans un ensemble qu'on appelle ensemble des états de la marche aléatoire.

Définition :

Pour un $\omega \in \Omega$ fixé et pour tout t , on appelle $X_t(\omega)$ la trajectoire de la marche aléatoire.

Voici une trajectoire possible pour une marche aléatoire où $p = 1/2$ et le nombre de pas de la marche est $t = 100$.

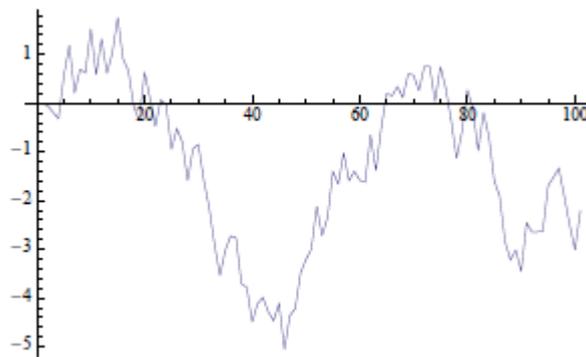


Figure. VI.1 – Marche aléatoire symétrique sur \mathbf{Z}

VI.3-Le mouvement Brownien :

Pour introduire le mouvement brownien, nous donnons ici toutes les définitions nécessaires pour travailler avec.

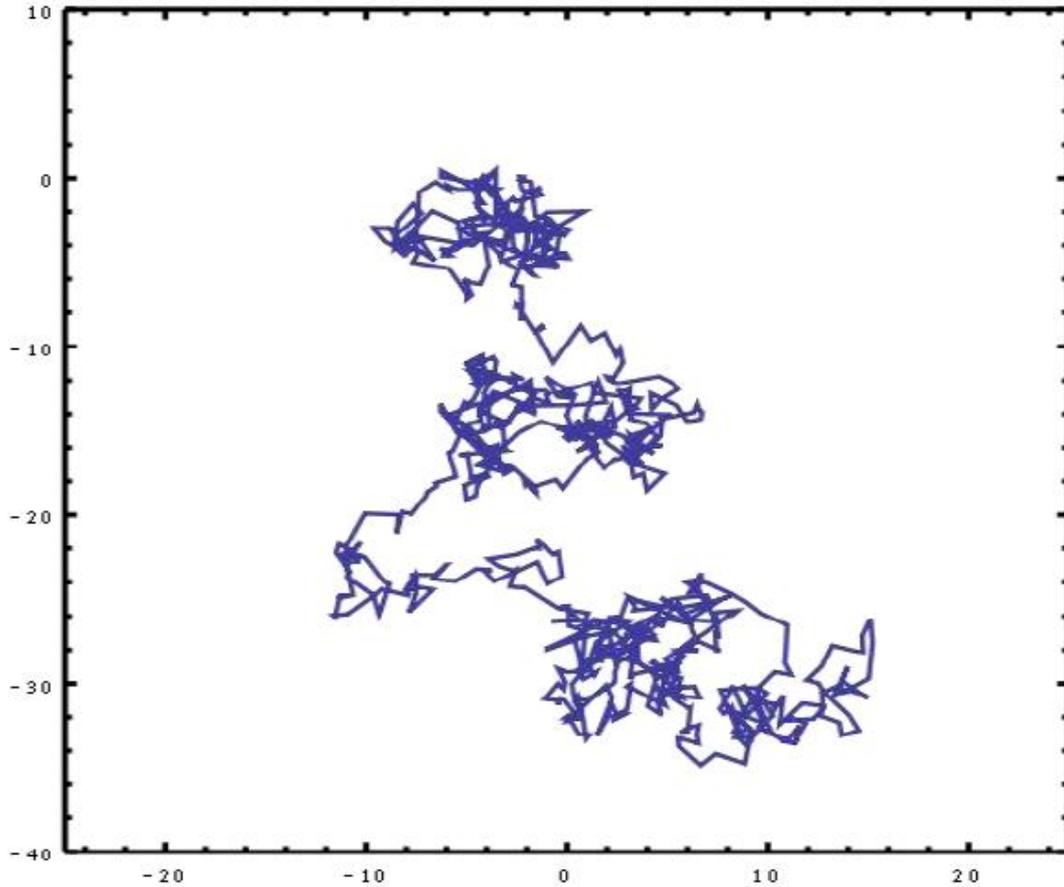


Figure. VI.2-Mouvement Brownien d'une particule.
(Source : http://fr.wikipedia.org/wiki/Mouvement_brownien)

Définition :

Soit (Ω, \mathcal{F}, P) un espace probabilisé. Une suite $(\mathcal{F}_t)_{t \geq 0}$ algèbres est appelée une filtration si :

$$\mathcal{F}_t \subseteq \mathcal{F}, \forall t \text{ et si } t_1 < t_2 \Rightarrow \mathcal{F}_{t_1} \subseteq \mathcal{F}_{t_2}$$

Définition :

Un processus stochastique $(X_t)_{t \geq 0}$ est dit adapté à la filtration $(\mathcal{F}_t)_{t \geq 0}$ si pour chaque $t \geq 0$, X_t et \mathcal{F}_t mesurable.

En considérant ces deux premières définitions nous pouvons maintenant donner la définition du mouvement brownien.

Définition :

Un mouvement Brownien (standard uni-dimensionnel) est un processus stochastique adapté à $\mathcal{B} = \{B_t, \mathcal{F}_t; 0 \leq t \leq \infty\}$ défini sur un espace de probabilité (Ω, \mathcal{F}, P) avec les propriétés suivantes :

1. $B_0 = 0$

2. L'accroissement $B_t - B_s$ est indépendant de \mathcal{F}_s et possède une distribution normale d'espérance nulle et de variance $t - s$.

La définition précise que le mouvement brownien que nous étudions est uni-dimensionnel.

En effet, on pourrait considérer des vecteurs aléatoires comme processus stochastiques mais nous ne nous intéresserons ici qu'au cas simple.

Définition :

On appelle l'application $t \rightarrow B_t(\omega)$ une trajectoire du mouvement brownien pour un ω fixé.

On peut voir le mouvement brownien comme une marche aléatoire sur laquelle, quand on effectue un zoom on aura toujours un chemin en "dents de scie". De ce phénomène on donne une propriété importante sur la dérivabilité du mouvement.

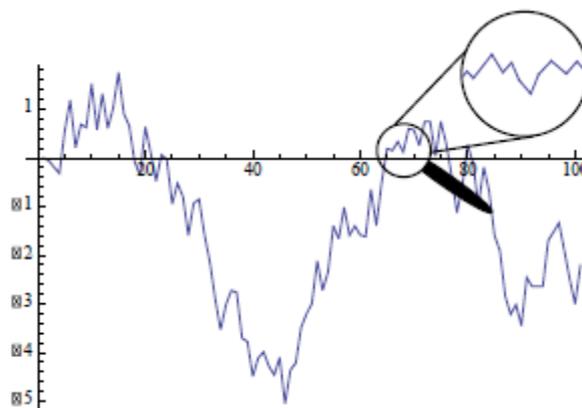


Figure .VI.3 – Mouvement Brownien sur \mathbb{R}

VI.4-Marche aléatoire d'une particule libre :

On considère ici le cas d'une particule qui se déplace le long de l'axe x . La particule peut se déplacer d'une distance Δ à gauche ou à droite et met à chaque fois un temps τ pour effectuer le déplacement. La probabilité que la particule aille à gauche ou à droite est la même dans les deux cas, soit $\frac{1}{2}$.

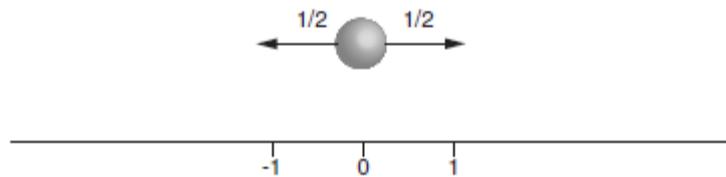


Figure .VI.4 – Marche aléatoire libre

VI.5-Marche aléatoire d'une particule barrée :

Nous considérons à nouveau une particule se déplaçant sur l'axe x à gauche ou à droite mais nous rajoutons en $x = 0$ une barrière de sorte que dès que la particule atteint cet obstacle, elle est immédiatement renvoyée en $x = 1$. Ici le temps de renvoi est considéré comme instantané. Comme précédemment, nous considérons un pas de temps τ et un déplacement de longueur Δ . Les probabilités sont désormais.

$$\mathbf{P}(\text{déplacement à gauche}) = p = \frac{1}{2} + \beta\Delta, \quad \mathbf{P}(\text{déplacement à droite}) = q = \frac{1}{2} - \beta\Delta$$

Avec β une constante physique et où Δ est suffisamment petit pour que $q > 0$ et $p + q = 1$

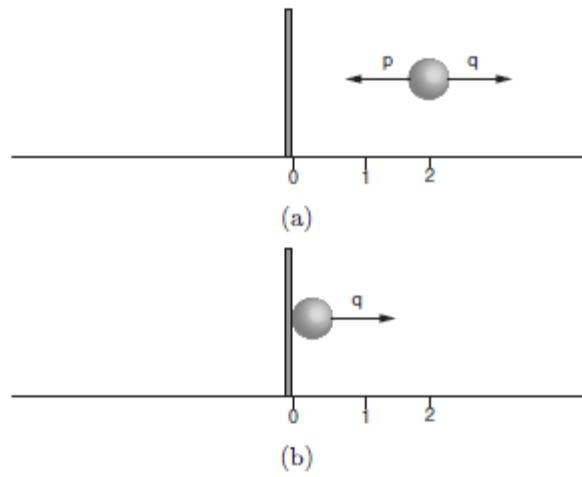


Figure .VI.5 – Marche aléatoire barrée

Conclusion :

En physique, on essaie toujours de représenter des situations réelles par des modèles que l'on peut plus facilement traiter mathématiquement et qui permettent de décrire les phénomènes observés avec une bonne précision.

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont décrites à l'aide d'un petit nombre de variables macroscopiques ou thermodynamiques. Ces paramètres, qui peuvent être déterminés en effectuant des mesures à notre échelle, caractérisent l'état d'un système macroscopique.

L'objet de la physique statistique est d'expliquer les propriétés macroscopiques à partir des propriétés microscopiques des constituants du système par l'utilisation des méthodes probabilistes et des relations existant entre les variables macroscopiques, à partir des équations qui régissent le comportement de la matière à l'échelle microscopique.

L'étude des ensembles statistiques donne une vue générale pour les propriétés thermodynamiques dans des plusieurs conditions.

Ce qui trouve dans les chapitres 2,3 et 4. Nous nous intéressons dans l'ordre aux situations suivantes : microcanonique, canonique puis grand-canonique.

Bibliographie :

[1] -asmaa Abada , jean Raimbault , introduction à la physique statistique , université paris sud , 2014.

[2] -Michel le bellac , physique quantique 2^{eme} édition , EDP 2007.

[3] -Christian Ngo , Héléne Ngo, physique statistique , 3eme édition , Dunod,2007.

[4] -Clément Baruteau, Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique , école normale supérieure de cachan , 2002.

[5] -Rémi Peyre, Hendrik Weber, marche aléatoire en milieu aléatoire, 2005.

[6] -Pablo crotti, marche aléatoire et théorie du mouvement brownien, université de Fribourg suisse. 2009.

[7] -Christoph Texier , physique statistique des processus élémentaires aux phénomènes collectifs, laboratoire de physique théorique et modèles statistiques , université paris sud , 2014.

[8] -P de los Rios, physique statistique III, école polytechnique , fédérale de LAUSSANE , 2008.

[9] - José Phillippe Pérez ,Thermodynamique , Fondements et applications

Edition Dunod (3^{eme} édition), 2001

[10] – Henry Bacry, Introduction aux concepts de la physique statistique

Editions Ellipses, 1992

[11] -L. Couture et R. Zitoun, Physique Statistique.

Editions Ellipses, 1991

[12] W , Greiner, L Neise , H Stocker

Thermodynamics and statistical mechanics, Springer-Verlag ,New York , 1997

[13] -C. Lhuillier et J. Rous, *Introduction à la thermodynamique*, Dunod, 1994,

[14]- B. Jancovici, *Thermodynamique et Physique Statistique*, collection 128, Nathan, 1996,

[15]- Hung T. Diep, *Physique statistique*, ellipses, 2006 (une mine d'exercices),

[16]- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann 1989 .

[17]- D. L. Goodstein, *States of Matter* Englewood Cliffs, 1975 (en anglais, niveau plus élevé).

Signalons aussi que de nombreux cours sont disponibles sur Internet.

[18] – <http://stp.clarku.edu/notes/>

- [19] -
http://www.ap.univie.ac.at/users/Franz.Vesely/sp_english/sp/sp.html
- [20] - <http://www.grasp.ulg.ac.be/cours/1lm/>
- [21] - http://fr.wikipedia.org/wiki/Marche_al%C3%A9atoire
- [22] - <http://ibni.over-blog.com/article-36187243.html>
- [23] -
http://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_des_probabilit%C3%A9s
- [24] - <http://images.math.cnrs.fr/Des-marches-aleatoires-pas-comme.html>
- [25] - <http://pagesperso.univ-brest.fr/~jderrien/rencontres.pdf>