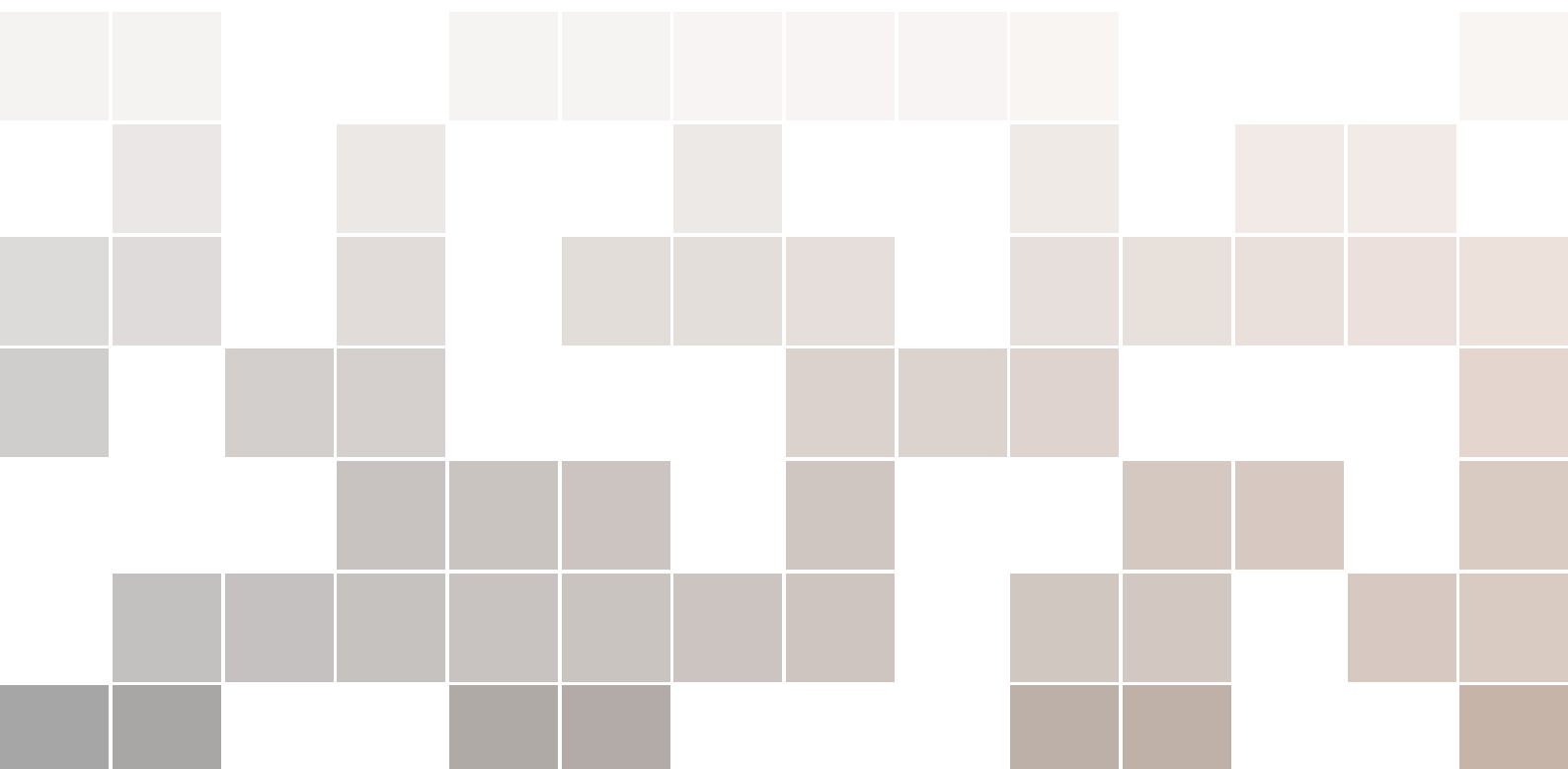


# Introduction à la Physique Statistique

L3 physique fondamentale

**Mohamed Sadek ZIDI**



**Année universitaire 2017/2018**  
**Faculté des sciences exactes et informatique**  
**Département de Physique**  
**Université de Jijel, Algérie**



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction aux méthodes statistiques</b>	<b>9</b>
<b>1.1</b>	<b>Rappels de thermodynamique</b>	<b>9</b>
1.1.1	Définitions et notions de base	9
1.1.2	Principes de la thermodynamique	12
1.1.3	Fonctions d'état en thermodynamique	13
<b>1.2</b>	<b>Introduction aux méthodes statistiques</b>	<b>15</b>
1.2.1	Analyse combinatoire	15
1.2.2	Notion de probabilité et statistiques	15
<b>1.3</b>	<b>Problèmes divers</b>	<b>18</b>
1.3.1	Intégrales gaussiennes	18
1.3.2	Volume d'une sphère à $N$ dimensions	19
1.3.3	Formule de Stirling	20
1.3.4	Particule libre dans une boîte cubique	20
<b>1.4</b>	<b>Exercices et problèmes</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>Ensemble Micro-canonique</b>	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Espace des phases</b>	<b>23</b>
2.1.1	Définition de l'espace des phases	23
2.1.2	Espace des phases de l'oscillateur harmonique	24
2.1.3	Volume et aire de l'espace des phases	25
<b>2.2</b>	<b>Nombre d'états microscopiques</b>	<b>25</b>
2.2.1	États microscopiques quantiques	25
2.2.2	États microscopiques classiques	27
<b>2.3</b>	<b>Postulats de la physique statistique</b>	<b>29</b>
2.3.1	Postulat 1 : Équiprobabilité des états microscopiques	29

2.3.2	Postulat 2 : Principe ergodique . . . . .	30
<b>2.4</b>	<b>Définition statistique de l'entropie</b>	<b>30</b>
2.4.1	Formule de Boltzmann . . . . .	30
2.4.2	Calcul de l'entropie statistique d'un gaz parfait . . . . .	31
2.4.3	Paradoxe de Gibbs . . . . .	32
2.4.4	Décompte pseudo quantique des états microscopiques . . . . .	34
<b>2.5</b>	<b>Densité de probabilité micro-canonique</b>	<b>36</b>
2.5.1	Définition de la densité de probabilité micro-canonique . . . . .	36
2.5.2	Valeur moyenne dans l'ensemble canonique . . . . .	36
2.5.3	Entropie comme moyenne dans l'ensemble micro-canonique . . . . .	36
<b>2.6</b>	<b>Systèmes d'oscillateurs harmoniques classiques et quantiques</b>	<b>36</b>
<b>2.7</b>	<b>Exercices et problèmes</b>	<b>38</b>
<b>3</b>	<b>Ensemble Canonique . . . . .</b>	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>Contact thermique avec un thermostat</b>	<b>43</b>
<b>3.2</b>	<b>Fonction de partition canonique</b>	<b>45</b>
3.2.1	Définition de la Fonction de partition canonique . . . . .	45
3.2.2	Grandeurs thermodynamique et fonction de partition canonique . . . . .	48
3.2.3	Facteur de Gibbs . . . . .	49
3.2.4	Système de particule sans interaction . . . . .	49
<b>3.3</b>	<b>Calcul de la valeur moyenne des observables physiques</b>	<b>50</b>
3.3.1	Moyenne d'une fonction sur l'ensemble canonique . . . . .	50
3.3.2	Densité de particules dans l'espace . . . . .	51
<b>3.4</b>	<b>Gaz parfaits dans l'ensemble canonique</b>	<b>51</b>
3.4.1	Gaz parfait classique . . . . .	52
3.4.2	Gaz parfait quantique . . . . .	53
<b>3.5</b>	<b>Systèmes composés d'oscillateurs harmoniques</b>	<b>54</b>
3.5.1	Système d'oscillateurs classiques . . . . .	54
3.5.2	Système d'oscillateurs quantiques . . . . .	56
<b>3.6</b>	<b>Paramagnétisme</b>	<b>60</b>
<b>3.7</b>	<b>Système à plusieurs niveaux</b>	<b>61</b>
<b>3.8</b>	<b>Statistique de Maxwell-Boltzmann et Fluctuations</b>	<b>63</b>
3.8.1	Statistique de Maxwell-Boltzmann . . . . .	63
3.8.2	Fluctuations . . . . .	64
3.8.3	Théorème de l'équipartition . . . . .	66
<b>3.9</b>	<b>Exercices et problèmes</b>	<b>66</b>
<b>4</b>	<b>Ensemble Grand-Canonique . . . . .</b>	<b>71</b>
<b>4.1</b>	<b>Contact thermique avec un thermostat</b>	<b>71</b>
<b>4.2</b>	<b>Fonction de partition canonique</b>	<b>73</b>
4.2.1	Définition de la Fonction de partition canonique . . . . .	73
4.2.2	Probabilité grand-canonique d'un système d'énergie discrète . . . . .	74
4.2.3	Probabilité grand-canonique d'un système d'énergie continue . . . . .	74
4.2.4	Valeurs moyennes dans l'ensemble grand-canonique . . . . .	75
4.2.5	Relation entre le potentiel grand-canonique et $Z^{(gc)}$ . . . . .	75
4.2.6	Système de particules sans interactions . . . . .	76

<b>4.3</b>	<b>Fluctuations dans l'ensemble grand-canonique</b>	<b>76</b>
<b>4.4</b>	<b>Gaz parfait dans l'ensemble grand-canonique</b>	<b>78</b>
4.4.1	Gaz parfait classique .....	78
4.4.2	Gaz parfait quantique .....	78
<b>4.5</b>	<b>Piège à particules</b>	<b>79</b>
<b>4.6</b>	<b>Statistiques quantiques</b>	<b>81</b>
4.6.1	Statistique de Fermi Dirac .....	81
4.6.2	Statistique de Bose-Einstein .....	82
<b>4.7</b>	<b>Exercices et problèmes</b>	<b>83</b>
<b>5</b>	<b>Applications : Gaz parfaits de Bose et de Fermi .....</b>	<b>87</b>
<b>5.1</b>	<b>Ensemble grand-canonique et statistiques quantiques</b>	<b>87</b>
<b>5.2</b>	<b>Gaz parfait de Bose</b>	<b>90</b>
<b>5.3</b>	<b>Rayonnement du corps noir</b>	<b>93</b>
<b>5.4</b>	<b>Gaz parfait de Fermi</b>	<b>96</b>
	<b>Appendices .....</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Gaz parfait ultra-relativiste dans l'ensemble micro-canonique</b>	<b>97</b>
<b>B</b>	<b>Gaz parfaits dans l'ensemble canonique</b>	<b>99</b>
B.1	Gaz parfait relativiste .....	99
B.2	Gaz parfait dans un champ gravitationnel .....	101
B.3	Gaz parfait en centrifugeuse .....	103
<b>C</b>	<b>Modèle de Debye-Einstein pour les phonons</b>	<b>104</b>





## Introduction

Imaginons, par exemple, un récipient contenant un gaz composé de  $10^{23}$  particules. On suppose que les masses, les charges électriques, les interactions et toutes les informations sur ses constituants sont connues. Plusieurs questions peuvent être posées sur l'état, le comportement et l'évolution de ce récipient. Par exemple : est-ce qu'il est humide, chaud ... etc ? peut-il exploser?... etc. Alors, pour décrire le comportement de ce système, à l'échelle macroscopique, à partir de toutes les informations sur ses composants microscopiques, il faut écrire les équations de *Schrödinger* pour les  $10^{23}$  particules, les résoudre et trouver la fonction d'onde du gaz ! Ce qui est, techniquement, impossible. Donc, on fait comment pour étudier les systèmes physiques au niveaux microscopiques ?

La réponse à cette question est : *employer les techniques de la physique statistique*. Le but de la physique statistique est d'éviter ce travail énorme (qu'est techniquement impossible dans la plupart des cas), et de trouver une manière qui nous permet d'appliquer les lois et les théories fondamentales de la physique (classique, quantique ou relativiste !) au niveau microscopique, et déduire les propriétés macroscopiques qui doivent être en accord avec l'expérience et l'observation.

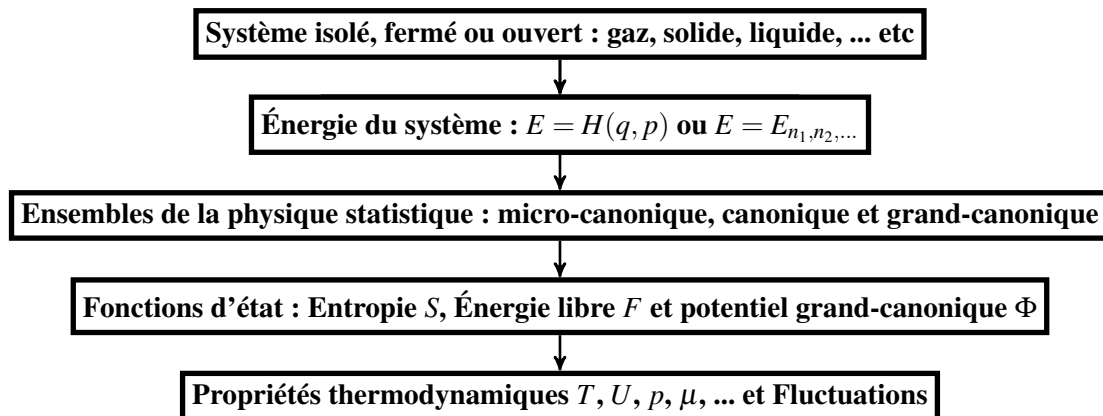
La physique statistique ou la mécanique statistique est une approche probabiliste qui nous permet d'étudier les propriétés macroscopiques ou thermodynamiques (comme la température, la pression, ... etc) d'un système physique, en équilibre ! Ce système est composé d'un très grand nombre de particules, donc, il possède un très grand nombre de degrés de liberté. Phénoménologiquement, ses propriétés macroscopiques sont décrites par les lois de la thermodynamique. On peut aussi définir la physique statistique comme la branche de la physique qui utilise les méthodes de probabilité et statistiques, et les lois de la physique qui s'applique au niveau microscopique (comme la mécanique classique, la mécanique quantique, ... etc) pour étudier des systèmes constitués de très grand nombre de particules.

La physique statistique constitue avec la mécanique quantique et la relativité l'un des piliers de la physique moderne. Elle se base sur les lois de la relativité et la mécanique quantique pour expliquer le comportement collectif des assemblages des particules dans la limite où le nombre des particules est très grand. Elle utilise les lois de la probabilité et les statistiques pour expliquer le comportement de ce grand nombre de constituants. Ces derniers (particules) peuvent être des atomes, molécules, ions, ... etc. On peut résumer les objectifs principaux de la mécanique statistique

dans les trois points suivants :

- ▷ La physique statistique donne une compréhension rationnelle de la thermodynamique à partir des caractéristiques des constituants microscopique d'un système et leurs interactions.
- ▷ La physique statistique permet de calculer la dépendance des quantités thermodynamiques (chaleur spécifique, ... etc) en terme de la température et les propriétés de transport (chaleur, électricité, ... etc).
- ▷ La physique statistique donne une explication complète aux phénomènes de transition de phase.

Ce cours est destiné aux étudiants de troisième année physique fondamentale. Il s'intéresse à la physique statistique classique, qu'on peut la résumer dans le schéma suivant :



Donc, ce cours est une introduction à la physique statistique, voir [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Dans le premier chapitre, on donne quelques rappels de la thermodynamique, les probabilités et les statistiques, et on démontre quelques relations qu'on aura besoin dans les chapitres qui suivent. Dans le deuxième chapitre, on va développer un formalisme (*ensemble micro-canonique*) qui nous permet de calculer l'entropie et les propriétés thermodynamiques d'un système isolé (énergie constante), et de retrouver les résultats de la thermodynamique à partir de son hamiltonien. Dans le troisième chapitre, on va développer un formalisme (*ensemble canonique*) qui nous permet d'étudier le problème inverse, ç.à.d comment déterminer l'énergie d'un système fermé qui peut échanger l'énergie avec le milieu extérieur si sa température est fixée (système en contact avec un thermostat). Dans le quatrième chapitre, on va développer un formalisme (*ensemble grand-canonique*) qui nous permet d'étudier les propriétés thermodynamiques des systèmes ouverts, ç.à.d. des systèmes qui peuvent échanger l'énergie et la matière avec le milieu extérieur (systèmes en contact avec un thermostat et un réservoir de particules). Dans le dernier chapitre, on va généraliser le formalisme de l'*ensemble grand-canonique* pour des systèmes quantiques idéales (pas d'interactions mutuelles entre ses constituants microscopiques), en prenant en compte le spin des particules (statistique de *Fermi-Dirac* et de *Bose-Einstein*). On va étudier aussi le rayonnement du corps noir (gaz parfait de photons) où on montrera qu'on peut retrouver les lois obtenues, d'une manière phénoménologique, par *Planck*, *Wein* et *Rayleigh-Jeans*.





# 1. Introduction aux méthodes statistiques

Dans ce chapitre, on donne des rappels sur la thermodynamique, la probabilité et les statistiques, et on démontre quelques relations qu'on aura besoin dans ce cours.

## 1.1 Rappels de thermodynamique

La thermodynamique est une description phénoménologique des propriétés macroscopiques d'un système physique en équilibre. Son but principal est de décrire les transformations entre les deux formes de l'énergie : la *chaleur* et le *travail*. Dans cette section, on présente les points les plus importants dans cette matière. Pour plus de détail, voir la référence [1].

### 1.1.1 Définitions et notions de base

La définition historique de la thermodynamique est la science de la chaleur et des machines thermiques, et selon *Boltzmann* est la science des grands systèmes en équilibre. Le but principal de cette science est de décrire les transformations entre les deux formes de l'énergie, le *travail mécanique* et la *chaleur*. Dans cette session, on donne les principales notions de la thermodynamique (cours de 2ème année). Voici quelques notions de base :

#### ► Système thermodynamique :

Une partie de l'univers entourée par une surface fermée (un gaz enfermé dans un ballon). C'est un système composé de très grand nombre de particules (atome, molécules, ... etc), décrit par un ensemble de variables (variables thermodynamiques ou macroscopiques) qui décrivent les propriétés et le comportement de ce dernier. Ces variables sont classifiées en variables extensives et intensives. Ce système peut être : *isolé* s'il ne peut échanger ni chaleur ni travail ni matière avec l'extérieur, *ouvert*, s'il peut échanger de la chaleur, du travail et de la matière avec l'extérieur, ou *fermé* s'il peut échanger de la chaleur et du travail avec l'extérieur mais pas la matière.

#### ► Variables macroscopiques ou thermodynamiques :

A l'aide d'un petit nombre de paramètres on peut décrire les propriétés thermodynamiques d'un système. Ces paramètres peuvent être déterminés en effectuant des mesures à notre échelle,

on les appelle *variables macroscopiques*. Par exemple : la température absolue  $T$ , la pression  $P$ , le volume  $V$ , ... etc. Les variables thermodynamiques nécessaires pour d'écrire, complètement, le comportement d'un système, composé de  $g$  différents types de particules, sont :  $\{T, p, V, N_1, \dots, N_g\}$  (où  $N_i$  est le nombre de particule du type  $i$ ).

► **Variables extensives :**

Ces variables varient si on réunit deux systèmes, comme le volume  $V$ , le nombre de particules  $N$ , l'énergie totale  $E$ , la magnétisation  $M$ ... etc. Si on réunit deux systèmes thermodynamiques identiques, par exemple, toutes les variables extensives associées augmentent du double.

► **Variables intensives :**

Ces variables ne varient pas si on réunit deux systèmes identiques, comme la température  $T$ , la pression  $P$ , le potentiel chimique  $\mu$ , le champ électrique  $\vec{E}$  ... etc. Le rapport de deux variables extensives est une variable intensive (Par exemple, la densité de nombre de particules  $n = N/V$ ).

► **En mécanique classique :**

La position et le mouvement d'une particule sont décrits par 6 variables. Par exemple, une particule libre est décrite par : la position  $\vec{q} = (x, y, z)$  et l'impulsion  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ , où  $\vec{p} = m d\vec{q}/dt$ . Si le système est composé de  $N$  particules libre, alors son état est décrit complètement par  $6N$  variables (où  $6N$  degrés de libertés dans l'espace des phases).

► **En mécanique quantique :**

L'état d'une particule est décrite par sa fonction d'onde (solution de l'équation de Schrödinger) et les nombres quantiques, voir la section (1.3.4).

► **État macroscopique :**

Un état macroscopique est la configuration associée à des valeurs données des paramètres macroscopiques.

► **État microscopique :**

Un état microscopique est déterminé par la donnée d'un ensemble complet de paramètres (nombres quantiques par exemple) qui permettent de déterminer de façon unique la configuration du système à l'échelle microscopique.

► **Système en équilibre :**

Si ses variables macroscopiques ne varient pas au cours du temps.

► **Processus thermodynamique :**

Un processus thermodynamique est tout changement ou succession de changement dans l'état des variables macroscopiques. Il est : (a) *cyclique* si ses états initial et final sont les mêmes. (b) *quasi-statique* si le système passe par une succession d'état d'équilibre. (c) *réversible* si son chemin thermodynamique peut être réversible ( $dQ = TdS$ ). (d) *isothermique* :  $dT = 0$ . (e) *isobarique* :  $dp = 0$ . (f) *isochore* :  $dV = 0$ . (g) *adiabatique* :  $dQ = 0$  ...etc.

► **Gaz parfait :**

On appelle un gaz, *gaz parfait*, si les interactions mutuelles entre ses molécules sont négligeables. L'hélium à basse pression est une bonne approximation d'un gaz parfait. Son équation d'état est :

$$PV = Nk_b T. \quad (1.1)$$

où  $N$  est le nombre de particules en mole,  $p$  est sa pression (en Pascal  $pa$ ),  $T$  sa température (en Kelvin K) et  $k_b$  est la constante de Boltzmann,

$$k_b = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (1.2)$$

► **Équation de Van der Waals :**

L'équation d'état du gaz de Van der Waals (gaz non parfait) est donnée par :

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = Nk_B T \quad (1.3)$$

où  $a$  et  $b$  sont des paramètres qui dépendent de la nature des molécules constituant le gaz.

► **Travail mécanique :**

C'est un transfert d'énergie à l'échelle macroscopique qui se traduit par un changement des paramètres macroscopiques autre que la température. Si la variable macroscopique qui varie est le volume ( $dW = pdV$ ), on dit que le travail est d'origine mécanique. En général, l'élément différentiel du travail est donnée par :

$$dW = \sum_i F_i dX_i. \quad (1.4)$$

où  $F_i$  et  $X_i$  sont la force et le déplacement généralisé.

► **Chaleur :**

C'est un transfert d'énergie à l'échelle macroscopique qui se traduit par un changement de température (et pas les autres paramètres macroscopiques). On dit qu'il y a un échange de chaleur  $Q$ . L'unité de la quantité de chaleur  $Q$  est le joule, où

$$1\text{J} = 10^7 \text{erg} = 6.242 \times 10^{18} \text{ev}. \quad (1.5)$$

► **Théories cinétique des gaz :**

Le but de la *théorie cinétique des gaz* est d'expliquer le comportement macroscopique d'un gaz à partir des caractéristiques (mouvement, ... etc) de ses constituants (atomes, molécules, ...). Cette théorie permet de donner une interprétation microscopique des variable macroscopique ( $T$  et  $P$ ).

► **Pression :**

L'unité de pression ( $p$ ) est la force par unité de surface. Dans le SI, son unité est le Pascal ( $Pa$ ), où

$$1 Pa = 1N/m^2 = 1kg/ms^2. \quad (1.6)$$

$$1 bar = 10^5 Pa. \quad (1.7)$$

$$1 atm = 1.01325 \times 10^5 Pa. \quad (1.8)$$

D'après la théorie cinétique des gaz, la pression résulte des chocs des particules sur une paroi de surface  $S$ , donc, elle est liée à leurs quantités de mouvement.

$$\vec{F} = p d\vec{S}. \quad (1.9)$$

► **Température :**

Dans la théorie cinétique des gaz, elle est liée directement à l'énergie cinétique des particules. Dans le premier chapitre, on va dériver la relation entre la température et l'énergie interne. Pour le gaz parfait, par exemple, on peut montrer que

$$U = \frac{3}{2} k_b T. \quad (1.10)$$

► **Fonction d'état :**

Une fonction d'état est une grandeur physique qui dépend que de l'état initial et de l'état final (ne dépend pas du chemin de transformation).

► **Énergie interne :**

L'énergie totale d'un système mécanique conservatif est donnée par la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle des particules qui le constituent. Cette énergie est appelée *énergie interne* (on la note par  $U$ ) en thermodynamique, où

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (1.11)$$

► **Capacité calorifique :**

La capacité calorifique  $C$  est l'énergie qu'on doit donner à un système pour augmenter sa température par un kelvin. L'unité de  $C$  est le joule par kelvin (J/K),

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V, \quad C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad (1.12)$$

où  $C_V$  est la capacité calorifique isochore,  $C_p$  est la capacité calorifique isobare et  $H$  est l'enthalpie.

► **Entropie :**

L'entropie est une fonction d'état extensive, dont l'unité est le joule par kelvin (J/K). D'après la physique statistique, elle peut être interprétée comme la mesure de désordre d'un système à l'échelle microscopique. Elle est donnée par la formule de Boltzmann :

$$S = k_b \ln \Omega. \quad (1.13)$$

où  $\Omega$  est le nombre d'état microscopique accessible pour un système.

Pour les processus réversibles, la variation de l'entropie est liée à la variation de la quantité de chaleur par,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.14)$$

► **Système conservatif :**

Un système conservatif est un système dont l'énergie est conservée.

► **Transformation quasi-statique :**

Si l'évolution du système est telle qu'il reste toujours en équilibre thermodynamique.

► **Potentiel chimique :**

Le potentiel chimique  $\mu$  décrit la variation de l'énergie d'un système par rapport à sa quantité de matière. Il a la dimension d'une énergie molaire  $J/mol$ .

### 1.1.2 Principes de la thermodynamique

► **Principe zéro :**

Si deux systèmes sont en équilibre thermodynamique avec un troisième système, alors, les trois systèmes sont en équilibre entre eux.

► **Premier principe :**

Ce principe annonce la conservation de l'énergie totale d'un système. Durant un processus thermodynamique, le changement de l'énergie interne d'un système se traduit par  $\Delta U = Q + W$ . La forme différentielle de ce principe est donnée par

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (1.15)$$

et  $\int_C dU = U_f - U_i$ . L'énergie totale ne dépend pas du chemin suivi, elle dépend que de l'état initial est final. Donc,  $U$  est une fonction d'état. Par contre  $W$  et  $Q$  dépendent du chemin suivi, donc ils ne sont pas des fonctions d'état.

► **Deuxième principe :**

- ▷ *Énoncé de Clausius* : Il n'existe pas de processus dont le seul résultat soit de transférer de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud. Il est possible de faire passer la chaleur d'un corps froid à un corps chaud mais il faut fournir du travail (réfrigérateur par exemple).
- ▷ *Énoncé de Kelvin-Planck* : Il n'existe pas de transformation dont le seul résultat soit de produire du travail à partir d'une seule source de chaleur à température constante. Cela signifie qu'il faut au moins deux sources à des températures différentes pour réaliser une conversion d'énergie calorifique en énergie mécanique (*cycle de Carnot* par exemple).
- ▷ *Théorème de Clausius* : Pour des cycle quasi-statique (Carnot), la relation suivante est vérifiée :

$$\int \frac{\delta Q_{qs}}{T} = 0. \quad (1.16)$$

où  $\delta Q_{qs}$  est la quantité de chaleur échangée de manière quasi-statique avec le système au point du cycle, où la température est  $T$ .

On définit l'entropie  $S$  par la relation

$$dS = \frac{\delta Q_{qs}}{T}, \quad \text{et} \quad \int dS = 0. \quad (1.17)$$

L'entropie est, donc, une fonction d'état (ou une variable extensive), car elle ne dépend pas du chemin suivi (elle dépend que de l'état initial et de l'état final). Elle permet de reformuler le deuxième principe comme suit : *L'entropie d'un système isolé ne peut que augmenter*. Si le processus est réversible  $\Delta S = 0$ , si le processus est irréversible  $\Delta S > 0$ .

- ▷ *Entropie d'un gaz parfait* : Considérons un gaz parfait constitué de  $N$  particules ( $N \equiv$  constante donc  $dN = 0$ ). La variation infinitésimale de  $U$  est

$$dU = TdS - PdV, \quad \text{où} \quad \delta Q = TdS, \quad \delta W = -PdV. \quad (1.18)$$

en plus

$$PV = Nk_b T, \quad U = 3Nk_b T/2. \quad (1.19)$$

alors

$$dS = \frac{3}{2}Nk_b \frac{dT}{T} + Nk_b \frac{dV}{V}. \quad (1.20)$$

on peut montrer que

$$S(T, P) = Nk_b \left\{ s_0(T_0, P_0) + \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right] \right\} \quad (1.21)$$

où  $s_0(T_0, P_0)$  est une constante arbitraire qu'on détermine à l'aide du *troisième principe* de la thermodynamique.

► **Troisième principe :**

L'entropie d'un solide ou d'un liquide pur en équilibre thermodynamique est nulle au zéro absolu (*énoncé de Nernst*).

**1.1.3 Fonctions d'état en thermodynamique**

Une fonction d'état est une grandeur thermodynamique qui ne dépend pas du chemin suivi, mais elle dépend que de l'état initial et de l'état final. Dans ce paragraphe, on donne quelques fonctions d'états qui nous permettent de calculer les propriétés thermodynamiques des systèmes macroscopiques.

► **Énergie interne :**

L'énergie interne est une fonction des paramètres *extensifs*  $S, V, N_1, \dots, N_r$  (où  $N_i$  est le nombre de particules de type  $i$ ) :

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (1.22)$$

Chaque paramètre extensif correspond à un paramètre intensifs égal à la dérivé de  $U$  par rapport à ce paramètre :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \Big|_{V, N_1, \dots, N_r}, \quad \text{Température.} \quad (1.23)$$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_{S, N_1, \dots, N_r}, \quad \text{Pression.} \quad (1.24)$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right) \Big|_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r}, \quad \text{Potentiel chimique.} \quad (1.25)$$

Donc,

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j. \quad (1.26)$$

Pour un gaz parfait,  $N_j = \text{cst}$ , alors

$$dU = TdS - PdV. \quad (1.27)$$

► **Enthalpie  $H(S, P, N)$  :**

$$H = U + PV = TS + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j, \quad \text{si on travaille à volume constant.} \quad (1.28)$$

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right) \Big|_{P, N, \dots}, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right) \Big|_{S, N, \dots}, \quad \mu_j = \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right) \Big|_{S, P, \dots}. \quad (1.29)$$

► **Énergie libre  $F(T, V, N)$  :**

$$F = U - TS = -PV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j, \quad \text{si on travaille à température constante.} \quad (1.30)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) \Big|_{V, N, \dots}, \quad P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right) \Big|_{T, N_j, \dots}, \quad \mu_j = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right) \Big|_{T, V, \dots}. \quad (1.31)$$

► **Enthalpie libre  $G(T, P, N)$  :**

$$G = U + PV - TS = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j, \quad \text{si on travaille à température et à pression constantes.} \quad (1.32)$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) \Big|_{P, N, \dots}, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) \Big|_{T, N_j, \dots}, \quad \mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right) \Big|_{T, P, \dots}. \quad (1.33)$$

► **Grand potentiel  $\Phi(T, V, \mu)$  :**

Lorsque on s'intéresse aux gaz de Bose ou de Fermi, on utilise souvent le grand potentiel  $\Phi$  :

$$\Phi = F - \mu N = -PV, \quad (1.34)$$

$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (1.35)$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) \Big|_{V, \mu, \dots}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right) \Big|_{T, \mu, \dots}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right) \Big|_{T, V, \dots}. \quad (1.36)$$

## 1.2 Introduction aux méthodes statistiques

### 1.2.1 Analyse combinatoire

► **Permutations** : le nombre de permutations de  $N$  objets est donné par

$$P = N(N-1)(N-2)\dots 1 = N!. \quad (1.37)$$

**Par exemple** : le nombre de permutations de trois objets numérotés dans les casiers est :  $3! = 6 \equiv |1|2|3|, |1|3|2|, |2|1|3|, |2|3|1|, |3|1|2|, |3|2|1|$ .

► **Arrangements** : le nombre d'arrangements est le nombre de façons de choisir  $n$  objets parmi  $N$  objets en tenant en compte l'ordre de prise, il est donnée par

$$A_N^n = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (1.38)$$

**Par exemple** : Soient 4 boule numérotées de 1 à 4. Le nombre de cas possibles de prendre deux boules parmi les 4, en tenant compte de l'ordre de prise, est :  $A_4^2 = 4!/(4-2)! = 12 \equiv (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 1), (2, 3), (2, 4), (3, 1), (3, 2), (3, 4), (4, 1), (4, 2), (4, 3)$ . On note que (1, 2) et (2, 1) sont considérés comme deux cas différents.

► **Combinaisons** : le nombre de combinaisons est le nombre de choisir  $n$  objets parmi  $N$  objets sans tenir compte de l'ordre de prise, il est donné par

$$C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \quad (1.39)$$

**Par exemple** : on prend l'exemple précédent sans tenir compte de l'ordre, c.à.d. (1, 2) et (2, 1) sont comptés comme une seule combinaison. Donc, le nombre de combinaisons est :  $C_4^2 = \frac{4!}{(4-2)!2!} = 6 \equiv (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 3), (2, 4), (3, 4)$ .

### 1.2.2 Notion de probabilité et statistiques

La physique statistique est basée sur la probabilité et les statistiques, car on s'intéresse aux systèmes composés de très grands nombres de particules. Donc, la valeur d'une quantité physique observée expérimentalement correspond à sa valeur la plus probable, i.e. correspond au maximum de probabilité de trouvé cette quantité.

► **Probabilité dans le cas d'événements discrets** :

Notons les configurations (ou événement) possibles d'un système par  $|i\rangle$ , et le nombre d'expériences pour que ce système soit dans une de ces configurations par  $n_i$ . Alors, la probabilité de trouver le système dans une configuration  $|i\rangle$  est

$$P_i = \frac{n_i}{N}, \quad N = \sum_i n_i. \quad (1.40)$$

**Remarque :** Dans le cas général, le nombre d'expérience totale  $N$  peut être fini ou infini.

**Par exemple :** Si on lance  $N$  fois une pièce de monnaie. On note par  $n_1$  et  $n_2$  le nombre de fois d'obtenir pile et face, respectivement. Alors, les probabilités d'obtenir pile et face sont données par

$$P_{n_1} = \frac{n_1}{N}, \quad P_{n_2} = \frac{n_2}{N}. \quad (1.41)$$

► **Probabilité dans le cas d'événements continus :**

Dans ce cas, les configurations possibles sont caractérisées par un ensemble de paramètres continus.

**Par exemple :** Si on effectue plusieurs mesures de la longueur d'une table. Alors, la probabilité pour que la longueur mesurée soit dans un intervalle donné va dépendre par le seul paramètre  $x$ , on la note par  $\Delta P(x)$ . Notons le nombre de mesure  $\Delta n(x)$  pour que l'événement soit à l'intérieur de l'intervalle  $[x, x + \Delta x]$ , alors

$$\Delta P(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta n(x)}{N}. \quad (1.42)$$

où  $N$  est le nombre totale de mesure. On définit la *densité de probabilité*,  $\rho(x)$ , par

$$\rho(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta P(x)}{\Delta x} = \frac{dP(x)}{dx}. \quad (1.43)$$

Alors, la probabilité pour que le paramètre  $x \in [x, x + dx]$  est

$$dP(x) = \rho(x)dx \quad (1.44)$$

Dans le cas général, les événements dépendent de plusieurs variables continues, alors la probabilité s'écrit

$$dP(x_1, x_2, \dots, x_n) = \rho(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (1.45)$$

► **Propriétés fondamentales :**

▷ *Normalisation* : les conditions de normalisation dans les deux cas s'écrivent, respectivement

$$\sum_i P_i = \frac{\sum_i n_i}{N} = 1 \quad (1.46)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x_1, \dots, x_N) dx_1 \dots dx_N = \int dP(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{N} \int dn(x_1, \dots, x_N) = 1. \quad (1.47)$$

▷ *Addition* : Si les deux événements  $e_1$  et  $e_2$  sont *compatibles*, alors la probabilité est donnée par

$$P(e_1 \cup e_2) = P(e_1) + P(e_2) - P(e_1 \cap e_2). \quad (1.48)$$

Si deux les deux événements  $e_1$  et  $e_2$  sont *incompatibles*, alors la probabilité est donnée par

$$P(e_1 \cup e_2) = P(e_1) + P(e_2). \quad (1.49)$$

Si l'événement dépend d'un paramètre continu  $x$ , alors la probabilité est donnée par

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b \rho(x) dx. \quad (1.50)$$

**Remarque :** les deux événements  $e_1$  et  $e_2$  sont *compatibles* si  $e_1 \cap e_2 = \emptyset$ , et *incompatibles* si  $e_1 \cap e_2 \neq \emptyset$ .



▷ **Multiplication** : Si les deux événements sont indépendants, alors la probabilité est donnée par

$$P(e_1 \cap e_2) = P(e_1) \cdot P(e_2). \quad (1.51)$$

**Par exemple** : Si on lance un dé deux fois

Si les deux événements sont dépendants, alors la probabilité est donnée par

$$P(e_1 \cap e_2) = P(e_1|e_2) \cdot P(e_2). \quad (1.52)$$

où  $P(e_1|e_2)$  est la probabilité conditionnelle de  $e_1$  sachant  $e_2$ , et  $P(e_2) \neq 0$ .

► **Valeur moyenne** :

Si les événements sont discrets, alors la valeur moyenne d'une quantité  $f$  est définie par

$$\bar{f} = \sum_m P_m f_m. \quad (1.53)$$

Si les événements sont continus, alors la valeur moyenne d'une quantité  $f$  est définie par

$$\bar{f} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) f(x) dx. \quad (1.54)$$

**Remarque** : la valeur la plus probable d'une quantité correspond au maximum de la probabilité  $P_i$  ou de la densité de probabilité  $\rho(x)$

► **Variance** : Dans le cas d'événements discrets, la variance est définie par

$$\sigma^2 = \overline{(f - \bar{f})^2} = \overline{f^2} - (\bar{f})^2. \quad (1.55)$$

Dans le cas d'événements continus, la variance est définie par

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) (f(x) - \bar{f})^2 dx = \overline{(f(x)^2)} - (\bar{f})^2. \quad (1.56)$$

► **Écart-type** : est définie par  $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$

► **Distribution binomiale** : On utilise la distribution binomiale si on a que deux type d'événements possibles ( $A$  et  $B$  de probabilité  $P_A$  et  $P_B$  par exemple). La probabilité d'avoir  $n$  fois  $A$  et  $N - n$  fois  $B$  est donnée par :

$$P(N, n) = C_N^n P_A^n P_B^{N-n} \quad (1.57)$$

où  $N$  est le nombre d'expériences réalisées.

On peut montrer que :

▷ la probabilité binomiale est normalisée :  $\sum_{n=0}^N P(N, n) = 1$ .

▷ la valeur moyenne de  $n$  est  $\bar{n} = NP_A$ .

▷ la variance est donnée par  $\sigma^2 = NP_A P_B$ .

▷ l'écart-type  $\sigma = \sqrt{NP_A P_B}$ .

▷ l'incertitude relative sur la valeur moyenne est  $\Delta n / \bar{n} \propto 1 / \sqrt{N}$ .

► **Distribution gaussienne** : On applique cette distribution aux événements continus. La densité de probabilité gaussienne est donnée par

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}. \quad (1.58)$$

où  $x_0$  est la valeur centrale de la distribution et  $\sigma$  est la largeur à la mi-hauteur de  $\rho(x)$ . On peut montrer que :

- ▷ la probabilité gaussienne est normalisée :  $\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = 1$ .
- ▷ la valeur moyenne de  $x$  est :  $\bar{x} = x_0$ .
- ▷ la variance est donnée par  $\sigma^2$ .
- ▷ l'écart-type est :  $\sigma$ .
- ▷ la loi binomiale devient la loi gaussienne lorsque  $N \gg n \gg 1$ .

► **Loi de Poisson** : Les événements rares (événement de probabilité très petite) suivent la loi de Poisson

$$P(n) = \mu^n \frac{e^{-\mu}}{n!}. \quad (1.59)$$

où  $n$  est le nombre d'événements de même type.

On peut montrer que :

- ▷ la loi de Poisson est normalisée :  $\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = 1$ .
- ▷ la loi binomiale devient la loi de Poisson lorsque  $P_A \ll P_B$  et  $N \gg n \gg 1$ .

► **Marche en Hasard à une dimension** : Considérons une particule qui se déplace, par des pas discrets, sur l'axe  $x$ . On note que la longueur de chaque pas est  $\Delta l$ , et que la particule peut se déplacer soit vers la gauche ou soit vers la droite.

- ▷ On suppose que la probabilité pour que la particule fasse un pas à droite est  $P_1$ , et un pas à gauche est  $P_2$ . Alors, la probabilité pour que la particule fasse  $n_1$  pas à droite et  $n_2$  pas à gauche ( $N = n_1 + n_2$  pas) suit la loi binomiale. On écrit

$$\begin{aligned} P(N, n_1) &= \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} P_1^{n_1} P_2^{N-n_1} \\ &= \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} (1/2)^N. \end{aligned} \quad (1.60)$$

si  $P_1 = P_2 = 1/2$ .

- ▷ La valeurs moyennes de déplacements sont donnée par  $\bar{n}_1 = \bar{n}_2 = NP_1 = N/2$ . Alors, la position moyenne après  $N$  déplacement se trouve à l'origine.
- ▷ La variance  $\sigma^2 = NP_1 P_2 = N/4$ . Donc, l'incertitude relative est  $\sigma/\bar{n}_1 = 1/\sqrt{N}$ .

### 1.3 Problèmes divers

#### 1.3.1 Intégrales gaussiennes

Pour  $\alpha \in \mathbb{R}^{+*}$ , on montre que :

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \\ K &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 \dots dx_N \exp(-\alpha(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2)) = \left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)^N. \\ J &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \end{aligned}$$

**Démonstration** : Pour calculer l'intégrale  $I$ , on écrit son carré comme

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\alpha(x^2+y^2)} = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right)^2. \quad (1.61)$$

On passe au coordonnées polaire, alors  $I^2$  s'écrit

$$I^2 = \int_0^{+\infty} dr \int_0^{2\pi} d\theta r e^{-\alpha r^2} = \frac{\pi}{\alpha}. \quad (1.62)$$

où

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta, \quad dx dy = r dr d\theta, \quad x^2 + y^2 = r^2. \quad (1.63)$$

$$r \in [0, +\infty], \quad \theta \in [0, 2\pi]. \quad (1.64)$$

Sans refaire l'intégration, on calcule l'intégrale  $J$  comme suit

$$J = \frac{dI}{d\alpha} = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (1.65)$$

Car les variables  $x_1, x_2, \dots, x_N$  sont indépendantes l'une de l'autre, alors  $K = I^N$ .

### 1.3.2 Volume d'une sphère à $N$ dimensions

Une sphère à  $N$  dimension (où *hypersphère*) de rayon  $R$  est l'ensemble de points, désigné par  $(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , dans un espace euclidien à  $N$ -dimensions vérifiant l'équation

$$x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 \leq R^2. \quad (1.66)$$

Le volume infinitésimale dans un espace euclidien à  $N$ -dimensions est

$$dV = dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1.67)$$

Le volume de cette sphère est donné par

$$\begin{aligned} V_N(R) &= \int \dots \int_{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 \leq R^2} dx_1 dx_2 \dots dx_N. \\ &= C_N R^N. \end{aligned} \quad (1.68)$$

où  $C_N$  est un facteur sans dimensions<sup>1</sup>. On passe aux coordonnées sphériques dans un espace euclidien à  $N$ -dimensions. L'élément de volume dans ce cas s'écrit

$$dx_1 dx_2 \dots dx_N = r^{N-1} dr d\Omega_{N-1}. \quad (1.71)$$

où  $d\Omega_{N-1}$  est l'angle solide dans cet espace, et  $r \in [0, +\infty]$ . Le volume  $V_N(R)$  s'écrit donc

$$V_N(R) = \int_0^R r^{N-1} dr \int d\Omega_{N-1} = \frac{R^N}{N} \int d\Omega_{N-1} = C_N R^N. \quad (1.72)$$

Donc,  $C_N = \int d\Omega_{N-1} / N$ . Pour calculer l'intégrale sur l'angle solide, on utilise

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^N dx_i \exp\left(-\sum_{i=1}^N x_i^2\right) &= \int_0^\infty r^{N-1} dr \exp(-r^2) \int d\Omega_{N-1} \\ &= \frac{\Gamma(N/2)}{2} \int d\Omega_{N-1} = \pi^{N/2}. \end{aligned} \quad (1.73)$$

1. Pour montrer l'expression dans la dernière ligne de l'éq. (1.68), on fait le changement de variable suivant

$$x_i = R y_i, \quad dx_i = R dy_i. \quad (1.69)$$

Alors,

$$V_N(R) = R^N \overbrace{\int \dots \int_{y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_N^2 \leq 1} dy_1 dy_2 \dots dy_N}^{C_N}. \quad (1.70)$$

et,

$$\int d\Omega_{N-1} = \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2)} \implies C_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2+1)}. \quad (1.74)$$

Donc, le volume d'une sphère à N-dimensions est

$$V_N(R) = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2+1)} R^N. \quad (1.75)$$

### 1.3.3 Formule de Stirling

Pour  $N \gg 1$ , on peut montrer que

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N. \quad (1.76)$$

On a

$$\begin{aligned} \ln(N!) &= \ln(N(N-1)(N-2)\dots 1) = \ln(N) + \ln(N-1) + \ln(N-2) + \dots + \ln(1) \\ &= \sum_{i=1}^N \ln(i) \approx \int_1^N \ln(x) dx = (x \ln(x) - x) \Big|_1^N \\ &= N \ln(N) - N + 1 \approx N \ln(N) - N. \end{aligned} \quad (1.77)$$

### 1.3.4 Particule libre dans une boîte cubique

Considérons une particule libre de masse  $m$  dans une boîte cubique de côté  $L$ . La fonction d'onde,  $\psi(x, y, z)$  contient toutes les informations sur ce système. Elle vérifie l'équation de Schrödinger suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z). \quad (1.78)$$

Pour résoudre cette équation, on suppose que

$$\psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z) \quad (1.79)$$

Alors

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \psi_y \psi_z \frac{d^2}{dx^2} \psi_x + \psi_x \psi_z \frac{d^2}{dy^2} \psi_y + \psi_x \psi_y \frac{d^2}{dz^2} \psi_z \right) = E \psi_x \psi_y \psi_z. \quad (1.80)$$

On divise par  $\psi_x \psi_y \psi_z$  et on multiplie par  $2m/\hbar^2$ , on trouve

$$\frac{1}{\psi_x} \frac{d^2 \psi_x}{dx^2} + \frac{1}{\psi_y} \frac{d^2 \psi_y}{dy^2} + \frac{1}{\psi_z} \frac{d^2 \psi_z}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} = -K^2. \quad (1.81)$$

On peut montrer facilement que

$$\begin{aligned} \frac{1}{\psi_x} \frac{d^2 \psi_x}{dx^2} &= -k_x^2, & \frac{1}{\psi_y} \frac{d^2 \psi_y}{dy^2} &= -k_y^2, & \frac{1}{\psi_z} \frac{d^2 \psi_z}{dz^2} &= -k_z^2. \\ k^2 &= k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2mE^2}{\hbar^2}. \end{aligned} \quad (1.82)$$

La solution de chaque équations peut s'écrire

$$\psi_x \propto \sin\left(n_x \frac{\pi}{L} x\right), \quad \psi_y \propto \sin\left(n_y \frac{\pi}{L} y\right), \quad \psi_z \propto \sin\left(n_z \frac{\pi}{L} z\right), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \text{etc.} \quad (1.83)$$

A la fin, on montre <sup>2</sup>

$$\psi(x, y, z) \propto \sin\left(n_x \frac{\pi}{L} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{L} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{L} z\right). \quad (1.87)$$

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right). \quad (1.88)$$

## 1.4 Exercices et problèmes

### Exercice 1 : Loi binomiale

(1) Montrer que  $\bar{n} = NP_A$ . (2) Calculer la variance.

### Exercice 2 : Loi de Laplace-Gauss (ou loi normale)

La densité de probabilité de la loi normale est donnée par :

$$g(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}.$$

où  $x, \mu \in \mathbb{R}$  et  $\sigma \in \mathbb{R}^{+*}$ .

Montrer que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} xg(x) dx = \mu, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} (x-\mu)^2 g(x) dx = \sigma^2.$$

### Exercice 3 : Théorème de la limite centrale

Montrer que la loi binomiale devient la loi gaussienne lorsque  $N \gg n \gg 1$ .

### Exercice 4 : Loi de Poisson

(1) Calculer  $\bar{n}$ . (2) Montrer que la loi binomiale devient la loi de Poisson quand  $P_A \ll P_B$  et  $N \gg n \gg 1$ .

### Exercice 5 : Volume d'une sphère à $N$ dimensions

Monter que le volume d'une sphère, de rayon  $R$ , à  $N$  dimensions est donné par :

$$V_N(R) = \frac{\sqrt{\pi^N}}{\Gamma(\frac{N}{2} + 1)} R^N.$$

### Exercice 6 : Application de la loi binomiale

Calculer la probabilité d'obtenir un nombre de face entre 3 et 6 quand on lance 10 fois une pièce bien équilibrée.

---

2. Pour trouver la solution finale, on utilise les conditions aux limites :

$$\psi_x(x > L) = 0, \quad \psi_x(0 \leq x \leq L) \neq 0, \quad \implies k_x L = n_x \pi. \quad (1.84)$$

$$\psi_y(y > L) = 0, \quad \psi_y(0 \leq y \leq L) \neq 0, \quad \implies k_y L = n_y \pi. \quad (1.85)$$

$$\psi_z(z > L) = 0, \quad \psi_z(0 \leq z \leq L) \neq 0, \quad \implies k_z L = n_z \pi. \quad (1.86)$$

**Exercice 7 : Distribution de Maxwell-Boltzmann**

La distribution de Maxwell-Boltzmann est donnée par :

$$f(\vec{v}) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^3} e^{-\frac{mv^2}{2k_b T}}$$

où  $m$  est la masse de la particule considérée,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ .

(1) Montrer que  $f$  est normalisée.

(2) Calculer les valeurs moyenne :  $\langle v_x \rangle$ ,  $\langle v_y \rangle$ ,  $\langle v_z \rangle$ ,  $\langle v_x^2 \rangle$ ,  $\langle v_y^2 \rangle$ ,  $\langle v_z^2 \rangle$ ,  $\langle E_c \rangle$  et  $\langle v_x v_y \rangle$  ( $E_c$  est l'énergie cinétique).

**Exercice 8 :**

Combien de manière différentes peut-on disposer  $n$  objets discernables dans  $N$  boîtes différentes, sachant qu'on peut mettre qu'un seul objet par boîte ?

**Exercice 9 :**

Combien de manière différentes peut-on disposer  $n$  objets discernables dans  $N$  boîtes différentes sachant que la boîte 1 contient  $n_1$  objets, la boîte 2 contient  $n_2$ , ..., et la boîte  $r$  contient  $n_r$  ?

**Exercice 10 :**

Combien de manières différentes de tirer  $m$  objets parmi  $N$  objets discernables si :

l'ordre de tirages est important ?

l'ordre de tirages n'a pas d'importance ?

## 2. Ensemble Micro-canonique

Les systèmes isolés sont des systèmes qui ne peuvent échanger ni chaleur ni travail ni matières (particules) avec le milieu extérieur, voir Fig. (2.1). Ces systèmes forment un ensemble qu'on appelle l'*ensemble micro-canonique*. Dans ce chapitre, on va développer un formalisme qui nous permet de calculer les propriétés thermodynamiques d'un système macroscopique isolé à partir des hamiltoniens de ses composants microscopiques (atomes, molécules, ... etc), et retrouver les résultats de la thermodynamique, comme l'entropie, l'énergie interne, ... etc.

### 2.1 Espace des phases

#### 2.1.1 Définition de l'espace des phases

Pour déterminer, de façon unique, l'évolution d'un système classique constitué de  $N$  particules, il suffit de connaître la position  $\vec{q}_i(t)$  et la vitesse  $\vec{v}_i(t)$  (ou plus généralement, l'impulsion  $\vec{p}_i(t)$ ) de chaque particule à l'instant  $t$ . Les vecteurs position et impulsion de la particule  $i$  à trois dimensions sont donnés par

$$\vec{q}_i(t) = \begin{pmatrix} x_i(t) \\ y_i(t) \\ z_i(t) \end{pmatrix}, \quad \vec{p}_i(t) = \begin{pmatrix} p_{x_i}(t) \\ p_{y_i}(t) \\ p_{z_i}(t) \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

On peut interpréter l'ensemble  $(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$  comme un point dans un espace à  $6N$  dimensions que l'on appelle *espace des phases*. Une *trajectoire* dans cet espace est définie par la courbe  $(\vec{q}_i(t), \vec{p}_i(t))$  qui décrit l'évolution temporelle du système. Les quantités  $\vec{q}_i(t)$  et  $\vec{p}_i(t)$  sont déterminés à l'aide des équations d'Hamilton-Jacobi :

$$\dot{\vec{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}, \quad \dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i}. \quad (2.2)$$

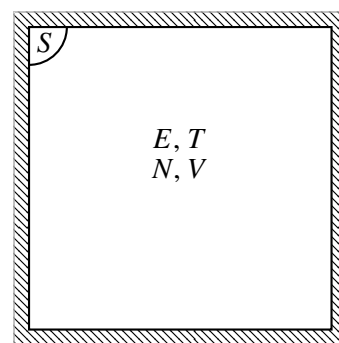


FIGURE 2.1 – Système de l'ensemble micro-canonique : le système  $S$  est un système isolé, donc, il ne peut échanger ni énergie ni particules avec l'extérieur donc  $E = \text{cste}$ ,  $N = \text{cste}$ .

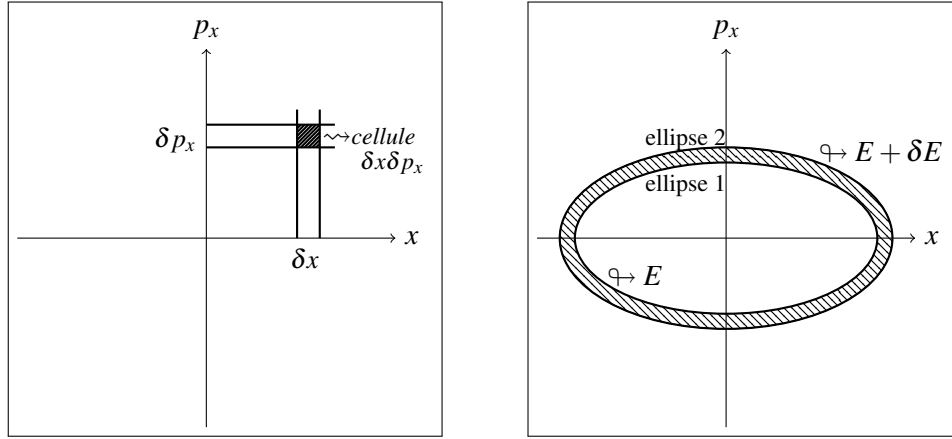


FIGURE 2.2 – Espace des phases à deux dimensions (à gauche), et espace des phases de l'oscillateur harmonique à une dimension (à droite).

avec

$$\frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} = \vec{\nabla}_{\vec{q}_i} = \frac{\partial}{\partial q_x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial q_y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial q_z} \vec{e}_z. \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} = \vec{\nabla}_{\vec{p}_i}. \quad (2.4)$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système (correspond à l'énergie totale du système  $H = E_c + E_p$ ). Pour les systèmes isolés,  $H$  ne dépend pas explicitement du temps, on écrit donc

$$E = H(q_i(t), p_i(t)). \quad (2.5)$$

L'espace des phases peut être subdiviser en éléments de volume  $d^{3N} q d^{3N} p$ . On appelle chaque élément de cet espace *Cellule de l'espace des phases*. Si  $N = 1$  (espace des phases d'une seule particule), la taille d'une cellule est  $d^3 q d^3 p = (dx dy dz) \times (dp_x dp_y dp_z)$ . La Fig. (2.2) (à gauche) représente un espace des phases à deux dimensions et une cellule dans cet espace (particule se déplace sur l'axe  $x$  par exemple).

### 2.1.2 Espace des phases de l'oscillateur harmonique

Considérons un oscillateur harmonique classique à une dimension. L'hamiltonien de ce système est donné par :

$$H(x, p_x) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{k}{2} x^2 = E = \text{cste}. \quad (2.6)$$

où  $m$  est la masse de la particule et  $k$  est la constante de raideur de l'oscillateur.

L'énergie totale du système est conservée car l'hamiltonien  $H$  ne dépend pas explicitement du temps. D'après l'eq. (2.6), l'espace des phases est une ellipse dont la taille dépend de l'énergie. Les deux demi-axes de cet ellipse sont donnés par <sup>1</sup>

$$a = \sqrt{2mE}, \quad b = \sqrt{2E/k}. \quad (2.7)$$

1. L'équation d'une ellipse dans le plan  $(x, y)$  est donnée par :  $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$ , où  $a$  et  $b$  sont les demi-axes de l'ellipse.



La surface  $\sigma$  de cette ellipse est donnée par :

$$\sigma = \pi ab = 2E\pi\sqrt{\frac{m}{k}}. \quad (2.8)$$

L'énergie d'un système est toujours définie avec une incertitude  $\delta E$ . Si l'énergie du système est comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$ , les trajectoire dans l'espace des phases seront toutes comprise entre les deux ellipse 1 et 2, voir Fig. (2.2) (à droite).

### 2.1.3 Volume et aire de l'espace des phases

Dans le cas général, on définit le volume total  $\omega$  de l'espace des phases à  $6N$  dimensions et la surface  $\sigma$  comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$ , d'un système isolé d'hamiltonien  $H$ , par

$$\omega(E) = \int_{H(q_i, p_i) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p = \int_{H(q_i, p_i) \leq E} d\omega. \quad (2.9)$$

$$\sigma(E) = \int_{E=H(q, p)} d\sigma. \quad (2.10)$$

où  $d\omega$  et  $d\sigma$  sont les éléments de volume et de surface, respectivement.

Si l'énergie du système est comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$ , alors le volume de l'espace des phase dans ce cas est donnée par :

$$\Delta\omega = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p = \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E} d\omega. \quad (2.11)$$

Si  $\Delta E \rightarrow 0$  (très petite), alors on peut écrire

$$\Delta\omega = \omega(E + \Delta E) - \omega(E) \approx \left. \frac{\partial \omega}{\partial E} \right|_{V, N} \Delta E. \quad (2.12)$$

D'après le théorème de *Cavalieri*<sup>2</sup>, le volume entre deux surface, séparées par  $\Delta E$ , d'aire  $\sigma(E)$  est donné par

$$\Delta\omega = \sigma(E)\Delta E. \quad (2.13)$$

Donc,

$$\sigma(E) = \frac{\partial \omega(E)}{\partial E}. \quad (2.14)$$

Cette relation est très utile car elle sert à calculer le nombre d'état microscopiques classiques.

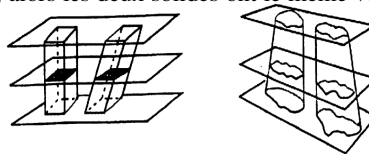
## 2.2 Nombre d'états microscopiques

Un état microscopique (ou micro-état) est une configuration statistique d'un système au niveaux microscopique. On distingue deux type d'états microscopiques : classiques et quantiques.

### 2.2.1 États microscopiques quantiques

En mécanique quantique, l'état microscopique d'un système est identifié par un ensemble complet de nombres quantiques qui permet de déterminer de façon unique la configuration du système à l'échelle microscopique. Pour clarifier cette définition, on va traiter deux exemples : l'atome d'hydrogène et le gaz parfait quantique.

2. **Énoncé du Théorème de Cavalieri** : Si les figures planes, déterminées par les intersections de deux solides avec tout plan parallèle à un plan fixe donné, ont la même aire, alors les deux solides ont le même volume, voir la figure suivante :



**Exemple 1. atome d'Hydrogène**

Dans le cadre de la théorie de Bohr, les niveaux d'énergie de l'électron sont quantifiés. L'énergie de chaque niveau est donnée par :

$$\varepsilon_n = -\frac{13.6}{n^2}. \quad (2.15)$$

où  $n$  est le nombre quantique principal (pour les états excités  $n > 1$ ). Pour un état d'énergie donnée, on a plusieurs configurations possibles, chacune est définie par les nombres quantiques suivants :

- ▷ Le nombre quantique secondaire  $l : 0 \leq l \leq n - 1$ .
- ▷ Le nombre quantique magnétique  $m : -l \leq m \leq +l$ .
- ▷ Le nombre quantique de spin  $s : s = 1/2$ .
- ▷ La projection de  $s$  sur l'axe ( $oz$ )  $s_z : -1/2 \leq s_z \leq +1/2$ .

Donc, pour l'atome d'hydrogène, un état microscopique quantique est déterminé par les cinq nombres quantiques  $(n, l, m, s, s_z)$ . Ces derniers permettent de décrire complètement le système au niveau microscopique. Par exemple :

$$\text{Si } n = 1 \begin{cases} l = 0, & m = 0, & s = 1/2, & s_z = +1/2. \\ l = 0, & m = 0, & s = 1/2, & s_z = -1/2. \end{cases} \implies \Omega = 2 \text{ micro-états.} \quad (2.16)$$

Donc, si  $n = 1$ , on a deux états microscopiques quantiques différents.

$$\text{Si } n = 2 \begin{cases} l = 0, & m = 0, & s = 1/2, & s_z = +1/2. \\ l = 0, & m = 0, & s = 1/2, & s_z = -1/2. \\ l = 1, & m = -1, & s = 1/2, & s_z = +1/2. \\ l = 1, & m = -1, & s = 1/2, & s_z = -1/2. \\ l = 1, & m = 0, & s = 1/2, & s_z = +1/2. \\ l = 1, & m = 0, & s = 1/2, & s_z = -1/2. \\ l = 1, & m = +1, & s = 1/2, & s_z = +1/2. \\ l = 1, & m = +1, & s = 1/2, & s_z = -1/2. \end{cases} \implies \Omega = 8 \text{ micro-états.} \quad (2.17)$$

Donc, si  $n = 2$ , on a huit états microscopiques quantiques différents.

**Exemple 2. Gaz parfait quantique**

L'énergie d'une particule libre dans une boîte cubique de côté  $L$  est donné par

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \text{etc.} \quad (2.18)$$

voir la paragraphe (1.3.4) dans le chapitre précédent.

D'après l'éq. (2.18), un état microscopique quantique d'un système composé d'une seule particule libre est défini par les trois nombres quantiques  $(n_x, n_y, n_z)$ . En général, les états microscopiques quantiques d'un système composé de  $N$  particules libres sont déterminés par  $3N$  nombres quantiques  $(n_x^{(1)}, n_y^{(1)}, n_z^{(1)}, \dots, n_x^{(N)}, n_y^{(N)}, n_z^{(N)})$ . Par exemple :

Si le système est composé d'une seule particule libre, alors

$$\text{Pour } E_{n_x, n_y, n_z}^* = 1 \left\{ (n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1). \text{ On a } \Omega = 1 \text{ micro-états.} \right. \quad (2.19)$$

$$\text{Pour } E_{n_x, n_y, n_z}^* = 6 \left\{ \begin{array}{l} (n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1). \\ (n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1). \\ (n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2). \end{array} \right. \text{ On a } \Omega = 3 \text{ micro-états.} \quad (2.20)$$

$$\text{Pour } E_{n_x, n_y, n_z}^* = 14 \left\{ \begin{array}{l} (n_x = 3, n_y = 2, n_z = 1). \\ (n_x = 3, n_y = 1, n_z = 2). \\ (n_x = 2, n_y = 3, n_z = 1). \\ (n_x = 2, n_y = 1, n_z = 3). \\ (n_x = 1, n_y = 3, n_z = 2). \\ (n_x = 1, n_y = 2, n_z = 3). \end{array} \right. \text{ On a } \Omega = 6 \text{ micro-états.} \quad (2.21)$$

$$\text{où } E_{n_x, n_y, n_z}^* = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

Pour un système composé de deux particules libres, voir le tableau suivant :

Énergie d'une particule	Nombre d'états	Énergie de deux particules	Nombre d'états
$3 E_0$	1	$6 E_0$	1
$6 E_0$	3	$9 E_0$	6
$9 E_0$	3	$12 E_0$	15
$11 E_0$	3	$14 E_0$	6
$12 E_0$	1	$15 E_0$	20
$14 E_0$	6	$17 E_0$	30
$17 E_0$	3	$18 E_0$	15
$18 E_0$	3	$20 E_0$	60
$19 E_0$	3	$21 E_0$	12
$21 E_0$	6	$22 E_0$	15
$22 E_0$	3	$23 E_0$	60
$24 E_0$	3	$24 E_0$	31
$26 E_0$	6	$25 E_0$	60
$27 E_0$	4		
$29 E_0$	6		
$30 E_0$	6		

### 2.2.2 États microscopiques classiques

Pour un système composé de  $N$  particule libre, le nombre d'états microscopiques quantiques,  $\Omega$ , accessibles au système lorsque son énergie est comprise entre

$$E \leq \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^N \left[ (n_x^{(i)})^2 + (n_y^{(i)})^2 + (n_z^{(i)})^2 \right] \leq E + \Delta E. \quad (2.22)$$

peut être très grand (augmente avec le nombre de particules) mais il reste fini, voir la section précédente. Par contre, en mécanique classique, le nombre d'états microscopiques classiques accessibles au même système lorsque

$$0 \leq x_i \leq L, \quad 0 \leq y_i \leq L, \quad 0 \leq z_i \leq L. \quad (2.23)$$

et

$$E \leq \frac{(p_x^{(i)})^2 + (p_y^{(i)})^2 + (p_z^{(i)})^2}{2m} \leq E + \Delta E. \quad (2.24)$$

est infini car l'énergie est continue. Donc, on ne peut pas parler d'un nombre d'états microscopiques fini si on garde cette définition de l'état microscopique classique. Pour résoudre ce problème, on subdivise l'espace des phases en cellules et on redéfinit l'état microscopique classique comme l'ensemble des configurations possibles qu'elles sont dans une cellule de l'espace des phases.

Considérons, par exemple, le cas d'une particule libre qui se déplace sur l'axe  $x$ . Alors, son espace des phases est de 2-dimensions, et la taille d'une cellule dans cet espace est donné par :

$$\Delta x \Delta p_x = \sigma_0. \quad (2.25)$$

On peut toujours fixer la taille d'une cellule  $\sigma_0$  pour qu'elle ne peut contenir qu'un seul état

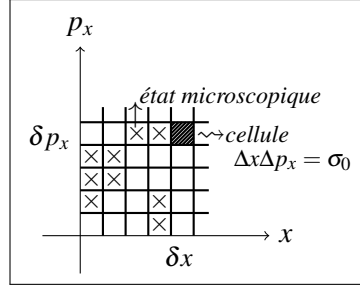


FIGURE 2.3 – Cellules et états microscopiques classiques dans un espace des phases à deux dimensions

microscopique, voir Fig. (2.3). Alors, le nombre d'états microscopiques accessibles au système si son énergie est comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$  est égal à l'aire de la surface totale divisé par  $\sigma_0$ ,

$$\Omega = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma}{\Delta x \Delta p_x}. \quad (2.26)$$

où  $\sigma$  est la surface totale de l'espace des phases.

Pour un système constitué de  $N$  particule libre à trois dimensions, la formule générale de  $\Omega$  est donnée par

$$\Omega = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma}{(\Delta q \Delta p)^{3N}}. \quad (2.27)$$

En général, pour un état macroscopique donnée  $(E, V, N)$ , il existe un grand nombre  $\Omega(E, V, N)$  d'états microscopiques associés à cette configuration, avec

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0}, \quad (2.28)$$

et

$$\sigma(E, V, N) = \int_{E=H(q_i, p_i)} d\sigma. \quad (2.29)$$

D'après ce qu'on a vu dans le paragraphe (2.1.3), le nombre d'états microscopique classiques accessibles au système est lié au volume de son espace des phases par la formule suivante :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega(E, V, N)}{\partial E}. \quad (2.30)$$

Donc, pour calculer le nombre d'états microscopiques d'un système classique, il faut calculer le volume de son espace des phases  $\omega$  défini par son hamiltonien, le driver par rapport à son énergie  $E$  et le diviser par la taille d'une cellule  $\sigma_0$ .

**Exemple : Gaz parfait**

L'hamiltonien d'un gaz parfait, constitué de  $N$  particule libre de masse  $m$ , est donné par

$$H(q, p) = \sum_{v=1}^N \frac{|\vec{p}_v|^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}. \quad (2.31)$$

le volume de l'espace des phases est donné par

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(q, p) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p = V^N \int_{H(q, p) \leq E} d^{3N} p. \quad (2.32)$$

où  $V = \int d^3 q = dx dy dz$  est le volume occupé par le gaz (ou le volume occupé par une particule dans l'espace).

La condition  $H \leq E$  peut s'écrire sous la forme

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq (\sqrt{2mE})^2. \quad (2.33)$$

c'est une équation d'une sphère à  $3N$ -dimensions, de rayon  $\sqrt{2mE}$ . Donc, l'intégrale  $\int_{H \leq E} d^{3N} p$  est juste le volume de cette sphère. Dans le chapitre précédent, on a calculé le volume d'une hyper-sphère à  $N$  dimensions, voir l'éq. (1.74). On utilise cette formule, on montre que,

$$\omega(E, V, N) = \frac{V^N \pi^{3N/2}}{(3N/2) \Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \quad (2.34)$$

Donc, le nombre d'état microscopique classique est donné par

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E} = \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1}. \quad (2.35)$$

où  $\sigma = h^{3N}$ , et  $h$  est une constante qu'on va la définir dans les sections suivantes.

## 2.3 Postulats de la physique statistique

Il existe deux postulats en physique statistique, les voici ci-dessous :

### 2.3.1 Postulat 1 : Équiprobabilité des états microscopiques

*Tous les états microscopiques accessibles à un système macroscopique isolé en équilibre sont équiprobables.*

Donc, la probabilité pour que ce système soit dans un état microscopique donné est

$$p(E) = \frac{1}{\Omega(E)}. \quad (2.36)$$

où  $\Omega$  est le nombre totale d'états microscopiques.

**Exemple :** Considérons un système isolé composé de deux sous systèmes, chacun contient deux particules libres. On suppose que l'énergie totale est  $E = 30E_0$ . Le nombre totale d'états microscopiques, dans ce cas, est  $\Omega = 1056$ , où un état microscopique du système totale est défini par l'ensemble des nombres quantiques suivants :

$$(n_x^{(1)}, n_y^{(1)}, n_z^{(1)}; n_x^{(2)}, n_y^{(2)}, n_z^{(2)}; n_x^{(3)}, n_y^{(3)}, n_z^{(3)}; n_x^{(4)}, n_y^{(4)}, n_z^{(4)}). \quad (2.37)$$

La probabilité pour que le système soit dans un état microscopique donné, (l'état  $(2, 2, 2; 2, 2, 2; 1, 1, 1; 1, 1, 1)$ , par exemple), est  $1/1056$ , voir l'exercice 2.

### 2.3.2 Postulat 2 : Principe ergodique

*La moyenne d'un paramètre quelconque calculée d'une manière statistique est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de systèmes identiques.*

Si  $\Omega$  est le nombre d'états microscopiques accessibles au système pour une énergie comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$ . D'après le premier postulat, le temps passé dans chaque micro-état est le même ( $\Delta t = t/\Omega$ ). Alors, la probabilité est donnée par

$$p = \frac{\Delta t}{t} = \frac{t/\Omega}{t} = \frac{1}{\Omega}. \quad (2.38)$$

Si on considère un ensemble de  $N$  système identiques (copies de notre système), où  $N$  est très grand. On note par  $n_i$  le nombre de copies dans l'état  $i$ . Donc, la probabilité de trouver le système dans un état donné est

$$p = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{\Omega}. \quad (2.39)$$

Donc, dans les deux visions la probabilité est la même.

**Exemple 1 :** Considérons un gaz parfait constitué de  $N$  particule (où  $N \gg 1$ ). D'après, l'hypothèse ergodique, on peut calculer la vitesse moyenne de chaque particule par deux méthodes :

- (1) On somme les vitesses de toutes les particules à un instant donné, et on divise par  $N$  pour obtenir la valeur moyenne de la vitesse.
- (2) On mesure ! la vitesse d'une seule particule à différents instants, on somme et on divise par le nombre de mesures pour obtenir la vitesse moyenne pour une seule particule.

D'après le principe ergodique, les vitesses moyennes dans les deux cas sont égales.

**Exemple 2 :** La probabilité d'observer une face d'un dé non-truqué est égale à  $1/6$ . D'après le principe ergodique :

- (1) Si on lance le dé pendant  $10^4$  s toutes les  $10$  s (donc  $10^3$  expérience). Alors, la probabilité de trouver une face parmi les six est

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{6}. \quad (2.40)$$

où  $n_i$  est le nombre d'essais qui donne une face  $i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ).

- (2) On peut réaliser la même mesure si on lance  $N$  dé identique (un ensemble). La probabilité d'observer  $n_i$  fois la face  $i$  est

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{6}. \quad (2.41)$$

## 2.4 Définition statistique de l'entropie

### 2.4.1 Formule de Boltzmann

Considérons un système isolé constitué de deux sous-systèmes  $A$  et  $B$ . On note le nombre d'états microscopiques de chaque sous système par  $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$  et  $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$ , respectivement. Les deux systèmes peuvent échanger de la chaleur (les énergies peuvent varier), les particules ou bien leurs volumes peuvent varier. On suppose que ces deux systèmes sont statistiquement indépendants, alors le nombre total d'états microscopiques est donné par

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \times \Omega_2(E_2, V_2, N_2). \quad (2.42)$$

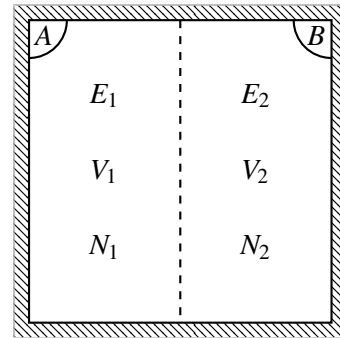


FIGURE 2.4 – Système isolé composé de deux sous-systèmes  $A$  et  $B$  :  $E = E_1 + E_2$ ,  $N = N_1 + N_2$  et  $V = V_1 + V_2$ .

L'état d'équilibre correspond au nombre d'états microscopiques le plus élevé, c'est à dire

$$\Omega = \Omega_{\max} = \text{cste}, \quad \text{et} \quad d\Omega = 0. \quad (2.43)$$

Donc,

$$d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2 = 0. \quad (2.44)$$

On divise par  $\Omega$ , on trouve alors

$$d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2 = 0. \quad (2.45)$$

Donc, les conditions d'équilibre peuvent s'écrire comme suit :

$$\begin{cases} \ln \Omega &= \ln \Omega_{\max} \\ d \ln \Omega &= 0. \end{cases} \quad (2.46)$$

Regardons maintenant le système du point de vu macroscopique. D'après le deuxième principe de la thermodynamique, l'entropie d'un système isolé composé de deux sous systèmes est la somme des entropies de ces deux derniers,

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2). \quad (2.47)$$

$$dS = dS_1 + dS_2. \quad (2.48)$$

D'autre part, à l'équilibre thermodynamique l'entropie d'un système isolé est maximale, ç.à.d

$$\begin{cases} S &= S_{\max} \\ dS &= dS_1 + dS_2 = 0. \end{cases} \quad (2.49)$$

Si on compare les deux points de vue *macroscopique* et *microscopique* (les équations (2.46) et (2.49), respectivement), on déduit que l'entropie doit être proportionnelle au logarithme du nombre d'états microscopiques, alors

$$S(E, V, N) = k_b \ln \Omega(E, V, N). \quad (2.50)$$

où  $k_b$  est une constante de proportionnalité de même dimension que l'entropie, que l'on appelle la *constante de Boltzmann*. Cette équation, est très importante en physique statistique (formule de Boltzmann) car elle permet de calculer les propriétés thermodynamiques (température, pression, ... etc) d'un système à partir de son hamiltonien en utilisant les relations suivantes :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N}, \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, N}. \quad (2.51)$$

#### 2.4.2 Calcul de l'entropie statistique d'un gaz parfait

On a montré, dans l'exemple qu'on a donné dans la section (2.2.2), que le nombre d'états microscopiques classiques est donné par

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E} = \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1}. \quad (2.52)$$

Prenons le logarithme de cette formule et le multiplions par la constante de Boltzman, on montre que l'entropie d'un gaz parfait s'écrit sous la forme

$$S(E, V, N) = Nk_b \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (2.53)$$

où on a utilisé la formule de Stirling (pour  $N \gg 1$ ) :

$$\ln \Gamma(N) = \ln(N-1)! = (N-1) \ln(N-1) - (N-1) \approx N \ln(N) - N. \quad (2.54)$$

Alors, on peut calculer facilement la température, la pression, le potentiel chimique et déduire l'équation d'état du gaz parfait grâce à la formule (2.53),

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{Nk_b}{E}, \quad \Rightarrow \quad E = \frac{3}{2} Nk_b T. \quad (2.55)$$

C'est exactement la formule de l'énergie interne qu'on trouve en thermodynamique.

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{Nk_b}{V}, \quad \Rightarrow \quad pV = Nk_b T. \quad (2.56)$$

Donc, on retrouve l'équation d'état du gaz parfait.

$$-\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,N} = k_b \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right]. \quad (2.57)$$

#### Remarques :

- ▷ D'après la relation d'incertitude d'Heisenberg (en mécanique quantique), la taille d'une cellule est limité par  $\Delta p_x \Delta x \geq h$ , où  $h$  est la constante de Planck. Donc, on fixe la taille d'une cellule dans l'espace des phases à  $6N$  dimensions par  $\sigma = h^{3N}$ . Ce choix est justifier par la mécanique quantique (on ne peut pas avoir des cellules plus petites que  $h^{3N}$ ). En plus, avec ce choix, on retrouve les résultats empiriques de la thermodynamique comme on va montrer dans la suite.
- ▷ L'entropie  $S$  donnée par la formule (2.53) n'est pas correcte. D'abord, elle ne correspond pas à la formule qu'on trouve en thermodynamique. En plus, elle n'est pas, purement, extensive car l'argument du logarithme contient une grandeur intensive  $E/N$  et une grandeur extensive  $V$ . Pour que cette formule représente une grandeur extensive, il faut qu'elle ne contient que des grandeurs intensives.
- ▷ A l'aide de cette formule de l'entropie, on trouve les bonnes formules de l'énergie interne et la pression mais elle conduit à une contradiction avec le deuxième principe de la thermodynamique. On appelle cette contradiction le *Paradoxe de Gibbs*, qu'on va étudier en détail dans la section suivante.

On va montrer dans la section suivante que la contradiction vient du fait qu'on a considéré les particules du gaz parfait comme des particules discernables. Mais, en réalité, ce sont des particules indiscernables.

### 2.4.3 Paradoxe de Gibbs

On considère un système isolé constitué de deux sous systèmes séparés par une cloison. Les deux sous systèmes contiennent deux gaz différents  $A$  et  $B$ . On suppose que la température  $T$  et la pression  $p$  sont les mêmes, mais le nombres de particules et le volume sont différents ( $V_A \neq V_B$  et  $N_A \neq N_B$ ), voir Fig. (2.5). Si on retire le mur de séparation, le mélange va avoir un état d'équilibre dont la pression, la température et l'énergie<sup>3</sup> restent inchangés, mais l'entropie augmente (*entropie de mélange*). Regardons, maintenant, l'entropie avant et après le retrait de cloison :

3. L'énergie reste inchangé car elle dépend de la température et le nombre de particules total,

$$E_1 + E_2 = \frac{3}{2} N_A k_b T + \frac{3}{2} N_B k_b T = \frac{3}{2} (N_A + N_B) k_b T = \frac{3}{2} N k_b T = E \quad (2.58)$$

où  $E$  et  $N$  sont l'énergie et le nombre de particules du mélange.



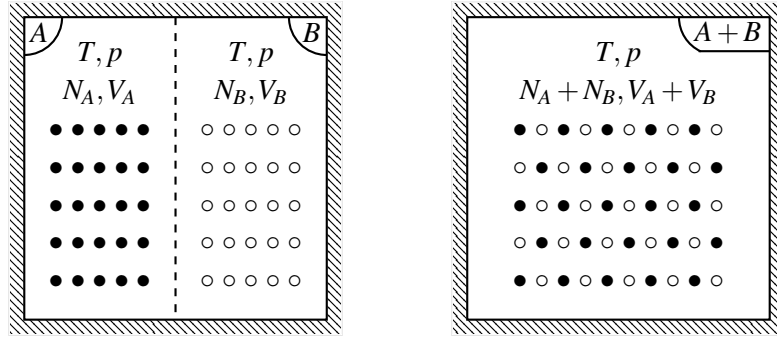


FIGURE 2.5 – Système isolé composé de deux sous-systèmes A et B.

▷ Avant le retrait du mur de séparation :

$$S_{\text{total}}^{(1)} = S_A^{(1)}(T, V_A, N_A) + S_B^{(1)}(T, V_B, N_B). \quad (2.59)$$

▷ Après le retrait du mur de séparation :

$$S_{\text{total}}^{(2)} = S_A^{(2)}(T, V_A + V_B, N_A) + S_B^{(2)}(T, V_A + V_B, N_B). \quad (2.60)$$

La différence d'entropie  $\Delta S$  est

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\text{total}}^{(2)} - S_{\text{total}}^{(1)} \\ &= N_A k_b \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B k_b \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right). \end{aligned} \quad (2.61)$$

Alors  $\Delta S > 0$  comme prévu car le processus est *irréversible*<sup>4</sup>.

Considérons, maintenant, le cas où les deux gaz sont identiques. Alors, l'entropie avant et après le retrait du mur de séparation s'écrit

▷ Avant le retrait du mur de séparation :

$$S_{\text{total}}^{(1)} = S_A^{(1)}(T, V_A, N_A) + S_B^{(1)}(T, V_B, N_B). \quad (2.62)$$

▷ Après le retrait du mur de séparation :

$$S_{\text{total}}^{(2)} = S_{A+B}^{(2)}(T, V_A + V_B, N_A + N_B). \quad (2.63)$$

La différence d'entropie  $\Delta S$  s'écrit

$$\Delta S = N_A k_b \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) + N_B k_b \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_B} \right) > 0. \quad (2.64)$$

Même dans ce cas, la différence d'entropie est positive ce qui ne peut pas être correct car le processus dans ce cas est réversible (on peut toujours revenir à l'état initial si on remet la cloison de séparation). D'après le deuxième principe de la thermodynamique, la différence d'entropie pour les processus réversibles est nulle  $\Delta S = 0$ . Cette contradiction s'appelle le *Paradoxe de Gibbs*<sup>5</sup>. La question qui se pose d'où vient cette contradiction ?

4. Ce processus est irréversible car si on remet la cloison de séparation comme au début, chaque sous système va contenir un mélange des deux gaz A et B. Donc, on ne peut jamais revenir à l'état initial.

5. **Josiah Willard Gibbs** est un physico-chimiste américain né à New Haven, 11 février 1839 et mort à New Haven, 28 avril 1903).

▷ *Comment résoudre ce problème ?*

Dans la vision classique (mécanique classique), les particules sont discernables (dénombrable)<sup>6</sup>. Si on numérote les particules du gaz A de 1 à  $N_A$  (ç.à.d.  $1, 2, \dots, N_A$ ), et les particules du gaz B de  $N_A + 1$  à  $N_A + N_B$  (ç.à.d.  $N_A + 1, N_A + 2, \dots, N_A + N_B$ ), et on retire le mur de séparation, il y aura un processus irréversible car les particules vont se mélanger et on ne peut pas revenir à l'état initial si on prend en considération la numérotation des particules.

En réalité, les particules d'un gaz parfait sont indiscernables (non-dénombrables) comme en mécanique quantique. Donc, le nombre d'états microscopiques dans ce cas est donné par le nombre d'états microscopiques du cas classique (calculé avant) divisé par  $N!$  (le facteur de Gibbs),

$$\Omega \rightarrow \frac{\Omega}{N!}. \quad (2.65)$$

et l'entropie du gaz parfait, calculé dans la section précédente, devient

$$S(E, V, N) = Nk \left\{ \frac{5}{2} + \ln \ln \left[ \frac{V}{Nh^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (2.66)$$

L'argument du logarithme de cette formule ne contient que des quantités intensives, d'où, l'entropie  $S$  est une grandeur extensive.

Si on calcule la différence d'entropie (en utilisant la nouvelle formule) pour les deux gaz identiques et leurs mélange, on peut montrer que

$$\Delta S = 0. \quad (2.67)$$

ce qui implique que la nouvelle formule de l'entropie est en accord avec le deuxième principe de la thermodynamique.

Dans la Fig. (2.6), on résume le formalisme de l'ensemble micro-canonique :

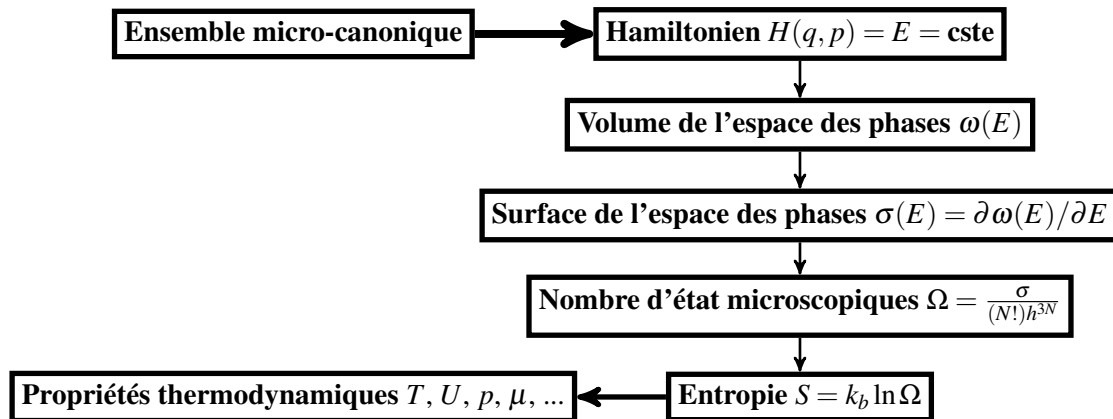


FIGURE 2.6 – **Résumé de l'ensemble micro-canonique** : on divise par  $N!$  juste si les particules sont indiscernables comme dans le cas du gaz parfait.

#### 2.4.4 Décompte pseudo quantique des états microscopiques

On considère un gaz parfait quantique constitué de  $N$  particule libre (à trois dimensions). L'énergie de chaque particule dépend de trois nombres quantiques

6. **Particules discernables** : au niveau macroscopique, tous les objets sont discernables, ç.à.d. on peut les marquer pour pouvoir les distinguer (boules de billard de couleurs différents). **Particules indiscernables** : au niveau microscopique.

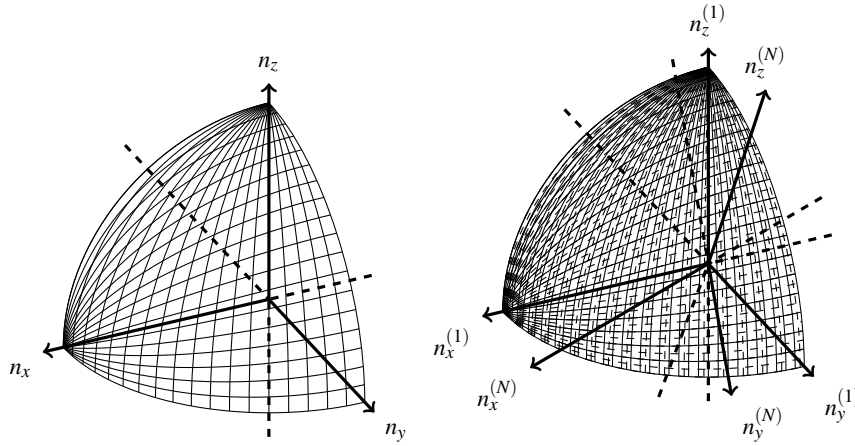


FIGURE 2.7 – Espace des nombres quantique d'une et plusieurs particules libres.

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad \text{avec} \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (2.68)$$

Chaque état microscopique d'un système composé d'une seule particule est représenté par un point dans un espace à trois dimensions  $(n_x, n_y, n_z)$ . L'énergie sans dimensions  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = (\sqrt{8mEL}/h)^2$  représente un huitième d'une sphère de centre  $(0, 0, 0)$  et de rayon  $\sqrt{8mEL}/h$  dans la partie positive dans l'espace  $(n_x, n_y, n_z)$ , voir Fig. (2.7) (à gauche). Pour  $N$  particules, l'énergie totale est donnée par

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^N \left[ \left( n_x^{(i)} \right)^2 + \left( n_y^{(i)} \right)^2 + \left( n_z^{(i)} \right)^2 \right] = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{j=1}^{3N} n_j^2. \quad (2.69)$$

A haute température et si  $N$  est très grand, on peut considérer, approximativement, les nombres quantiques  $n_j$  comme des variables continues. Alors, le volume de l'espace des nombres quantiques défini par l'éq. (2.69) est donné par

$$\omega(E, V, N) = \int \dots \int_{n_1^2 + \dots + n_{3N}^2 \leq (\sqrt{8mEL}/h)^2} dn_1 \dots dn_{3N} \quad (2.70)$$

Les conditions

$$n_1^2 + \dots + n_{3N}^2 \leq (\sqrt{8mEL}/h)^2, \quad n_i \in [0, +\infty[. \quad (2.71)$$

représentent le  $(1/2)^{3N}$  d'une hyper-sphère dans un espace à  $3N$  dimensions. Alors, le volume de  $\omega$  est

$$\omega(E, V, N) = \left( \frac{V}{h} \right)^N \frac{(2m\pi E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}. \quad (2.72)$$

La taille d'une cellule dans cet espace est égale à 1. Donc, Si on dérive par rapport à l'énergie  $E$ , on retrouve le même nombre d'état microscopiques d'un gaz parfait classique, la même entropie  $S$  et les mêmes propriétés thermodynamiques.

Les particules sont indiscernables, ç.à.d, on ne peut pas distinguer l'une de l'autre sans modifier les structures (deux atomes d'Hydrogène par exemple). **Bosons** : si le spin des particules "s" est entier  $(0, 1, \dots)$ , ça implique que la fonction d'onde est symétrique et ils suivent la statistique de Bose-Einstein. **Fermions** : si le spin des particules est demi-entier  $(1/2, 3/2, \dots)$ , la fonction d'onde est anti-symétrique et ils suivent la statistique de Fermi-Dirac.

## 2.5 Densité de probabilité micro-canonique

### 2.5.1 Définition de la densité de probabilité micro-canonique

Si le système est non-isolé, on peut avoir des états microscopiques plus probables que d'autres (les états ne sont pas équiprobables). Donc, on ne peut pas les compter de la même manière, ils doivent être multipliés par une certaine fonction de pondération  $\rho(q_i, p_i)$ . Cette dernière peut être interprétée comme la densité de probabilité pour que le système soit sur le point  $(q_i, p_i)$  dans l'espace des phases. On note que la densité dans l'espace des phases  $\rho(q_i, p_i)$  doit être normalisée

$$\frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leq E} d^{3N}q d^{3N}p \rho(q_i, p_i) = 1. \quad (2.73)$$

Si le système appartient à l'ensemble micro-canonique (ç.à.d un système isolé), on définit la densité de probabilité micro-canonique  $\rho^{(mc)}$  par

$$\rho^{(mc)} = \begin{cases} 1/\Omega, & E \leq H(q_i, p_i) \leq E + \Delta E. \\ 0, & \text{ailleurs.} \end{cases} \quad (2.74)$$

on peut montrer facilement qu'elle est normalisée.

### 2.5.2 Valeur moyenne dans l'ensemble canonique

On définit la valeur moyenne d'une grandeur physique  $f(q_i, p_i)$ , dans l'ensemble micro-canonique, par

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leq E} d^{3N}q d^{3N}p \rho^{(mc)}(q_i, p_i) f(q_i, p_i) \quad (2.75)$$

où la grandeur physique  $f(q_i, p_i)$  peut être l'hamiltonien  $H(q_i, p_i)$ , le moment cinétique  $\vec{L}(q_i, p_i)$ , ... etc.

### 2.5.3 Entropie comme moyenne dans l'ensemble micro-canonique

On peut définir l'entropie comme la valeur moyenne de la fonction  $-k_b \ln \rho^{(mc)}$ . Alors,

$$\begin{aligned} \langle -k_b \ln \rho^{(mc)} \rangle &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leq E} d^{3N}q d^{3N}p \rho^{(mc)}(q_i, p_i) (-k_b \ln \rho^{(mc)}(q_i, p_i)), \\ &= k_b \ln \Omega \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leq E} d^{3N}q d^{3N}p \rho^{(mc)}(q_i, p_i) \\ &= k_b \ln \Omega. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Donc,

$$S = \langle -k_b \ln \rho^{(mc)} \rangle. \quad (2.77)$$

## 2.6 Systèmes d'oscillateurs harmoniques classiques et quantiques

On considère un système isolé composé de  $N$  oscillateurs harmoniques identiques de masse  $m$ , à trois dimensions. Dans cet exemple, on va étudier les cas classique et quantique.

**(I) Cas classique :**

L'énergie totale de  $N$  oscillateurs harmoniques classiques est donnée par

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\tilde{\omega}^2}{2} q_i^2 \right) = E. \quad (2.78)$$

où  $\tilde{\omega}$  est la pulsation de chaque oscillateur.  $q_i$  et  $p_i$  pour  $i = 1, 2, \dots, 3N$  désignent les composantes des vecteurs position et quantité de mouvement des oscillateurs.

Pour calculer le nombre d'états microscopiques classiques, on calcule d'abord le volume de l'espace des phases  $\omega$ ,

$$\omega = \int_{H \leq E} d^{3N}q d^{3N}p = \int_{H \leq E} d^3q_1 d^3p_1 \times d^3q_2 d^3p_2 \cdots \times d^3q_N d^3p_N \quad (2.79)$$

On fait le changement de variable suivant

$$X_i^2 = \frac{m\tilde{\omega}^2}{2} q_i^2 \quad (2.80)$$

$$Y_i^2 = \frac{p_i^2}{2m}. \quad (2.81)$$

Alors, en terme des nouvelles variables  $\omega$  devient

$$\begin{aligned} \omega &= (\sqrt{2m})^{3N} \left( \sqrt{\frac{2}{m\tilde{\omega}^2}} \right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^{3N} (X_i^2 + Y_i^2) \leq E} \prod_{i=1}^{3N} dX_i \prod_{i=1}^{3N} dY_i. \\ &= \left( \frac{2}{\tilde{\omega}} \right)^{3N} \frac{\pi^{3N}}{\Gamma(3N+1)} E^{3N}. \end{aligned} \quad (2.82)$$

où la condition  $\sum_{i=1}^{3N} (X_i^2 + Y_i^2) \leq E$  représente une sphère de rayon  $\sqrt{E}$  à  $6N$ -dimensions.

Donc, le nombre d'état microscopiques est

$$\Omega = \left( \frac{2}{\tilde{\omega}} \right)^{3N} \frac{(\pi/h)^{3N}}{\Gamma(3N)} \frac{E^{3N}}{E} \quad (2.83)$$

Par un cacul dircte, on montre que l'entropie s'écrit

$$S = 3Nk_b \left\{ 1 + \ln \left( \frac{E}{3N} \frac{1}{\hbar \tilde{\omega}} \right) \right\}. \quad (2.84)$$

L'énergie interne est la capacité calorifique sont données par

$$E = 3Nk_b T. \quad (2.85)$$

$$C_V = 3Nk_b. \quad (2.86)$$

**(II) Cas quantique :**

L'énergie totale de  $N$  oscillateurs harmoniques quantiques est données par

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N (3/2 + n_i^x + n_i^y + n_i^z) \hbar \nu. \\ &= \underbrace{(n_1^x + n_1^y + n_1^z + \cdots + n_N^x + n_N^y + n_N^z)}_{=M} \hbar \nu + \frac{3}{2} N \hbar \nu. \\ &= M \hbar \nu + \frac{3}{2} N \hbar \nu. \end{aligned} \quad (2.87)$$

On peut montrer que le nombre d'états microscopiques quantiques est donné par

$$\Omega = \frac{(M+3N-1)!}{(3N-1)!M!} \approx \frac{(M+3N)!}{(3N)!M!}. \quad (2.88)$$

l'approximation est justifiée car  $N \gg 1$ .

Alors, l'entropie est donnée par

$$S = k_b \{ (M+3N) \ln(M+3N) - M \ln(M) - 3N \ln(3N) \}. \quad (2.89)$$

où

$$M = \frac{E}{h\nu} - \frac{3}{2}N. \quad (2.90)$$

Par un calcul directe, on peut montrer que l'énergie interne et la capacité calorifique sont données par :

$$E = 3N h\nu \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{k_b T}) - 1} \right\}. \quad (2.91)$$

$$C_V = \frac{3N(h\nu)^2}{k_b T^2} \frac{\exp(\frac{h\nu}{k_b T})}{[\exp(\frac{h\nu}{k_b T}) - 1]^2}. \quad (2.92)$$

On peut montrer, facilement, qu'on retrouve les résultats (entropie, énergie interne, capacité calorifique, ... etc) du cas classique à haute température  $T \rightarrow \infty$ .

## 2.7 Exercices et problèmes

### Exercice 1 : Trois particules libre dans une boîte cubique

On considère trois particules libres de masse  $m$ , enfermées dans une boîte cubique de côté  $L$ . L'énergie totale du système est  $18E_0$ , avec

$$E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}.$$

(1) Quelles sont les configurations permises, et combien d'états microscopiques accessibles au systèmes dans chaque cas :

- (a) les particules sont discernables ?
- (b) les particules sont des bosons de spin 0 ?
- (c) les particules sont des bosons de spin 1 ?
- (d) les particules sont des fermions de spin  $\frac{1}{2}$  ?

### Exercice 2 : États d'équilibre de deux boîtes cubiques en contact

On considère un système entouré d'une paroi adiabatique (isolé) composé de deux boîtes cubiques identiques de côté  $L$ ,  $I$  et  $II$ . On suppose que les deux boîtes sont en contact, et les énergies d'une boîte et leur dégénérescence si elle contient une ou deux particules libres sont données par le tableau suivant :

1 parts	N. Dégéns	2 parts	N. Dégéns
$3 E_0$	1	$6 E_0$	1
$6 E_0$	3	$9 E_0$	6
$9 E_0$	3	$12 E_0$	15
$11 E_0$	3	$14 E_0$	6
$12 E_0$	1	$15 E_0$	20
$14 E_0$	6	$17 E_0$	30
$17 E_0$	3	$18 E_0$	15
$18 E_0$	3	$20 E_0$	60
$19 E_0$	3	$21 E_0$	12
$21 E_0$	6	$22 E_0$	15
$22 E_0$	3	$23 E_0$	60
$24 E_0$	3	$24 E_0$	31
$26 E_0$	6	$25 E_0$	60
$27 E_0$	4		
$29 E_0$	6		
$30 E_0$	6		

(1) Au début, chaque boîte contient deux particules d'énergie  $E_I = 12 E_0$  et  $E_{II} = 18 E_0$ , respectivement. Calculer le nombre d'états microscopiques accessibles aux sous-systèmes  $I$  et  $II$  et au système total (**Rép** :  $\Omega_I = 15$ ,  $\Omega_{II} = 15$  et  $\Omega_{I+II} = 225$ ).

(2) On suppose, maintenant, que la paroi qui sépare les deux boîtes permet d'échanger de la chaleur. Donc, le système total va évoluer vers un état d'équilibre.

(a) Quelle quantité est conservée dans cette transformation ? (**Rép** : l'énergie totale  $E = E_I + E_{II} = 30 E_0$ )

(b) Quelles sont les énergies possibles  $E_I$  et  $E_{II}$  pour les systèmes  $I$  et  $II$  ? (**Rép** :  $(E_I, E_{II})$  :  $(24 E_0, 6 E_0)$ ,  $(6 E_0, 24 E_0)$ ,  $(21 E_0, 9 E_0)$ ,  $(9 E_0, 21 E_0)$ ,  $(18 E_0, 12 E_0)$ ,  $(12 E_0, 18 E_0)$ ,  $(15 E_0, 15 E_0)$ ).

(c) Combien d'état microscopique accessibles au système totale (**Rép** :  $\Omega = 1056$ ).

(d) Dans quel sens le nombre d'états microscopiques a-t-il varié et de combien ? (**Rép** : va augmenter de 225 à 400).

(3) On suppose maintenant que le système a atteint son état d'équilibre.

(a) Quelle est la probabilité d'obtenir un micro-état donné ? (**Rép** :  $1/1056$ )

(b) Quelle est la probabilité pour que le système  $I$  ait l'énergie  $6 E_0$ ,  $9 E_0$ ,  $15 E_0$  ? (**Rép** :  $p_I = 31/1056, 72/1056, 400/1056$ )

(c) Tracer la distribution en énergie des systèmes  $I$  et  $II$  à l'équilibre.

(d) Donner leur énergie la plus probable (**Rép** :  $E_I = 15$  et  $E_{II} = 15$ ).

(4) Refaites l'exercice si on considère que chaque boîte contient deux particules discernables.

(5) Refaites l'exercice si on considère que chaque boîte contient deux particules indiscernables.

### Exercice 3 : Système de spins $1/2$ dans un champ magnétique

Considérons un système isolé constitué de  $N$  particules discernables de spin  $1/2$ . Chaque particule possède un moment magnétique intrinsèque  $\vec{\mu}$ . On suppose que ce système est placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$ . Donc, le moment magnétique de chaque particule est dirigé soit dans la direction parallèle à  $\vec{B}$ , ou soit dans la direction antiparallèle, avec des probabilités identiques. L'énergie du système est alors

$$E = -(n_1 - n_2)\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (2.93)$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les nombres de particules de spins parallèles et antiparallèles à  $\vec{B}$ , respectivement.

- (1) Calculer le nombre totale d'états microscopiques accessibles de ce système.
- (2) Calculer l'entropie du système.
- (3) Calculer la température  $T$  du système, et déduire  $n_1$  en fonction de  $T$ . Discuter les limites basses et hautes températures de  $n_1$ .

### Problème : Sublimation

La sublimation est le changement d'état d'un corps pur de sa forme solide en sa forme gazeuse.

#### (I) Potentiel chimique du gaz

On considère un gaz parfait classique, composé de  $N_1$  atomes indiscernables, de masse  $m$ . Le gaz est contenu dans une enceinte de volume  $V = \text{cst}$ . L'hamiltonien du système est donné par :

$$H_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{||\vec{p}_i||^2}{2m} = E_1.$$

- (1) Montrer que l'entropie est donnée par la formule suivante :

$$S(E_1, N_1, V) = N_1 k_b \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N_1} \left( \frac{4\pi m E_1}{3N_1 h^2} \right)^{3/2} \right] \right\}.$$

où  $k_b$  et  $h$  sont les constantes de Boltzmann et de Planck, respectivement.

- (2) Déduire les expressions de la température  $T_1$ , de la pression  $p_1$  et du potentiel chimique  $\mu_1$ , et montrer qu'il peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_1 = k_B T_1 \ln \left( \frac{N_1 \lambda_T^3}{V} \right), \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T_1}}.$$

Que représente  $\lambda_T$  ?

#### (II) Potentiel chimique du solide

On considère un solide cristallin, isolé, assimilé à un ensemble de  $N_2$  oscillateurs harmoniques classiques discernables. L'hamiltonien du solide est :

$$H_2 = \sum_{i=1}^{N_2} \left( \frac{||\vec{p}_i||^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 ||\vec{q}_i||^2 - \epsilon_0 \right) = E_2.$$

où  $\vec{q}_i$  et  $\vec{p}_i$  sont les vecteurs position et quantité de mouvement de la particule  $i$ . L'énergie constante  $\epsilon_0 > 0$  décrit l'effet des forces attractives maintenant la cohésion du cristal.

- (1) Justifier brièvement la formule de Boltzmann :

$$S(N_2, E_2) = k_B \ln \Omega(N_2, E_2).$$

où  $\Omega(N_2, E_2)$  est le nombre d'états microscopiques d'énergie inférieure ou égale à  $E_2$ .

- (2) Justifier l'expression suivante de  $\Omega$ .

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N_2}} \int_{\mathcal{D}} d^{3N_2} q d^{3N_2} p.$$

où  $\mathcal{D}$  est le domaine d'intégration.

- (3) Montrer que

$$S(N_2, E_2) = 3N_2 k_b \left\{ 1 + \ln \frac{E_2 + N_2 \epsilon_0}{3N_2 h \omega} \right\}$$



(4) Calculer la température  $T_2$  et le potentiel chimique  $\mu_2$  du solide, et montrer qu'il peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_2 = -\varepsilon_0 + 3k_B T_2 \ln \frac{\theta}{T_2}.$$

où  $\theta$  est une quantité à déterminer.

### (III) Équilibre des phases

On suppose, maintenant, que le gaz et le solide sont en équilibre thermique ( $T_1 = T_2 = T$ ) à l'intérieur d'une enceinte adiabatique de volume  $V$ , et que le volume occupé par les  $N_2$  atomes du solide est négligeable devant le volume  $V$  de l'enceinte. On note  $\Omega(E, N, V)$  le nombre d'états microscopiques du système total,

$$\Omega(E, N, V) = \sum_{N_1+N_2=N; E_1+E_2=E} \Omega_1(E_1, N_1, V_1) \times \Omega(E_2, N_2).$$

où  $E = E_1 + E_2$ ,  $N = N_1 + N_2$  et  $V \approx V_1$ .

(1) Quelles sont les relations qui nous permettent de calculer les valeurs les plus probables  $\tilde{E}_1$ ,  $\tilde{N}_1$  caractérisant l'équilibre entre les deux sous-systèmes.

(3) Dédurre l'expression de la pression  $P_1$  du gaz en fonction de  $T$ , de  $\lambda_T$ ,  $k_B$ , et  $\varepsilon_0$ .

(4) Tracer la variation de  $P_1(T)$  dans le régime  $k_B T \ll \varepsilon_0$ . Justifier brièvement la signification physique de cette relation.

### (IV) Comparaison avec l'expérience

Expérimentalement, la relation entre la pression et la température, à l'équilibre, du Zinc, dans le domaine de 500 à 600 K est,

$$\ln P_1 = 30,3 - 0,5 \ln T - \frac{1,6 \times 10^4}{T}.$$

où  $P_1$  est exprimé en Pa et  $T$  en kelvin.

(5) Montrer, à l'aide des résultats de la section précédente, qu'on peut écrire

$$\ln P_1 = A + B \ln T + \frac{C}{T}.$$

(6) Calculer les valeurs théoriques des paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et comparer aux résultats expérimentaux.

(7) Quelle est la condition qui justifier le traitement classique de la vibration du réseau cristallin ?

**Données :**

Masse molaire du Zinc :  $M = 65,38 \text{ g.mole}^{-1}$ , Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$ ,  $\mathcal{N}_A \varepsilon_0 = 1,3 \times 10^5 \text{ J.mole}^{-1}$ ,  $\theta = 240 \text{ K}$ . Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$ .



### 3. Ensemble Canonique

Dans l'ensemble micro-canonique, qu'on a étudié dans le chapitre précédent, l'énergie  $E$  du système macroscopique est conservée (système isolé), et sa température  $T$  à l'équilibre thermodynamique est déterminée en dérivant son entropie  $S$  par rapport à son énergie interne. Dans ce chapitre, on va étudier le problème inverse, ç.à.d comment déterminer l'énergie d'un système macroscopique si sa température est fixée ( $T = \text{cste}$ ) ?

#### 3.1 Contact thermique avec un thermostat

Considérons un système macroscopique  $S$  maintenu à une température constante  $T$  à l'aide d'un thermostat  $R$ , ç.à.d. le système  $S$  est en contact avec le thermostat  $R$ , voir Fig. (3.1). On suppose que l'ensemble de ces deux systèmes forment un système isolé (pas d'interaction avec l'extérieur). Donc, le système totale ne peut échanger ni chaleur ni travail ni matière avec le milieu extérieur, par contre les deux sous-systèmes peuvent échanger l'énergie (et pas la matière) entre eux. Alors, l'énergie totale des deux systèmes est conservée, ç.à.d.

$$E = E_S + E_R = \text{cste}. \quad (3.1)$$

On suppose que le thermostat  $R$  est très grand par rapport au système  $S$ , et que sa température ne change pas à cause des interactions avec le système  $S$ . On note que le système totale  $R + S$  appartient aux systèmes de l'ensemble microscopique d'énergie  $E \gg E_S$ . On écrit donc,

$$\frac{E_S}{E} = 1 - \frac{E_R}{E} \lll 1. \quad (3.2)$$

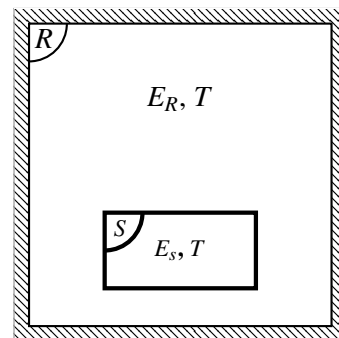


FIGURE 3.1 – Système de l'ensemble canonique : le système  $S$  est maintenu à la température  $T$  par l'échange de la chaleur avec le thermostat  $R$  à condition que l'énergie du système totale soit conservée  $E = E_R + E_S$ .

On note le nombre d'états microscopiques du système  $S$  ' $\Omega_S$ ', et le nombre d'états microscopiques du thermostat ' $\Omega_R$ '. On suppose que les deux systèmes sont statistiquement indépendants <sup>1</sup>. Donc, le nombre total d'états microscopiques pour que l'énergie du système  $S$  soit  $E_S^{(i)}$  et l'énergie du thermostat soit  $E_R^{(i)}$  est

$$\Omega_i(E) = \Omega_R(E_R^{(i)}) \times \Omega_S(E_S^{(i)}) \quad (3.3)$$

où  $i$  (pour  $i = 1, 2, \dots$ ) désigne la configuration  $(E_R^{(i)}, E_S^{(i)})$ , c.à.d la configuration dans laquelle les systèmes  $R$  et  $S$  possèdent les énergies  $E_R^{(i)}$  et  $E_S^{(i)}$ , respectivement.

Donc, le nombre total de tous les états microscopiques possibles pour que le système  $S$  prend toutes les énergies  $E_S^{(i)}$  possibles (à condition que  $E = E_R^{(i)} + E_S^{(i)}$ ) est

$$\Omega(E) = \sum_i \Omega_i(E) = \sum_i \Omega_R(E_R^{(i)}) \times \Omega_S(E_S^{(i)}). \quad (3.4)$$

La probabilité,  $p_i$ , de trouver le système  $S$  dans un certain état micro-canonique  $i$  d'énergie  $E_S^{(i)}$  ( $E_S^{(i)}$  n'est pas fixée car  $S$  peut échanger la chaleur avec  $R$ ) doit être proportionnelle au nombre d'états microscopiques de la configuration  $i$  (le système  $S$  a l'énergie  $E_S^{(i)}$ ) du système  $S$

$$p_i = \frac{\Omega_i(E)}{\Omega(E)} \propto \Omega_R(E_R^{(i)}) = \Omega_R(E - E_S^{(i)}). \quad (3.5)$$

où on a utilisé le fait que le nombre totale d'états microscopique  $\Omega(E)$  du système  $R + S$  est constant (système de l'ensemble micro canonique), et le nombre d'états microscopique du système  $S$  égal à l'unité  $\Omega(E_S^{(i)}) = 1$  <sup>2</sup>.

Calculons, maintenant, l'entropie statistique du système total

$$S = k_b \ln \Omega_i(E) = k_b \ln \Omega_R(E_R^{(i)}) = k_b \ln \Omega_R(E - E_S^{(i)}). \quad (3.6)$$

On fait un développement limité de l'entropie autour de  $E_S^{(i)} = 0$  (ce développement limité est justifié car  $E_S^{(i)}$  est insignifiante devant  $E$ ,  $E_S^{(i)} \ll E$ ),

$$\begin{aligned} S|_{E_S^{(i)}=0} &= k_b \ln \Omega_R(E) + k_b \frac{\partial \ln \Omega_R(E - E_S^{(i)})}{\partial E_S^{(i)}} \Big|_{E_S^{(i)}=0} E_S^{(i)} + \dots + \mathcal{O}(E_S^{(i)2}) \\ &= k_b \ln \Omega_R(E) + k_b \frac{\partial (E - E_S^{(i)})}{\partial E_S^{(i)}} \frac{\partial \ln \Omega_R(E - E_S^{(i)})}{\partial (E - E_S^{(i)})} \Big|_{E_S^{(i)}=0} E_S^{(i)} + \dots + \mathcal{O}(E_S^{(i)2}) \\ &\approx k_b \ln \Omega_R(E) - \frac{E_S^{(i)}}{T}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Pour trouver la dernière formule, on a utilisé la relation suivante

$$\frac{\partial S(E - E_S^{(i)})}{\partial (E - E_S^{(i)})} = k_b \frac{\partial \ln \Omega_i(E - E_S^{(i)})}{\partial (E - E_S^{(i)})} = k_b \frac{\partial \ln \Omega_i(E_R^{(i)})}{\partial E_R^{(i)}} = k_b \frac{\partial \ln \Omega_R(E_R^{(i)})}{\partial E_R^{(i)}} = \frac{1}{T}. \quad (3.8)$$

1. Si deux systèmes sont statistiquement indépendants, alors le nombre d'états microscopiques de l'ensemble est donné par le produit des nombres d'états microscopiques de chaque système.

2. On peut toujours choisir la taille des cellules de l'espace des phases pour que le système  $S$  soit dans un seul état microscopique à l'énergie  $E_S^{(i)}$ .

Alors, le nombre d'états microscopique du thermostat s'exprime en fonction de  $E$ ,  $E_S^{(i)}$  et  $T$  sous la forme

$$\Omega_R(E - E_S^{(i)}) = \Omega_R(E) \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T}\right). \quad (3.9)$$

Donc, le nombre d'états microscopique du thermostat décroît avec l'énergie du système  $E_S^{(i)}$  (éq. (3.9)), et la probabilité de trouver le système  $S$  dans un état d'énergie  $E_S^{(i)}$  est proportionnelle à l'exponentielle de l'énergie de ce système divisée par  $-k_b T$ ,

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{kT}\right). \quad (3.10)$$

## 3.2 Fonction de partition canonique

Dans cette section, on va dériver une fonction qui nous permet de calculer toutes les propriétés thermodynamiques d'un système macroscopique dans le cadre de l'ensemble canonique. On appelle cette quantité la *fonction de partition canonique*.

### 3.2.1 Définition de la Fonction de partition canonique

On a montré, dans la section précédente, que la probabilité de trouver un système en contact avec un thermostat avec une énergie  $E_i$  est

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (3.11)$$

où  $A$  est une constante de normalisation qu'on doit la définir, et  $E_i$  est l'énergie du système en considération. Sachant que la probabilité est normalisée, ç.à.d.

$$\sum_i p_i = 1. \quad (3.12)$$

où  $i$  s'étend sur tous les états microscopique qui vérifient la condition de conservation de l'énergie totale du système ( $E = E_R + E_i$ ). On écrit

$$A \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = 1, \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (3.13)$$

La forme finale de  $p_i$  est donnée par

$$p_i = \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) / \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (3.14)$$

Dans le cas général, un état microscopique est déterminé par un ensemble de paramètres  $\{l\}$  (nombres quantiques par exemple), alors, la probabilité (si l'énergie est discrète) prend la forme général suivante

$$p_{\{l\}} = \exp\left(-\frac{E_{\{l\}}}{kT}\right) / \sum_{\{l\}} \exp\left(-\frac{E_{\{l\}}}{kT}\right). \quad (3.15)$$

où l'ensemble  $\{l\}$  désigne tous les paramètres dont l'énergie dépend<sup>3</sup>.

Dans la formulation continue (si l'énergie est continue), on fait les substitutions suivantes :

$$\begin{aligned}\{l\} &\longmapsto (q_v, p_v). \\ E_{\{l\}} &\longmapsto H(q_v, p_v). \\ \sum_{\{l\}} &\longmapsto \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \\ p_{\{i\}} &\longmapsto \rho_c(q_v, p_v).\end{aligned}\tag{3.16}$$

où  $\rho_c$  est la fonction de distribution canonique que l'on définit, par analogie, comme suit

$$\rho_c(q_v, p_v) = \frac{\exp(-\beta H(q_v, p_v))}{(1/h^{3N}) \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(q_v, p_v))}.\tag{3.17}$$

où  $H(q_v, p_v)$  est l'hamiltonien du système, et  $\beta = 1/(k_b T)$ .

### Une autre approche pour dériver la probabilité $p_i$ :

Dans l'ensemble canonique, l'énergie  $E_i$  n'est pas fixée (par contre  $T$  est fixée). Par conséquent, tous les points de l'espace des phases peuvent être occupés à condition que  $E = E_i + E_R$ . On divise l'espace des phases en des cellules très petites de manière que chaque état microscopique occupe une seule cellule de taille  $\Delta\omega_i$ .

On peut dériver les mêmes résultats en employant le principe ergodique. Considérons  $N$  copies identiques de notre système. À l'instant  $t$ , les différentes copies se trouvent dans des états microscopiques différents, voir Fig. (3.2). Soit  $n_i$  le nombre de systèmes (ou copies) sur la surface  $\Delta\omega_i$ , on a donc

$$N = \sum_i n_i.\tag{3.18}$$

où  $i$  s'étend sur tous les états microscopiques accessibles au système. D'après le principe ergodique, la probabilité de trouver  $n_i$  copies de notre système dans l'état microscopique  $i$  est

$$p_i = \frac{n_i}{N}.\tag{3.19}$$

D'autre part, la moyenne statistique de toutes les énergies accessibles au système est

$$U = \langle E_i \rangle = \sum_i p_i E_i = \sum_i \frac{n_i}{N} E_i.\tag{3.20}$$

ce qui implique que

$$NU = \sum_i n_i E_i.\tag{3.21}$$

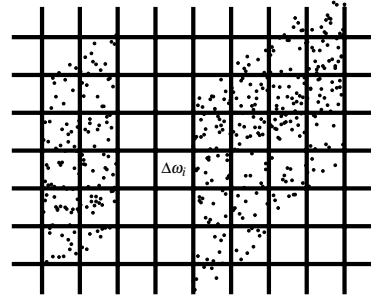


FIGURE 3.2 – Distribution des états microscopiques de  $N$  copies d'un système sur les cellules, de taille  $\Delta\omega_i$ , de son espace des phases.

3. Par exemple, si le système est composé d'oscillateurs harmoniques quantiques. Alors, l'ensemble  $\{l\}$  correspond, dans ce cas, aux nombres quantiques  $\{n_1, n_2, \dots\}$  de tous les oscillateurs qui varient entre  $[0, 1, 2, \dots, N \rightarrow \infty[$

Donc, on a deux contraintes sur le nombre de copies  $N$  et le nombre de copies sur une cellule  $n_i$ , sur la surface  $\Delta\omega_i$ ,  $n_i$

$$N = \sum_i n_i, \quad NU = \sum_i n_i E_i. \quad (3.22)$$

Si  $\omega_i$  est la probabilité de trouver un système (où une copie) dans un état microscopique  $i$  d'énergie  $E_i$ , alors la probabilité de trouver  $n_i$  systèmes est  $\omega_i^{n_i}$ , et la probabilité de trouver une répartition de copies de systèmes  $\{n_i\}$  est

$$W_{\{n_i\}} = N! \prod_i \frac{(\omega_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (3.23)$$

voir le chapitre 7 de la référence [1] pour plus de détail.

Cherchons maintenant la répartition la plus probable, on a

$$\ln(W_{\{n_i\}}) = N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i - n_i \ln \omega_i). \quad (3.24)$$

pour que la probabilité  $W_{\{n_i\}}$  soit extrémale, il faut que  $d \ln W_{\{n_i\}} = 0$ , alors

$$d \ln(W_{\{n_i\}}) = - \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i) dn_i = 0. \quad (3.25)$$

Pour résoudre cette équation, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Donc, on dérive les contraintes (3.22) et on écrit

$$\lambda \sum_i dn_i = 0 \quad (3.26)$$

$$-\beta \sum_i E_i dn_i = 0. \quad (3.27)$$

où  $\lambda$  et  $\beta$  sont des paramètres à déterminer.

L'équation (3.25) devient donc,

$$\sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda + \beta E_i) dn_i = 0. \quad (3.28)$$

On peut, maintenant, considérer que les  $n_i$  sont indépendants, alors

$$\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda + \beta E_i = 0, \quad \Rightarrow \quad n_i = \omega_i e^{\lambda} e^{-\beta E_i}. \quad (3.29)$$

où  $\lambda$  est  $(-\beta)$  sont des multiplicateurs de Lagrange. On suppose que toutes les  $\omega_i$  sont égales pour chaque cellule (équiprobabilité des états microscopiques), on trouve donc

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z^{(c)}[T, V, N]} \quad (3.30)$$

c'est exactement la probabilité qu'on dérivée dans le paragraphe précédent, voir l'éq. (3.14).

La quantité  $Z_c$  s'appelle la fonction de partition canonique. Dans la formulation discrète, elle est donnée par

$$Z^{(c)} = \sum_{\{i\}} e^{-\beta E_{\{i\}}}. \quad (3.31)$$

où  $\{i\}$  est l'ensemble de tous les paramètres définissant un état microscopique.

Dans la formulation continue, la fonction de partition canonique s'écrit

$$Z^{(c)} = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(q, p)). \quad (3.32)$$

Dans la deuxième approche (l'approche basée sur le principe ergodique), le paramètre  $\beta$  est inconnu. Pour le déterminer, on utilise la formule de l'entropie statistique définie comme une moyenne sur l'ensemble canonique, on a donc

$$\begin{aligned} S = \langle -k_b \ln \rho_c \rangle &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_c(q, p) (-k_b \ln \rho_c(q, p)). \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \rho_c(q, p) (k_b \beta H(q, p) + k_b \ln Z_c). \\ &= k_b \beta U + k_b \ln Z_c. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Calculons  $\frac{\partial S}{\partial U}$  :

$$\frac{\partial S}{\partial U} = k_b U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k_b \beta + k_b \frac{\partial \ln Z_c}{\partial U}. \quad (3.34)$$

$$= k_b U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k_b \beta + k_b \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U}. \quad (3.35)$$

D'autre part, on a

$$\frac{\partial (k_b \ln Z_c)}{\partial \beta} = -k_b U. \quad (3.36)$$

Alors

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = k_b \beta. \quad (3.37)$$

Donc,

$$\beta = \frac{1}{k_b T}. \quad (3.38)$$

On définit une nouvelle fonction d'état  $F$  qui s'appelle l'énergie libre, voir l'équation (3.33),

$$F(T, V, N) = U - TS = -k_b T \ln Z(T, V, N). \quad (3.39)$$

L'énergie libre joue le rôle de l'entropie dans l'ensemble canonique. On peut déduire toutes les propriétés thermodynamique d'un système à partir de cette fonction d'état à l'aide des relations (3.40, 3.41, 3.42, 3.43), voir le paragraphe suivant.

### 3.2.2 Grandeurs thermodynamique et fonction de partition canonique

Une fois l'énergie libre est connue, toutes les propriétés thermodynamiques d'un système dans l'ensemble canonique peuvent être calculées à l'aide de :

**Entropie**

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}. \quad (3.40)$$



**Pression**

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}. \quad (3.41)$$

**Potentiel chimique**

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}. \quad (3.42)$$

**Énergie interne**

$$U = F + TS. \quad (3.43)$$

**3.2.3 Facteur de Gibbs**

La discernabilité des particules, en physique classique, a conduit à une contradiction avec les résultats de la thermodynamique (entropie de mélange et deuxième principe de la thermodynamique). On a enlevé ce paradoxe par un facteur correctif de  $1/N!$  qu'on a appelé *facteur de Gibbs*. Donc, on avait vu que le nombre d'états microscopiques dans les cas où les particules du système sont discernables ( $\Omega_d$ ) ou indiscernables ( $\Omega_{nd}$ ) sont donnés, respectivement, par

$$\Omega_d = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}}, \quad \text{et}, \quad \Omega_{nd} = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}}. \quad (3.44)$$

Par analogie, on définit la fonction de partition canonique  $Z^{(c)}$  dans ces deux cas comme suit

$$Z^{(c)} = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}} \exp(-\beta H), \quad \text{et}, \quad Z_{nd}^{(c)} = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} \exp(-\beta H). \quad (3.45)$$

Donc, on a juste remplacé le volume élémentaire de l'espace des phases  $\frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}}$  par  $\frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}}$ . Ceci implique que la densité de probabilité canonique  $\rho^{(c)}$  dans les deux cas devient

$$\rho_d^{(c)} = \frac{\exp(-\beta H)}{Z_d^{(c)}}, \quad \text{et} \quad \rho_{nd}^{(c)} = \frac{\exp(-\beta H)}{Z_{nd}^{(c)}}, \quad \text{donc} \quad \rho_{nd}^{(c)} = N! \rho_d^{(c)}. \quad (3.46)$$

Si le système de l'ensemble canonique est composé de particules indiscernables (comme le gaz parfait), alors, on doit diviser la fonction de partition canonique par le factoriel du nombre de particule ( $N!$ ). Si le système est composé de particules discernables (comme le solide), on garde la définition originale de la fonction de partition canonique.

**3.2.4 Système de particule sans interaction**

Un système de particules sans interaction est un système dont ces constituants n'interagissent pas entre eux (gaz parfait par exemple). Pour ce genre de systèmes, l'hamiltonien total est donné par la somme de tous les hamiltoniens de chaque particule, alors

$$H(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N h(\vec{q}_i, \vec{p}_i). \quad (3.47)$$

où  $h(\vec{q}_i, \vec{p}_i)$  est l'hamiltonien de la particule  $i$  de vecteurs position et quantité de mouvement  $\vec{q}_i$  et  $\vec{p}_i$ , respectivement.

Dans ce cas, on peut montrer que la fonction de partition d'un tel système s'écrit sous la forme :

$$Z^{(c)}[T, V, N] = (Z^{(c)}[T, V, 1])^N. \quad (3.48)$$

où  $Z^{(c)}[T, V, 1]$  est la fonction de partition canonique à une particule.

**Démonstration :**

$$\begin{aligned}
 Z_d^{(c)} &= \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}} \exp(-\beta H(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)), \\
 &= \prod_{i=1}^N \int d^3 q_i d^3 p_i \exp(-\beta h(\vec{q}_i, \vec{p}_i)), \\
 &= \prod_{i=1}^N Z[T, V, 1] = (Z[T, V, 1])^N.
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

avec

$$Z^{(c)}[T, V, 1] = \int d^3 q_i d^3 p_i \exp(-\beta h(\vec{q}_i, \vec{p}_i)). \tag{3.50}$$

De la même manière, on montre que la densité de probabilité s'écrit

$$\begin{aligned}
 \rho^{(c)} &= \frac{\exp(-\beta H(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N))}{Z^{(c)}[T, V, N]} = \frac{\exp(-\beta h(\vec{q}_1, \vec{p}_1))}{Z^{(c)}[T, V, 1]} \times \dots \times \frac{\exp(-\beta h(\vec{q}_N, \vec{p}_N))}{Z^{(c)}[T, V, 1]}, \\
 &= \rho_1^{(c)} \times \dots \times \rho_N^{(c)}
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

Donc,

$$\rho^{(c)}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \prod_{i=1}^N \rho_1^{(c)}(\vec{q}_i, \vec{p}_i). \tag{3.52}$$

### 3.3 Calcul de la valeur moyenne des observables physiques

#### 3.3.1 Moyenne d'une fonction sur l'ensemble canonique

Toute observable physique peut s'écrire comme une moyenne dans l'ensemble canonique d'une fonction  $f(\vec{q}, \vec{p})$  de la manière suivante

$$\langle f(\vec{q}, \vec{p}) \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q_v d^{3N} p_v \rho^{(c)}(\vec{q}, \vec{p}) f(\vec{q}, \vec{p}). \tag{3.53}$$

où  $\rho^{(c)}$  est la densité canonique dans l'espace des phases, elle contient toutes les informations sur le système physique en considération. Si les particules sont indiscernables, l'éq.(3.53) doit être divisée par  $N!$ .

On a montré, dans le chapitre précédent, que l'entropie s'écrit comme la moyenne de  $f = -k_b \ln \rho^{(mc)}$ . Ce résultat reste valable pour l'ensemble canonique,

$$S = \langle -k_b \ln \rho^{(c)}(\vec{q}, \vec{p}) \rangle. \tag{3.54}$$

L'énergie interne est la valeur moyenne de l'hamiltonien dans l'ensemble canonique

$$U = \langle H(\vec{q}, \vec{p}) \rangle. \tag{3.55}$$

**Remarques :**

- Si les niveaux d'énergie du système sont discrets, alors, la valeurs moyenne d'une grandeur physique est définie par

$$\langle f_{\{i\}} \rangle = \sum_{\{i\}} f_{\{i\}} P_{\{i\}}. \tag{3.56}$$

- Si les particules sont indiscernables (comme le cas du gaz parfait), on doit diviser les valeurs moyenne définies dans les eqs. (3.53, 3.56) par  $N!$ .

### 3.3.2 Densité de particules dans l'espace

La densité canonique dans l'espace des phases est définie comme la valeur moyenne d'un produit de fonctions delta de Dirac

$$\rho^{(c)}(\vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_N; \vec{p}'_1, \dots, \vec{p}'_N) = \langle h^{3N} \prod_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{q}'_i) \delta(\vec{p}_i - \vec{p}'_i) \rangle. \quad (3.57)$$

La distribution pour une seule particule dans l'espace des phases est

$$\rho^{(c)}(\vec{q}'_i, \dots, \vec{p}'_i) = \langle h^3 \delta(\vec{q}_i - \vec{q}'_i) \delta(\vec{p}_i - \vec{p}'_i) \rangle. \quad (3.58)$$

La distribution des particules dans l'espace de configuration

$$\rho^{(c)}(\vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_N) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{q}'_i) \rangle. \quad (3.59)$$

La distribution pour une seule particule dans l'espace de configuration est

$$\rho^{(c)}(\vec{q}'_i) = \langle \delta(\vec{q}_i - \vec{q}'_i) \rangle. \quad (3.60)$$

La distribution des particules dans l'espace des impulsions

$$\rho^{(c)}(\vec{p}'_1, \dots, \vec{p}'_N) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{p}_i - \vec{p}'_i) \rangle. \quad (3.61)$$

La distribution pour une seule particule dans l'espace des impulsions est

$$\rho^{(c)}(\vec{p}'_i) = \langle \delta(\vec{p}_i - \vec{p}'_i) \rangle. \quad (3.62)$$

Ces distributions, dans des différents espaces, sont très importantes dans des circonstances où on ne peut pas calculer les propriétés thermodynamiques d'un système directement à partir de son énergie libre, voir les relations présentées dans la section (3.2.2). Par exemple, si on veut calculer la pression d'un gaz parfait sous l'effet d'un champ gravitationnel à partir de la formule (3.41), on ne peut pas car l'énergie libre dans ce cas ne dépend pas explicitement du volume. Alors, pour résoudre ce problème, on calcule la densité de particules dans l'espace des configurations, qu'on montre qu'elle est donnée par (voir le paragraphe (B.2) pour plus de détails)

$$\rho^{(c)}(r) \equiv \rho^{(c)}(\vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_N) = \langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{q}'_i) \rangle = \frac{N}{V}. \quad (3.63)$$

puis on utilise l'équation du gaz parfait pour écrire la pression du gaz en fonction de  $\rho^{(c)}(r)$  et  $T$

$$p(r) = k_b T \rho^{(c)}(r). \quad (3.64)$$

## 3.4 Gaz parfaits dans l'ensemble canonique

Dans cette session, on va appliquer le formalisme de l'ensemble canonique sur des gaz parfaits dans les configurations suivantes : gaz parfait classique, gaz parfait quantique, gaz parfait relativiste, gaz parfait sous l'effet de la gravitation et gaz parfait en en centrifugeuse (les trois derniers cas sont donnés dans l'appendice (B)).

### 3.4.1 Gaz parfait classique

On considère un gaz parfait monoatomique classique, dans un récipient de volume  $V$ , constitué de  $N$  particules indiscernables, maintenu à la température  $T$ . L'énergie totale de ce gaz est donnée par

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m}. \quad (3.65)$$

Dans ce cas, l'énergie est continue, elle dépend des variables continues  $p_{x_i}$ ,  $p_{y_i}$  et  $p_{z_i}$  (varient entre  $]-\infty, +\infty[$ ). Alors, pour calculer  $Z^{(c)}$  on utilise la formule (3.32).

**Fonction de partition canonique  $Z^{(c)}$  :**

La fonction de partition canonique s'écrit

$$\begin{aligned} Z^{(c)}[T, V, N] &= \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} \exp(-\beta H(q_v, p_v)), \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \left\{ \underbrace{\int dx_i dy_i dz_i}_{=V} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \exp\left(-\beta \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m}\right)}_{=(2m\pi k_b T)^{3/2}} \right\}, \end{aligned} \quad (3.66)$$

L'intégrale sur  $d^3q_i = dx_i dy_i dz_i$  est évidente car l'intégrande ne dépend pas de ces variables, donc elle est égale juste au volume du récipient. Pour intégrer sur  $d^3p_i = dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i}$ , on utilise l'intégrale gaussienne suivante

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (3.67)$$

où  $\alpha$  est un réel positif non nul.

Alors, on montre que la fonction de partition canonique de ce gaz est donnée par

$$Z^{(c)}[T, V, N] = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\pi k_b T}}. \quad (3.68)$$

la quantité  $\lambda$  est la longueur d'onde thermique (de Broglie) de ce gaz.

**Énergie libre  $F$  :**

L'énergie libre de ce gaz s'écrit

$$\begin{aligned} F[T, V, N] &= -k_b T \ln Z^{(c)}[T, V, N], \\ &= -Nk_b T \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.69)$$

où on a utilisé la formule de *Stirling*  $\ln N! = N \ln N - N$  pour  $N$  très grand.

**L'entropie  $S$  :**

L'entropie de ce système est

$$\begin{aligned} S &= - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}, \\ &= Nk_b \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.70)$$

c'est la formule qu'on a trouvé dans le chapitre précédent après la correction de *Gibbs*.

**La pression  $p$  :**

La pression est donnée par

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N,T} = \frac{Nk_b T}{V}. \quad (3.71)$$

ce qui conduit à la fameuse équation d'état du gaz parfait  $pV = Nk_b T$ .

**Le potentiel chimique  $\mu$  :**

Le potentiel chimique est donc

$$\begin{aligned} \mu &= \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T}, \\ &= -Nk_b \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (3.72)$$

**L'énergie interne  $U$  :**

On peut calculer l'énergie interne par deux méthodes, soit par la relation

$$U = F + TS = \frac{3}{2} Nk_b T. \quad (3.73)$$

ou soit par l'évaluation de l'énergie moyenne.

$$U = \langle H \rangle = - \frac{\partial \ln(Z^{(c)}[T, V, N])}{\partial \beta} = \frac{3}{2} Nk_b T. \quad (3.74)$$

c'est la formule qu'on trouve en thermodynamique.

**3.4.2 Gaz parfait quantique**

On considère un gaz parfait monoatomique quantique, dans un récipient de volume  $V$ , constitué de  $N$  particules libres indiscernables, maintenu à la température  $T$ . L'énergie totale de ce gaz est donnée par

$$E_{n_i} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2, \quad n_i = 1, 2, \dots \quad (3.75)$$

Dans ce cas, les niveaux d'énergie sont discrets, ils dépendent des nombres quantiques  $n_i$  (des entiers). Alors, pour calculer  $Z^{(c)}$  on utilise la formule (3.31).

**Fonction de partition canonique  $Z^{(c)}$  :**

La fonction de partition canonique s'écrit

$$\begin{aligned} Z^{(c)}[T, V, N] &= \sum_{n_1=1}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=1}^{\infty} \exp \left[ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2 \right], \\ &= \left( \sum_{n_1=1}^{\infty} \exp \left[ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_1^2 \right] \right) \left( \sum_{n_2=1}^{\infty} \exp \left[ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_2^2 \right] \right) \cdots \left( \sum_{n_{3N}=1}^{\infty} \exp \left[ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_{3N}^2 \right] \right), \\ &= \left( \sum_{n_i=1}^{\infty} \exp \left[ -\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_i^2 \right] \right)^{3N} \end{aligned} \quad (3.76)$$

On peut montrer qu'à haute température ( $T \rightarrow +\infty$ ), qu'on retrouve les résultats du cas classique. Dans ce cas, les niveaux d'énergie pour chaque particule sont très proches. Donc, on peut faire

une approximation et considérer que les nombres quantiques  $n_i$  se comporte comme des variables continues qui varient entre 0 et  $+\infty$ . Alors, on peut remplacer la somme par l'intégrale

$$\sum_{n_i=1}^{+\infty} \exp\left[-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_i^2\right] \approx \int_0^{+\infty} dx_i \exp\left[-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} x_i^2\right]. \quad (3.77)$$

Ce qui implique que la fonction de partition canonique devient

$$Z^{(c)}[T, V, N] = \left( \int_0^{+\infty} dx_i e^{-e_0 \frac{x_i^2}{k_b T}} \right)^{3N} = \left( \frac{\pi k_b T}{4e_0} \right)^{3N/2} = V^N \left( \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{3N/2}. \quad (3.78)$$

où on a utilisé le fait que

$$V = L^3, \quad \int_0^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad e_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (3.79)$$

Si on prend en compte l'indiscernabilité des particules, alors  $Z^{(c)}$  s'écrit

$$Z^{(c)}[T, V, N] = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad (3.80)$$

C'est exactement la même fonction de partition canonique du gaz parfait classique. Donc, les propriétés thermodynamique qu'on peut dériver à partir de cette fonction seront les mêmes ( $F$ ,  $S$ ,  $U$ ,  $p$ ,  $\mu$ , ...), voir le paragraphe précédent.

### 3.5 Systèmes composés d'oscillateurs harmoniques

D'après le modèle d'Einstein, les atomes d'un solide peuvent être assimilés à des oscillateurs harmoniques isotropes, qui peuvent vibrer dans trois directions indépendantes autour de la position d'équilibre. Dans cette section, on va étudier les deux approches, classique et quantique, de ce modèle et les comparer.

#### 3.5.1 Système d'oscillateurs classiques

Considérons un solide constitué de  $N$  atomes *discernables*. Ces derniers sont assimilés à des oscillateurs harmoniques classiques, à trois dimensions, d'énergie

$$h(q_i, p_i) = \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m} + m\omega^2 \frac{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}{2}, \quad H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N h(q_i, p_i). \quad (3.81)$$

où  $m$  est la masse de chaque atome et  $\omega$  est sa pulsation, et  $H$  est l'hamiltonien total du système.

Comme le cas du gaz parfait classique, les propriétés thermodynamiques de ce système sont calculées dans le cadre de l'ensemble canonique une fois la fonction de partition canonique est calculée.

##### (1) Fonction de partition canonique $Z^{(c)}$ :

Dans un solide, les particules sont discernables, alors, on ne divise pas par le facteur de Gibbs  $N!$ . En plus, la fonction de partition ne dépend pas du volume  $V$  ( $V$  est négligeable en général!).

Donc, la fonction de partition canonique s'écrit

$$Z^{(c)}[T, N] = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \exp(-\beta H(q_i, p_i)) = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \left\{ \underbrace{\int dx_i dy_i dz_i \exp\left(-\frac{\beta m \omega^2}{2} (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)\right)}_{=(2\pi k_b T / (m \omega^2))^{3/2}} \times \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)\right)}_{=(2m\pi k_b T)^{3/2}} \right\}, \quad (3.82)$$

où les intégrales sur les variables  $d^3q_i = dx_i dy_i dz_i$  et  $d^3p_i = dp_{x_i} dp_{y_i} dp_{z_i}$  sont de type gaussienne. On montre que la fonction de partition canonique du système totale est donnée par

$$Z[T, N] = \left( \frac{k_b T}{\hbar \omega} \right)^{3N}. \quad (3.83)$$

où  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ .

**(2) Énergie libre  $F$  :**

$$F[T, N] = -k_b T \ln Z^{(c)}[T, V, N] = -3N k_b T \ln \left( \frac{k_b T}{\hbar \omega} \right). \quad (3.84)$$

**(3) Entropie de ce système  $S$  :**

$$S[T, N] = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V, N} = \left\{ 1 + \ln \left( \frac{k_b T}{\hbar \omega} \right) \right\}. \quad (3.85)$$

**(4) Potentiel chimique  $\mu$  :**

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{V, T} = \frac{F}{N}. \quad (3.86)$$

**(5) Pression  $p$  :**

$$p = \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{N, T} = 0. \quad (3.87)$$

**(6) Énergie moyenne du système  $U$  :**

$$U = F + TS = 3N k_b T. \quad (3.88)$$

(7) Capacité calorifique  $C_V$  :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_b. \quad (3.89)$$

### 3.5.2 Système d'oscillateurs quantiques

Considérons un système constitué de  $N$  oscillateurs harmonique quantiques, discernables, à trois dimensions<sup>4</sup>. Ce système est maintenu à la température  $T$  par un thermostat. On ne divise pas par le facteur de Gibbs  $N!$  car les oscillateurs sont considérés discernables. L'énergie de chaque oscillateur est donnée par

$$e_{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}} = \hbar\omega \left( n_x^{(i)} + n_y^{(i)} + n_z^{(i)} + \frac{3}{2} \right), \quad n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)} = 0, 1, 2, \dots \quad (3.90)$$

où  $n_x^{(i)}, n_y^{(i)}$  et  $n_z^{(i)}$  sont les nombres quantiques associés à l'oscillateur  $i$ .

La densité de probabilité et la fonction de partition canoniques à une particule (d'un seul oscillateur harmonique) sont données par

$$\rho_{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}} = \frac{\exp(-\beta e_{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}})}{Z_c(T, V, 1)}, \quad (3.91)$$

$$Z_c(T, V, 1) = \sum_{n_x^{(i)}=0}^{\infty} \sum_{n_y^{(i)}=0}^{\infty} \sum_{n_z^{(i)}=0}^{\infty} \exp(-\beta e_{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}}). \quad (3.92)$$

(1) Fonction de partition canonique  $Z^{(c)}$  :

Car les particules de ce système n'interagissent pas entre elles, alors la fonction de partition totale est juste le produit de toutes les fonction de partition de toutes les oscillateurs. On écrit donc

$$\begin{aligned} Z_c(T, N) &= \sum_{\{n_x^{(1)}, n_y^{(1)}, n_z^{(1)}\}} \cdots \sum_{\{n_x^{(N)}, n_y^{(N)}, n_z^{(N)}\}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N e_{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}}\right) \\ &= \underbrace{\sum_{\{n_x^{(1)}, n_y^{(1)}, n_z^{(1)}\}} \exp(-\beta e_{n_x^{(1)}, n_y^{(1)}, n_z^{(1)}})}_{=Z_c(T, 1)} \cdots \underbrace{\sum_{\{n_x^{(N)}, n_y^{(N)}, n_z^{(N)}\}} \exp(-\beta e_{n_x^{(N)}, n_y^{(N)}, n_z^{(N)}})}_{=Z_c(T, 1)} \\ &= [Z_c(T, 1)]^N. \end{aligned} \quad (3.93)$$

Calculons, maintenant, la fonction de partition canonique à une particule  $Z_c(T, 1)$

$$\begin{aligned} Z_c(T, 1) &= \sum_{n_x^{(i)}=0}^{\infty} \exp\left[-\beta \hbar\omega \left(n_x^{(i)} + \frac{1}{2}\right)\right] \sum_{n_y^{(i)}=0}^{\infty} \exp\left[-\beta \hbar\omega \left(n_y^{(i)} + \frac{1}{2}\right)\right] \sum_{n_z^{(i)}=0}^{\infty} \exp\left[-\beta \hbar\omega \left(n_z^{(i)} + \frac{1}{2}\right)\right]. \\ &= Z_c^{(x)}(T, 1) \times Z_c^{(y)}(T, 1) \times Z_c^{(z)}(T, 1) \end{aligned} \quad (3.94)$$

où

$$\begin{aligned} Z_c^{(r)}(T, 1) &= \sum_{n_r^{(i)}=0}^{\infty} \exp\left[-\beta \hbar\omega \left(n_r^{(i)} + \frac{1}{2}\right)\right], \quad \text{pour } r = x, y, z \\ &= \exp\left[-\frac{\beta \hbar\omega}{2}\right] \times \sum_{n_r^{(i)}=0}^{\infty} \exp[-\beta \hbar\omega n_r^{(i)}]. \end{aligned} \quad (3.95)$$

4. Dans le modèle d'Einstein, les atomes d'un solide sont représentés par des oscillateurs harmoniques à 3 dimensions qui vibrent à la même fréquence.



On peut calculer la somme sur  $n_r^{(i)}$  à l'aide de la somme d'une série géométrique<sup>5</sup>, alors

$$\sum_{n_r^{(i)}=0}^{\infty} \exp[-\beta \hbar \omega]^{n_r^{(i)}} = \frac{1}{1 - \exp[-\beta \hbar \omega]} = \frac{\exp(\frac{\beta \hbar \omega}{2})}{\exp(\frac{\beta \hbar \omega}{2}) - \exp(-\frac{\beta \hbar \omega}{2})} = \frac{\exp(\frac{\beta \hbar \omega}{2})}{2 \sinh(-\frac{\beta \hbar \omega}{2})}. \quad (3.97)$$

Donc,

$$Z_c^{(r)}(T, 1) = \frac{1}{2 \sinh(-\frac{\beta \hbar \omega}{2})} \quad (3.98)$$

et

$$Z_c(T, 1) = \left[ 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]^{-3}, \quad Z_c(T, N) = \left[ 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right]^{-3N}. \quad (3.99)$$

**(2) Énergie libre  $F$  :**

On calcule maintenant l'énergie libre de ce système,

$$\begin{aligned} F[T, N] &= -k_b T \ln Z_c(T, N), \\ &= 3Nk_b T \ln \left[ 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right] = \frac{3}{2} N \hbar \omega + 3Nk_b T \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)). \end{aligned} \quad (3.100)$$

**(3) Potentiel chimique  $\mu$  et pression  $p$  :**

Le potentiel chimique et la pression sont donnés par

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{T, V} = \frac{F}{N}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T, N} = 0. \quad (3.101)$$

Donc, la pression est nulle comme prévu car les oscillateurs harmoniques n'ont pas un mouvement de translation.

**(4) Entropie  $S$  :**

On dérive par rapport à  $T$  pour obtenir l'entropie, alors

$$\begin{aligned} S[T, N] &= -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_{V, N} = 3Nk_b \left\{ \frac{\beta \hbar \omega}{2} \coth\left(-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) - \ln \left[ 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right] \right\} \\ &= 3Nk_b \left\{ \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} - \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \right\}. \end{aligned} \quad (3.102)$$

**(5) Énergie interne  $U$  :**

L'énergie interne est

$$\begin{aligned} U &= F + TS = \frac{3}{2} N \hbar \omega \coth\left(-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \\ &= 3N \hbar \omega \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \right\}. \end{aligned} \quad (3.103)$$

---

5. La somme d'une suite géométrique est donnée par :

$$\sum_{n=0}^m q^n = \frac{1 - q^{m+1}}{1 - q}. \quad (3.96)$$

Cette équation est très importante, car elle nous permet de calculer à la fois l'énergie moyenne de chaque oscillateur harmonique et la valeurs moyenne de ses nombres quantiques. Alors,

$$U = N \langle e_{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}} \rangle = \hbar\omega N \left( \frac{3}{2} + \langle n_x^{(i)} \rangle + \langle n_y^{(i)} \rangle + \langle n_z^{(i)} \rangle \right). \quad (3.104)$$

Donc,

$$\langle e_{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}} \rangle = 3\hbar\omega \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right\}, \quad \langle n_{x,y,z}^{(i)} \rangle = \hbar\omega \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \quad (3.105)$$

A haute température ( $T \rightarrow \infty$  ou  $\beta\hbar\omega \rightarrow 0$ ), l'énergie interne dans le cas quantique tend vers l'énergie interne classique. On a

$$\exp(\beta\hbar\omega) \approx 1 + \beta\hbar\omega + \frac{1}{2}(\beta\hbar\omega)^2 + \dots \quad (3.106)$$

alors

$$\frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \approx \frac{1}{\beta\hbar\omega(1 + \beta\hbar\omega/2 + \dots)} = \frac{1 - \beta\hbar\omega/2 + \dots}{\beta\hbar\omega} = \frac{1}{\beta\hbar\omega} - \frac{1}{2} + \dots \quad (3.107)$$

On substitue cette formule dans l'équation (3.103), on retrouve le résultat du cas classique

$$U \approx 3Nk_bT + \dots \quad (3.108)$$

A basse température ( $T \rightarrow 0$  ou  $\beta\hbar\omega \rightarrow \infty$ ), on a

$$\lim_{\beta\hbar\omega \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right\} = 0. \quad (3.109)$$

alors,

$$U = \frac{3}{2}N\hbar\omega + \dots \quad (3.110)$$

Dans ce cas, on obtient la plus grande déviation sur le résultat classique <sup>6</sup>.

#### (6) Capacité calorifique $C_V$ :

Calculons maintenant la capacité calorifique de ce système,

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{N,V} = 3Nk_b(\beta\hbar\omega)^2 \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2}. \quad (3.111)$$

Les limites à haute et basse température sont donné par

$$C_V \approx 3Nk_b + \dots, \quad \text{pour} \quad T \rightarrow \infty. \quad (3.112)$$

$$C_V \approx 0, \quad \text{pour} \quad T \rightarrow 0. \quad (3.113)$$

$$(3.114)$$

De la même manière, on peut tracer la variation de  $C_V$ , voir Fig. (3.4).

6. Cette énergie s'appelle l'énergie du point zéro ou l'énergie du point zéro du vide quantique, c'est la plus petite valeur d'énergie que l'oscillateur harmonique quantique puisse l'avoir (on dit que l'oscillateur est dans son état fondamental).

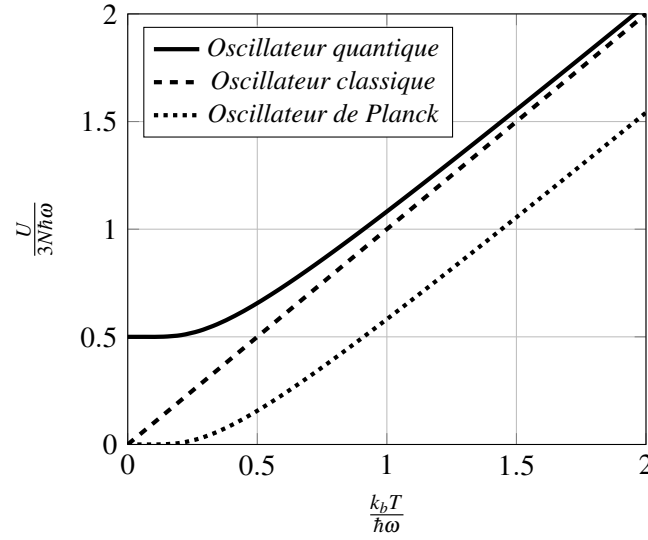


FIGURE 3.3 – Variation de l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique : (1) La courbe en continue représente la variation de l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique quantique, voir l'éq. (3.103). (2) la courbe en pointillé représente la variation de l'énergie moyenne d'un oscillateur de Planck (L'énergie de l'état fondamentale de l'oscillateur de Planck est nulle). (3) La courbe en discontinue représente la variation de l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique classique.

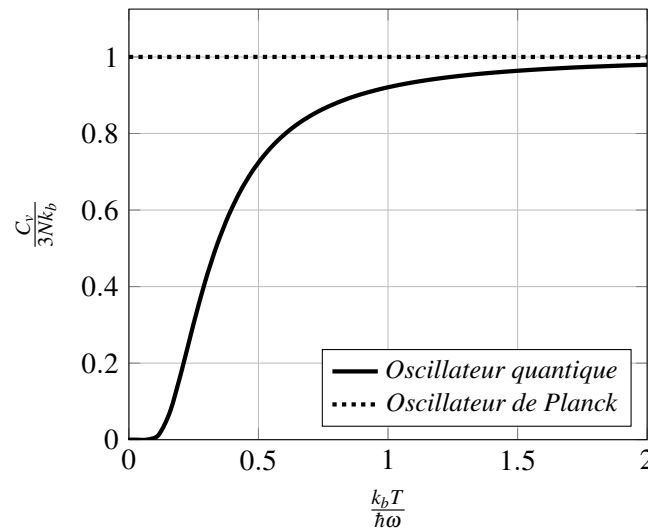


FIGURE 3.4 – Variation de la capacité calorifique d'un oscillateur harmonique : (1) La courbe en continue décrit la variation de  $C_V$  en terme de  $T$  de l'oscillateur harmonique quantique. (2) La courbe en pointillé représente  $C_V$  de l'oscillateur de Planck.

### 3.6 Paramagnétisme

Si on met une substance, qui ne possède pas une aimantation spontanée, dans un champs magnétique  $\vec{B}$ . Si les moments magnétiques de ses atomes ont tendance à s'aligner vers la direction de  $\vec{B}$ , on appelle ce phénomène le *paramagnétisme*. ç.à.d. la substance acquiert une aimantation dirigée dans le même sens du champs magnétique d'excitation  $\vec{B}$ . Considérons un système composé de  $N$  particules discernables de spin  $1/2$  ( $S^{(k)} = 1/2$ ) placé dans un champ magnétique  $\vec{B} = B\vec{e}_z$  (parallèle à l'axe  $\hat{z}$ ), en contact avec un thermostat à la température  $T$ . L'énergie de chaque particule (la particule  $k$  par exemple) est donnée par

$$e^{(k)} = -\tilde{\mu}BS_{z_i}^{(k)}, \quad \text{avec} \quad S_{z_i}^{(k)} = -1/2, +1/2. \quad (3.115)$$

où  $\tilde{\mu}$  est le moment magnétique de chaque particule, et  $k = 1, 2, \dots, N$ .

On suppose que les interactions mutuelles entre les particules de ce système sont absentes, alors, la fonction de partition canonique  $Z^{(c)}$  s'écrit

$$Z^{(c)}[T, B, N] = Z^{(c)}[T, B, 1]^N. \quad (3.116)$$

où  $Z^{(c)}[T, B, 1]$  est la fonction de partition canonique d'une particule. . D'après l'équation (3.115), chaque particule possède deux valeurs d'énergie possibles (deux niveaux), qu'on les notes par

$$e_1^{(k)} = -\frac{\tilde{\mu}B}{2}, \quad e_2^{(k)} = \frac{\tilde{\mu}B}{2}. \quad (3.117)$$

La fonction de partition canonique de la particule  $k$  est donc

$$\begin{aligned} Z^{(c)}[T, B, 1] &= e^{-\beta e_1^{(k)}} + e^{-\beta e_2^{(k)}}, \\ &= e^{\frac{\tilde{\mu}B}{2}} + e^{-\frac{\tilde{\mu}B}{2}} = 2 \cosh(\tilde{\mu}B\beta/2). \end{aligned} \quad (3.118)$$

Donc, la fonction de partition canonique du système totale est

$$Z^{(c)}(T, B, N) = [2 \cosh(\beta \tilde{\mu}B/2)]^N.$$

L'énergie libre  $F(T, B, N)$  du système est,

$$F(T, B, N) = -Nk_bT \ln[2 \cosh(\beta \tilde{\mu}B/2)].$$

L'entropie  $S(T, B, N)$  et le potentiel chimique  $\mu$  sont donnés par

$$S = Nk_b \ln[2 \cosh(\beta \tilde{\mu}B/2)] - \frac{\tilde{\mu}BN}{2T} \tanh\left(\frac{\tilde{\mu}B}{2k_bT}\right). \quad (3.119)$$

et

$$\mu = -k_bT \ln[2 \cosh(\beta \tilde{\mu}B/2)]. \quad (3.120)$$

L'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  et la capacité calorifique  $C_V$ ,

$$\langle E \rangle = -\frac{\tilde{\mu}BN}{2} \tanh\left(\frac{\tilde{\mu}B}{2k_bT}\right). \quad (3.121)$$

$$C_V = \frac{\tilde{\mu}^2 B^2 N}{4k_b T^2} \frac{1}{\left(\cosh\left(\frac{\tilde{\mu}B}{2k_bT}\right)\right)^2} \quad (3.122)$$

On définit l'aimantation totale du système  $M$  par

$$E = -BM, \quad M = \sum_{k=1}^N m^{(k)}, \quad m^{(k)} = \tilde{\mu} S_{z_i}^{(k)}. \quad (3.123)$$

où  $m^{(k)}$  est l'aimantation par particule, et  $E$  est l'énergie totale du système.

On peut montrer que la valeur moyenne de  $M$  est donnée par

$$\langle M \rangle = - \frac{\partial F(T, B, N)}{\partial B}.$$

Donc, l'aimantation totale et l'aimantation par particule sont données par

$$\langle M \rangle = \frac{\tilde{\mu} N}{2} \tanh\left(\frac{\tilde{\mu} B}{2k_b T}\right). \quad (3.124)$$

$$\langle m^{(k)} \rangle = \frac{\tilde{\mu}}{2} \tanh\left(\frac{\tilde{\mu} B}{2k_b T}\right) \quad (3.125)$$

### 3.7 Système à plusieurs niveaux

On considère un solide composé de  $N$  atomes discernables de moment magnétique  $\vec{M}_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) sans interaction entre eux. Le solide est placé dans un champ magnétique  $\vec{B}$  parallèle à l'axe  $Oz$  et il se trouve à l'équilibre thermique à la température  $T$ . On suppose que la composante  $M_i^z$  du vecteur  $\vec{M}_i$  peut prendre les valeurs :

$$-\frac{m}{2}, \dots, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}, \dots, +\frac{m}{2} \quad (3.126)$$

L'énergie de l'atome  $i$  et le champ magnétique extérieur sont données par :

$$E_i = \alpha \vec{B} \cdot \vec{M}_i \quad \text{et} \quad \vec{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} \quad (3.127)$$

où  $\alpha$  est une constante, et  $M_i^z$  est la troisième composante du spin de l'atome.

Donc, l'énergie totale du solide est :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N E_i = \alpha \sum_{i=1}^N \vec{B} \cdot \vec{M}_i = \alpha B \sum_{i=1}^N M_i^z. \\ &= \alpha B (M_1^z + M_2^z + \dots + M_N^z). \end{aligned} \quad (3.128)$$

#### (1) Fonction de partition canonique du solide $Z(T, B, N)$ :

On obtient la fonction de partition canonique en sommant sur toutes les valeurs possibles de  $M_i^z$  de tous les atomes. Alors,

$$\begin{aligned} Z(T, B, N) &= \sum_{M_1^z = -m/2}^{+m/2} \sum_{M_2^z = -m/2}^{+m/2} \times \dots \times \sum_{M_N^z = -m/2}^{+m/2} e^{-\beta \alpha B \sum_{i=1}^N M_i^z} \\ &= \sum_{M_1^z = -m/2}^{+m/2} e^{-\beta \alpha B M_1^z} \sum_{M_2^z = -m/2}^{+m/2} e^{-\beta \alpha B M_2^z} \times \dots \times \sum_{M_N^z = -m/2}^{+m/2} e^{-\beta \alpha B M_N^z} \\ &= [Z(T, B, 1)]^N \end{aligned}$$

Dans la suite, on pose  $m = 5$ . Alors, la fonction de partition canonique à un atome devient

$$\begin{aligned} Z(T, B, 1) &= \sum_{M_i^z = -5/2}^{+5/2} e^{-\beta \alpha B M_i^z} = e^{\frac{5}{2} \alpha \beta B} \sum_{n=0}^5 e^{-\beta \alpha B n} = e^{\frac{5}{2} \alpha \beta B} \sum_{n=0}^5 [e^{-\beta \alpha B}]^n \\ &= e^{\frac{5}{2} \alpha \beta B} \frac{1 - e^{-6 \alpha \beta B}}{1 - e^{-\alpha \beta B}} = \frac{e^{\frac{5}{2} \alpha \beta B} - e^{-\frac{7}{2} \alpha \beta B}}{1 - e^{-\alpha \beta B}} = \frac{e^{3 \alpha \beta B} - e^{-3 \alpha \beta B}}{e^{\alpha \beta B/2} - e^{-\alpha \beta B/2}} \end{aligned}$$

où on a fait le changement d'indice :  $M_i^z = n - m/2$  et la somme de la série géométrique. Donc,

$$\begin{aligned} Z(T, B, N) &= \left[ \frac{e^{3 \alpha \beta B} - e^{-3 \alpha \beta B}}{e^{\alpha \beta B/2} - e^{-\alpha \beta B/2}} \right]^N \\ &= \left[ \frac{\sinh\left[\frac{3 \alpha B}{kT}\right]}{\sinh\left[\frac{\alpha B}{2kT}\right]} \right]^N \end{aligned}$$

(2) L'énergie libre  $F(T, B, N)$  :

$$\begin{aligned} F(T, B, N) &= -kT \ln Z(T, B, N) \\ &= -kTN \ln \left[ \frac{\sinh\left[\frac{3 \alpha B}{kT}\right]}{\sinh\left[\frac{\alpha B}{2kT}\right]} \right] \end{aligned}$$

(3) L'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{Z(T, B, N)} \sum_{M_1^z = -5/2}^{+5/2} \sum_{M_2^z = -5/2}^{+5/2} \times \dots \times \sum_{M_N^z = -5/2}^{+5/2} E e^{-\beta E} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z(T, B, N)) = -N \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[ \frac{\sinh\left[\frac{3 \alpha B}{kT}\right]}{\sinh\left[\frac{\alpha B}{2kT}\right]} \right] \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \beta} &= \frac{1}{\frac{\partial \beta}{\partial T}} = \frac{1}{\frac{\partial(kT)}{\partial T}} = \frac{1}{-kT^2} = -kT^2 \\ \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left( \sinh \left[ \frac{3 \alpha B}{kT} \right] \right) - \ln \left( \sinh \left[ \frac{\alpha B}{2kT} \right] \right) \right\} &= -\frac{\alpha B}{kT^2} \left\{ 3 \frac{\cosh\left[\frac{3 \alpha B}{kT}\right]}{\sinh\left[\frac{3 \alpha B}{kT}\right]} - \frac{1}{2} \frac{\cosh\left[\frac{\alpha B}{2kT}\right]}{\sinh\left[\frac{\alpha B}{2kT}\right]} \right\} \end{aligned}$$

alors

$$\langle E \rangle = -\alpha BN \left\{ 3 \coth \left[ \frac{3 \alpha B}{kT} \right] - \frac{1}{2} \coth \left[ \frac{\alpha B}{2kT} \right] \right\}$$

(3) Chaleur spécifique  $C_V$  :

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \\ &= -\alpha BN \left\{ -3 \frac{3 \alpha B}{kT^2} \frac{-1}{\sinh^2\left[\frac{3 \alpha B}{kT}\right]} + \frac{1}{2} \frac{\alpha B}{2kT^2} \frac{-1}{\sinh^2\left[\frac{\alpha B}{2kT}\right]} \right\} \\ &= -kN \left( \frac{\alpha B}{kT} \right)^2 \left\{ \frac{9}{\sinh^2\left[\frac{3 \alpha B}{kT}\right]} - \frac{1}{4} \frac{1}{\sinh^2\left[\frac{\alpha B}{2kT}\right]} \right\} \end{aligned}$$

(4) L'entropie  $S$  :

$$\langle E \rangle = F + TS \quad \Rightarrow \quad S = \frac{\langle E \rangle - F}{T}$$

Donc,

$$S(T, B, N) = -\frac{\alpha BN}{T} \left\{ 3 \coth \left[ \frac{3\alpha B}{kT} \right] - \frac{1}{2} \coth \left[ \frac{\alpha B}{2kT} \right] \right\} + kN \ln \left[ \frac{\sinh \left[ \frac{3\alpha B}{kT} \right]}{\sinh \left[ \frac{\alpha B}{2kT} \right]} \right]$$

(5) Moment magnétique moyen par atome  $\langle M_i^z \rangle$  :

$$\begin{aligned} \langle M_i^z \rangle &= \frac{1}{Z(T, B, N)} \sum_{M_1^z=-5/2}^{+5/2} \times \cdots \times \sum_{M_i^z=-5/2}^{+5/2} \times \cdots \times \sum_{M_N^z=-5/2}^{+5/2} M_i^z e^{-\beta \alpha \sum_{i=1}^N B M_i^z} \\ &= \underbrace{\sum_{M_1^z=-5/2}^{+5/2} \frac{e^{-\alpha \beta B M_1^z}}{Z(T, B, 1)}}_{=1} \times \cdots \times \sum_{M_i^z=-5/2}^{+5/2} M_i^z \frac{e^{-\alpha \beta B M_i^z}}{Z(T, B, 1)} \times \cdots \times \underbrace{\sum_{M_N^z=-5/2}^{+5/2} \frac{e^{-\alpha \beta B M_N^z}}{Z(T, B, 1)}}_{=1} \\ &= \sum_{M_i^z=-5/2}^{+5/2} M_i^z \frac{e^{-\alpha \beta B M_i^z}}{Z(T, B, 1)} = -\frac{1}{\alpha \beta} \frac{\partial \sum_{M_i^z=-5/2}^{+5/2} e^{-\alpha \beta B M_i^z}}{\partial B} = -\frac{1}{\alpha \beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln(Z(T, B, 1)) \\ &= -\frac{1}{\alpha \beta} \frac{\partial}{\partial B} \left\{ \ln \left( \sinh \left[ \frac{3\alpha B}{kT} \right] \right) - \ln \left( \sinh \left[ \frac{\alpha B}{2kT} \right] \right) \right\} \\ &= -3 \coth \left[ \frac{3\alpha B}{kT} \right] + \frac{1}{2} \coth \left[ \frac{\alpha B}{2kT} \right] \end{aligned}$$

et le moment magnétique moyen totale du solide est

$$\langle M_{tot}^z \rangle = \sum_{i=1}^N \langle M_i^z \rangle = -N \left\{ 3 \coth \left[ \frac{3\alpha B}{kT} \right] - \frac{1}{2} \coth \left[ \frac{\alpha B}{2kT} \right] \right\}$$

### 3.8 Statistique de Maxwell-Boltzmann et Fluctuations

Pour dériver la distribution de probabilité de Maxwell-Boltzmann, on va comparer la probabilité de l'ensemble micro-canonique et canonique.

#### 3.8.1 Statistique de Maxwell-Boltzmann

La probabilité de trouver un système de l'ensemble canonique dans un état microscopique  $(q_i, p_i)$  est

$$dp = \frac{1}{h^{3N}} \rho_c(q_i, p_i) dq^{3N} dp^{3N} = \frac{1}{h^{3N}} \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i))}{Z} dq^{3N} dp^{3N} \quad (3.129)$$

où on a pris en compte le facteur de Gibbs.

D'après le premier postulat de la physique statistique (équiprobabilité des états microscopiques), cette probabilité est constante sur la surface d'énergie  $H(q_i, p_i) = E$  dans l'espace des phases. Alors, la probabilité de trouver le système dans un état microscopique d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$  est

$$dp = \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i))}{Z} \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E+dE} dq^{3N} dp^{3N} \quad (3.130)$$

où

$$\begin{aligned} \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(q_i, p_i) \leq E+dE} dq^{3N} dp^{3N} &= \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left[ \frac{1}{h^{3N}} \int_{H(q_i, p_i) \leq E} dq^{3N} dp^{3N} \right] dE, \\ &= g(E) dE \end{aligned} \quad (3.131)$$

où  $\Sigma(E)$  est le volume de l'espace des phases divisé par  $h^{3N}$ , et  $g(E)$  est la densité d'état sur la surface d'énergie. Ces deux derniers sont reliés par la relation suivante

$$\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = g(E) = \Omega(E). \quad (3.132)$$

où  $\Omega(E)$  est le nombre d'état microscopiques accessibles au système.

Donc, la fonction de partition canonique et la probabilité sont exprimés en fonction de la densité d'état  $g(E)$  comme suit

$$p(E) = \frac{g(E)}{Z} e^{-\beta E}, \quad Z = \int_0^{+\infty} g(E) e^{-\beta E} dE. \quad (3.133)$$

En mécanique quantique, on remplace la densité d'état  $g(E)$  par le degré de dégénérescence  $g_E$ . La probabilité donnée par l'éq.(3.133) est la probabilité de la statistique de Maxwell-Boltzmann. Elle nous donne toutes les informations sur un système physique si le spin de ces constituants n'est pas pris en compte<sup>7</sup>.

### 3.8.2 Fluctuations

La densité de probabilité pour trouver un système d'énergie  $E$ , maintenu à une température constante  $T$ , est donnée par

$$p(E) = \frac{g(E)}{Z} e^{-\beta E}. \quad (3.134)$$

L'énergie la plus probable correspond au maximum de la fonction  $p(E)$ , alors

$$\left. \frac{\partial p(E)}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial g(E)}{\partial E} - g(E)\beta \right) e^{-\beta E} \Big|_{E=E^*} = 0. \quad (3.135)$$

De cette égalité et l'éq. (3.132), on tire une relation entre l'énergie la plus probable  $E^*$  est l'entropie du système. On a

$$\frac{1}{g(E)} \frac{\partial g(E)}{\partial E} \Big|_{E=E^*} = \frac{1}{k_b T} = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \Big|_{E=E^*}. \quad (3.136)$$

ce qui implique que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \frac{1}{T}. \quad (3.137)$$

Cette formule nous rappelle de la relation entre l'entropie et l'énergie interne dans l'ensemble micro-canonique. Donc, l'énergie la plus probable  $E^*$  correspond à l'énergie interne et identique à la valeur moyenne de toutes les énergie  $E$  dans l'ensemble canonique ( $E^* = U = \langle E \rangle$ ).

7. Si le spin est pris en compte, alors on applique la statistique de Bose-Einstein si le système est composé de bosons (particules de spin entier), et la statistique de Fermi-Dirac si les particules du système sont des fermions (spin demi-entier).



Calculons, maintenant, l'énergie moyenne et l'écart-type  $\sigma_E$  par rapport à  $\langle E \rangle$  dans l'ensemble canonique. L'énergie moyenne est donnée par

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E e^{-\beta E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (3.138)$$

Par définition, l'écart-type  $\sigma_E$  est

$$\sigma_E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}. \quad (3.139)$$

on peut montrer que

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_i E^2 e^{-\beta E} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_i e^{-\beta E} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( Z \frac{\partial}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( Z \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \end{aligned} \quad (3.140)$$

avec

$$\langle E \rangle^2 = \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)^2 \quad (3.141)$$

alors

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z} = \sqrt{-\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle} = \sqrt{-\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle} = \sqrt{kT^2 C_V} \quad (3.142)$$

où on a utilisé le fait que

$$\frac{\partial T}{\partial \beta} = -kT^2, \quad C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}. \quad (3.143)$$

Pour un gaz parfait, l'énergie moyenne est  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_b T$ , alors le rapport  $\sigma_E$  sur  $\langle E \rangle$  est proportionnelle à l'inverse de la racine du nombre de particules  $N$ ,

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3.144)$$

Si on prend la limite  $N \rightarrow \infty$ , alors ce rapport s'annule. Ce qui implique, que l'énergie la plus probable est égale exactement à l'énergie moyenne si le nombre de particule  $N$  est très grand.

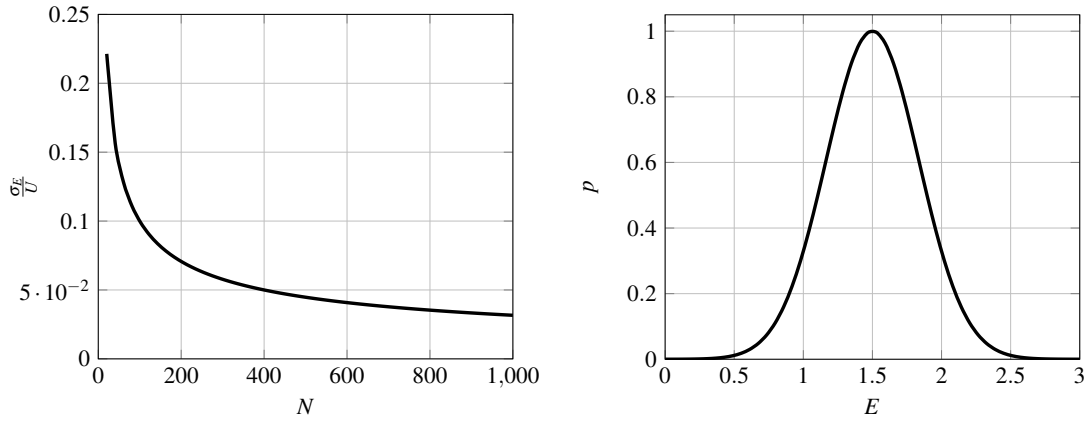
Regardons, maintenant, la probabilité  $p$ , donné par l'éq. (3.134), au voisinage de  $E = E^*$ . On peut montrer que

$$\begin{aligned} \ln(g(E) \exp(-\beta E)) \Big|_{E=E^*} &\approx \ln(g(E^*)) - \beta E^* + \left[ \ln(g(E) \exp(-\beta E)) \right] (E - E^*) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left[ \ln(g(E) \exp(-\beta E)) \right] (E - E^*)^2 \dots \\ &= -\beta(U - TS) - \frac{1}{2k_b T^2 C_V} (E - U)^2. \end{aligned} \quad (3.145)$$

Donc, au voisinage de  $E = E^*$ , la probabilité est donnée par

$$p = \exp\left(-\frac{(E - U)^2}{2k_b T^2 C_V}\right) = \exp\left(-\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{2\sigma_E^2}\right). \quad (3.146)$$

d'où la statistique de Maxwell-Boltzmann.



(a) Variation de l'écart type  $\sigma_E$  sur l'énergie moyenne  $U$  en fonction de  $N$ . (b) Variation de la probabilité au voisinage de  $E = E^*$  en fonction de l'énergie.

### 3.8.3 Théorème de l'équipartition

Si l'énergie d'une particule est une somme des termes quadratiques, la contribution de chaque degré de liberté à son énergie moyenne est  $k_b T/2$  quelque soit la nature du terme. Si l'hamiltonien du système s'écrit sous la forme

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^{3N} (A_i p_i^2 + B_i q_i^2). \quad (3.147)$$

Alors, son énergie moyenne est donnée par

$$\langle H \rangle = \frac{6}{2} N k_b T. \quad (3.148)$$

## 3.9 Exercices et problèmes

### Exercice 1 : Gaz parfait dans un potentiel unidimensionnel

On considère un gaz parfait, à 3 dimensions, composé de  $N$  particules indiscernable sans interactions de masse  $m$ , en contact avec un thermostat et un réservoir de particules, dans un cylindre de section  $\tilde{S}$ . Chaque particule de ce gaz est soumise à une force extérieur dont sont énergie potentiel est donné par :

$$U(z_i) = A z_i^r. \quad (3.149)$$

où  $0 \leq z_i \leq \infty$  est l'altitude de chaque particule,  $A$  est une constante positive et  $r > 0$ .

- (1) Écrire l'hamiltonien de chaque particule.
- (2) Montrer que la fonction de partition canonique à une particule s'écrit sous la forme

$$Z_c[T, \tilde{S}, 1] = f(T, \tilde{S}) \frac{1}{r} \left( \frac{kT}{A} \right)^{1/r} \Gamma(1/r). \quad (3.150)$$

où  $f(T, \tilde{S})$  est une fonction à déterminer.

**Remarque :** faites le changement de variable suivant  $z_i = \left( \frac{kT}{A} \right)^{1/r} X_i^{1/r}$  pour calculer  $Z_c[T, \tilde{S}, 1]$ .

Déduire la fonction de partition grand-canonique  $Z_c[T, \tilde{S}, N]$  du système total.

- (3) Calculer l'énergie de ce système.
- (4) Calculer l'entropie  $S$  du système.
- (5) Calculer l'énergie moyenne du système  $\langle E \rangle$ .
- (6) Calculer l'énergie moyenne dans les cas  $r = 1$  et  $r = 2$ .

**Exercice 2 : Gaz dans un puits de potentiel harmonique**

Considérons un gaz composé de  $N$  particules indiscernables sans interaction de masse  $m$ , maintenu à la température  $T$ . Chaque particule de ce gaz est placée dans un puits de potentiel harmonique sous la forme

$$V(x_i, y_i, z_i) = \frac{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}{2V^{2/3}}, \quad -\infty < x_i, y_i, z_i < +\infty.$$

où  $V$  est le volume du récipient, et  $(x_i, y_i, z_i)$  sont les coordonnées de chaque particule.

- (1) Calculer la fonction de partition canonique de ce système.
- (2) Dédurre l'énergie de ce système.
- (3) Calculer la pression de ce gaz. Dédurre son équation d'état.
- (4) Calculer l'entropie, l'énergie moyenne et la capacité calorifique de ce système.

**Rappel :** l'hamiltonien d'un système est  $H = T + V$  où  $T$  est l'énergie cinétique et  $V$  est l'énergie potentiel.

**Exercice 3 : Gaz parfait non-harmonique**

Considérons un gaz parfait non-harmonique constitué de  $N$  particules de masse  $m$  sans interactions, maintenu à la température  $T$ . Ce gaz se retrouve dans une boîte, en 3-dimensions, de volume  $V$ . L'hamiltonien de ce système est donné par

$$H = \sum_{i=1}^N A |\vec{p}_i|^s. \quad (3.151)$$

$A$  est une constante et  $p_i$  est la quantité de mouvement de la particule  $i$ .

- (1) Montrer que la fonction de la partition canonique s'écrit sous la forme

$$Z^{(c)}[T, V, N] = \frac{1}{N!} \left[ \frac{4\pi V}{h^3} \left( \frac{k_b T}{A} \right)^{3/s} \int_0^{+\infty} dx_i x_i^2 e^{-x_i^s} \right]^N. \quad (3.152)$$

Utiliser les coordonnées sphériques puis le changement de variable suivant

$$x_i = \left( \frac{A}{k_b T} \right)^{1/s} |\vec{p}_i|. \quad (3.153)$$

pour montrer cette formule.

- (2) Trouver la formule finale de la fonction de partition canonique  $Z^{(c)}[T, V, N]$ .

Utiliser la définition suivante de la fonction  $\Gamma$

$$\frac{1}{s} \Gamma(d/s) = \int_0^{+\infty} x^{d-1} e^{-x^s} dx. \quad (3.154)$$

pour trouver la formule finale.

- (3) Calculer l'énergie libre  $F[T, V, N]$ .
- (4) Calculer la pression  $p$ .
- (5) Calculer l'entropie  $S[T, V, N]$  et l'énergie interne  $U$ .
- (6) Calculer le potentiel chimique  $\mu$ .

(7) Montrer qu'on retrouve la fonction de partition canonique d'un gaz parfait ordinaire si on prend  $s = 2$  et  $A^{-1} = 2m$ .

Utiliser les formules suivantes pour retrouver les résultats

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(1+z) = z\Gamma(z). \quad (3.155)$$

Formule de Stirling :

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N. \quad (3.156)$$

Coordonnées sphériques :

$$d^3 p_i = |\vec{p}_i|^2 d|\vec{p}_i| d\Omega = |\vec{p}_i|^2 d|\vec{p}_i| \sin(\theta) d\theta d\phi. \quad (3.157)$$

### Problème 1 : Sublimation

*Le but de cet exercice est d'étudier le phénomène de sublimation où le changement d'un corps pur de sa forme solide en sa forme gazeuse.*

On considère un système composé d'un gaz parfait monoatomique et un solide. Ces deux derniers sont constitués des mêmes particules de masse  $m$  et de spin nul. On néglige le volume du solide par rapport au volume du gaz  $V$  (Donc, le volume du système est  $V$ ). Le système total est maintenu à la température  $T$  par un thermostat. On note par  $N_g$  le nombre de particules du gaz, et par  $N_s$  le nombre de particules du solide, donc, le nombre des particules du système total est  $N = N_g + N_s$ .

#### (I) Propriétés thermodynamiques du gaz

L'hamiltonien total du gaz est donné par

$$H = \sum_{i=1}^{N_g} \left( \frac{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}{2m} \right). \quad (3.158)$$

- (1) Calculer la fonction de partition canonique du gaz  $Z_g[T, V, N_g]$ .
- (2) Calculer l'énergie libre  $F_g[T, V, N_g]$ .
- (3) Calculer l'entropie  $S_g[T, V, N_g]$ , la pression  $P_g$  et le potentiel chimique de ce gaz  $\mu_g$ .
- (4) Calculer l'énergie moyenne  $\langle E_g \rangle$  par deux méthodes. Déduire la capacité calorifique du système  $C_V$ . (**voir la section (3.4)**).

#### (II) Propriétés thermodynamiques du solide

Le solide est assimilé à un système de  $N_s$  oscillateurs harmoniques quantiques sans interactions (modèle d'Einstein). L'énergie de chaque oscillateur est

$$e_{n_{x_i}, n_{y_i}, n_{z_i}} = -\varepsilon_0 + \hbar\omega(3/2 + n_{x_i} + n_{y_i} + n_{z_i}), \quad n_{x_i}, n_{y_i}, n_{z_i} = 0, 1, 2, \dots + \infty. \quad (3.159)$$

où  $\varepsilon_0 > 0$  et  $\omega > 0$  sont des constantes.

- (1) Que représentent l'énergie  $\varepsilon_0$  et la pulsation  $\omega$  ?
- (2) Calculer la fonction de partition canonique du solide  $Z_s[T, N_s]$ .
- (3) Calculer son énergie libre  $F_s[T, N_s]$ .
- (4) Calculer l'entropie  $S_s[T, N_s]$ , la pression  $P_s$  et le potentiel chimique du solide  $\mu_s$ .
- (5) Calculer l'énergie moyenne  $\langle E_s \rangle$ , et déduire la valeur moyenne de  $\langle \sum_{i=1}^{N_s} (n_{x_i} + n_{y_i} + n_{z_i}) \rangle$ . Calculer la capacité calorifique du système  $C_V$ .
- (6) Déterminer l'énergie moyenne et  $C_V$  à haute température ? Commenter le résultat. (**voir la section (3.5)**).

#### (III) Équilibre gaz-solide

Le but de cette partie est de calculer le nombre des particules du gaz  $\tilde{N}_g$  à l'équilibre thermodynamique.

- (1) Écrire la fonction de partition canonique du système gaz-solide à l'équilibre.
- (2) Montrer que à l'équilibre, les potentiels chimiques du gaz et du solide sont égaux.
- (3) Calculer la valeur de  $\tilde{N}_g$ .
- (4) Montrer que pour  $T$  et  $N$  fixé, l'équilibre n'est possible que si le volume  $V \leq V_{max}$ . Déterminer  $V_{max}$ .
- (5) Calculer la pression du gaz à l'équilibre. (**à l'équilibre**  $F = F_g + F_s$  est constante !)

**Problème 2 : Gaz parfait dans un champ magnétique**

Dans cet exercice on se place dans l'ensemble canonique. Considérons un gaz parfait constitué de  $N$  molécule de masse  $m$  et de spin 1, confiné dans un volume  $V$  en contact avec un thermostat à la température  $T$ . L'hamiltonien total du système, en présence d'un champ magnétique  $\vec{B} = B\vec{e}_z$  ( $\vec{B} \parallel \vec{z}$ ), est donnée par

$$H = \sum_{k=1}^N \left[ h_k^{\text{class}}(\vec{q}_k, \vec{p}_k) + h_k^{\text{quan}}(S_{z_i}^{(k)}) \right]. \quad (3.160)$$

où  $h_k^{\text{class}}$  et  $h_k^{\text{quan}}$  sont les parties classique et quantique de l'hamiltonien de la molécule  $k$ , respectivement.

$$\begin{aligned} h_k^{\text{class}} &= \frac{|\vec{p}_k|^2}{2m}, & \text{avec} & & |\vec{p}_k|^2 &= p_{x_k}^2 + p_{y_k}^2 + p_{z_k}^2. \\ h_k^{\text{quan}} &= -\tilde{\mu} B S_{z_i}^{(k)}, & \text{avec} & & S_{z_i}^{(k)} &= -1, 0, +1. \end{aligned}$$

$\tilde{\mu}$  est le moment magnétique de chaque molécule, et  $k = 1, 2, \dots, N$ .

**(A) Gaz parfait classique :**

On néglige les effets quantiques (on suppose que  $h_k^{\text{quan}} = 0$ ). Donc, le gaz est considéré comme un gaz parfait classique d'hamiltonien total

$$H = \sum_{k=1}^N h_k^{\text{class}}. \quad (3.161)$$

Les variables  $\vec{p}_i, \vec{q}_i$  sont traitées comme des variables continues.

(1) Justifier que la probabilité de trouver le système dans un état microscopique donné d'énergie  $E_i$  est

$$p_i \propto e^{-\beta E_i}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (3.162)$$

(2) Calculer la fonction de partition canonique  $Z^{\text{class}}(T, V, N)$ . Expliquer pourquoi on doit la diviser par le facteur de Gibbs ( $N!$ ).

(3) Quelle est la probabilité de trouver le système totale dans un état microscopique d'énergie  $E$ .

(4) Calculer l'énergie libre  $F^{\text{class}}(T, V, N)$ .

(5) Calculer l'entropie  $S^{\text{class}}(T, V, N)$  et le potentiel chimique  $\mu$ .

(6) Calculer la pression  $p$  et déduire l'équation d'état de ce gaz.

(7) Calculer l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  par deux méthodes.

(8) Calculer la capacité calorifique  $C_V$  de ce gaz.

**(B) Gaz parfait en présence d'un champ magnétique :**

On considère un gaz parfait en présence d'un champ magnétique externes  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ . L'hamiltonien de ce système est donnée par l'éq. (3.160).

(1) Justifier qu'on puisse décomposer la fonction de partition canonique de ce gaz sous la forme suivante :

$$Z(T, V, B, N) = Z^{\text{class}}(T, V, N) \times Z^{\text{quan}}(T, B, N). \quad (3.163)$$

où  $Z^{\text{class}}$  et  $Z^{\text{quan}}$  sont les fonctions de partition canoniques associées aux contributions classique et quantique de  $H$ .

- (2) Calculer la fonction de partition canonique totale  $Z(T, N, V, B)$ .
- (3) Calculer l'énergie libre  $F(T, V, B, N)$  du système.
- (4) Calculer l'énergie moyenne du système.
- (5) Calculer l'aimantation  $\langle M \rangle$ .
- (6) Calculer la susceptibilité magnétique  $\chi$ , et montrer que pour un champ magnétique faible  $B \rightarrow 0$  on trouve  $\chi \propto \frac{N\tilde{\mu}^2}{k_b T}$ .

## 4. Ensemble Grand-Canonique

Dans les chapitres précédents, on a montré que les ensembles microscopique et canonique sont complètement équivalents dans la limite thermodynamique ( $N \gg 1$ ). On a étudié plusieurs systèmes physiques (gaz parfaits, système d'oscillateurs harmoniques, ... etc), et on a montré qu'on retrouve les mêmes résultats (entropie, énergie interne, ... etc). La seule différence est que le calcul est plus simple dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble micro-canonique. Car, dans le contexte du dernier ensemble (micro-canonique), on est face à des intégrations très compliquées surtout quand la forme de l'espace des phase est inconnue.

Dans ce chapitre, on va développer un formalisme qui nous permet d'étudier les propriétés thermodynamiques des systèmes qui peuvent échanger la chaleur et les particules avec l'extérieur (systèmes ouverts).

### 4.1 Contact thermique avec un thermostat

Considérons un système macroscopique  $S$  maintenu à une température constante  $T$ , et un potentiel chimique constant  $\mu$  à l'aide d'un thermostat et un réservoir de particules  $R$ , ç.à.d. le système  $S$  est en équilibre thermique et chimique avec le thermostat  $R$ , voir Fig. (4.1). Donc, le système  $S$  peut échanger de la chaleur et les particules avec  $R$ . On suppose que l'ensemble de ces deux systèmes constitue un système isolé (n'interagit pas avec l'extérieur). Donc, ils ne peuvent échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur, mais ils peuvent échanger l'énergie et la matière entre eux ( $R$  et  $S$ ). Alors, l'énergie totale et le nombre de particules totale des deux systèmes sont conservés, ç.à.d,

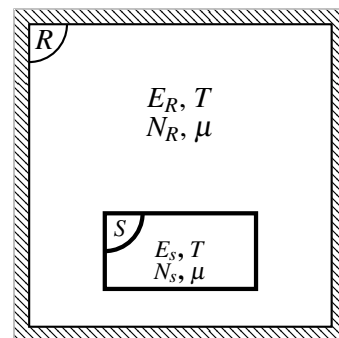


FIGURE 4.1 – Système de l'ensemble grand-canonique : le système  $S$  est maintenu à la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$  par l'échange de la chaleur et les particules avec le réservoir  $R$ , à condition que l'énergie et le nombre de particules du système totale soient conservés ( $E = E_R + E_S = \text{cste}$  et  $N = N_R + N_S = \text{cste}$ ).

$$E = E_S + E_R = \text{cste}. \quad (4.1)$$

$$N = N_S + N_R = \text{cste}. \quad (4.2)$$

On suppose que le thermostat  $R$  est très grand par rapport au système  $S$ , et que sa température ne change pas à cause des interactions avec le système  $S$ . On note que le système totale  $R + S$  appartient aux systèmes de l'ensemble microscopique d'énergie  $E \gg E_S$ , et de nombre de particules  $N \gg N_S$ . On écrit donc,

$$\frac{E_S}{E} = 1 - \frac{E_R}{E} \lll 1. \quad (4.3)$$

$$\frac{N_S}{N} = 1 - \frac{N_R}{N} \lll 1. \quad (4.4)$$

On note le nombre d'états microscopiques du système  $S$ ,  $\Omega_S$  et le nombre d'états microscopiques du réservoir  $\Omega_R$ . On suppose que les deux systèmes son statistiquement indépendants. Donc, le nombre total d'états microscopiques pour que l'énergie et le nombre de particules du système  $S$  soient  $\{E_S^{(i)}, N_S^{(i)}\}$ , et l'énergie et le nombre de particules du réservoir soient  $\{E_R^{(i)}, N_R^{(i)}\}$  est

$$\Omega_i(E, N) = \Omega_R(E_R^{(i)}, N_R^{(i)}) \times \Omega_S(E_S^{(i)}, N_S^{(i)}). \quad (4.5)$$

Donc, le nombre total de tous les états microscopiques possibles pour que le système  $S$  prend toutes les valeurs possibles de  $\{E_S^{(i)}, N_S^{(i)}\}$  (à condition que  $E = E_R^{(i)} + E_S^{(i)}$  et  $N = N_R^{(i)} + N_S^{(i)}$ ) est

$$\Omega(E, N) = \sum_i \Omega_i(E, N) = \sum_i [\Omega_R(E_R^{(i)}, N_R^{(i)}) \times \Omega_S(E_S^{(i)}, N_S^{(i)})]. \quad (4.6)$$

La probabilité,  $p_i$ , de trouver le système  $S$  dans un certain état micro-canonique  $i$  d'énergie  $E_S^{(i)}$  et nombre de particules  $N_S^{(i)}$  ( $E_S^{(i)}$  et  $N_S^{(i)}$  ne sont pas fixés car  $S$  peut échanger la chaleur et la matière avec  $R$ ) doit être proportionnelle au nombre d'états microscopiques de la configuration  $i$ ,  $\{E_S^{(i)}, N_S^{(i)}\}$ , du système  $S$ <sup>1</sup>

$$p_i = \frac{\Omega_i(E, N)}{\Omega(E, N)} \propto \Omega_R(E_R^{(i)}, N_R^{(i)}) = \Omega_R(E - E_S^{(i)}, N - N_S^{(i)}). \quad (4.7)$$

où on a utilisé le fait que le nombre total d'états microscopique  $\Omega(E, N)$  du système  $R + S$  est constant (système de l'ensemble micro canonique), et le nombre d'états microscopique du système  $S$  est égal à 1 ( $\Omega(E_S^{(i)}, N_S^{(i)}) = 1$  comme dans le chapitre précédent).

Calculons, maintenant, l'entropie statistique du système total

$$S = k_b \ln \Omega_i(E, N) = k_b \ln \Omega_R(E_R^{(i)}, N_R^{(i)}) = k_b \ln \Omega_R(E - E_S^{(i)}, N - N_S^{(i)}). \quad (4.8)$$

On fait un développement limité de l'entropie autour de  $\{E_S^{(i)} \rightarrow 0, N_S^{(i)} \rightarrow 0\}$  (ce développement limité est justifié car  $E_S^{(i)}$  et  $N_S^{(i)}$  sont négligeables devant  $E$  et  $N$  ( $E_S^{(i)} \lll E$  et  $N_S^{(i)} \lll N$ ),

$$\begin{aligned} S|_{\{E_S^{(i)}=0, N_S^{(i)}=0\}} &= k_b \ln \Omega_i(E, N) + k_b \frac{\partial(E - E_S^{(i)})}{\partial E_S^{(i)}} \frac{\partial \ln \Omega_i(E - E_S^{(i)})}{\partial (E - E_S^{(i)})} \Big|_{E_S^{(i)}=0} E_S^{(i)} \\ &\quad + k_b \frac{\partial(N - N_S^{(i)})}{\partial N_S^{(i)}} \frac{\partial \ln \Omega_i(E - E_S^{(i)}, N - N_S^{(i)})}{\partial (N - N_S^{(i)})} \Big|_{N_S^{(i)}=0} N_S^{(i)} + \dots \\ &\approx k_b \ln \Omega_i(E) - \frac{E_S^{(i)}}{T} + \mu \frac{N_S^{(i)}}{T}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

1. On peut toujours choisir  $\Omega_S(E_S^{(i)}, N_S^{(i)}) = 1$ , voir la justification dans le chapitre précédent.



Pour trouver la dernière formule, on a utilisé les relations suivantes

$$\frac{\partial S}{\partial(E - E_S^{(i)})} = k_b \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial(E - E_S^{(i)})} = k_b \frac{\partial \ln \Omega_R(E_R^{(i)}, N_R^{(i)})}{\partial E_R} = \frac{1}{T}. \quad (4.10)$$

et

$$\frac{\partial S}{\partial(N - N_S^{(i)})} = k_b \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial(N - N_S^{(i)})} = k_b \frac{\partial \ln \Omega_R(E_R^{(i)}, N_R^{(i)})}{\partial N_R} = -\frac{\mu}{T}. \quad (4.11)$$

Donc, le nombre d'états microscopiques du réservoir est donné par

$$\Omega_R(E - E_S^{(i)}, N - N_S^{(i)}) = \Omega_R(E, N) \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T} + \frac{\mu N_S^{(i)}}{k_b T}\right). \quad (4.12)$$

Le nombre d'états microscopiques du réservoir décroît lorsque l'énergie et le nombre de particules du système augmente (si  $\mu < 0$ ), voir l'éq. (4.12). Ce qui implique que la probabilité de trouver le système  $S$  dans un état microscopique caractérisé par  $\{E_S^{(i)}, N_S^{(i)}\}$  est proportionnelle à l'exponentielle de  $E_S^{(i)} - \mu N_S^{(i)}$  divisée par  $-k_b T$ ,

$$p_i \propto \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T} + \frac{\mu N_S^{(i)}}{k_b T}\right). \quad (4.13)$$

## 4.2 Fonction de partition canonique

Dans cette section, on va dériver une fonction qui nous permet de calculer toutes les propriétés thermodynamiques d'un système macroscopique dans le cadre de l'ensemble grand-canonique. On appelle cette quantité la *fonction de partition grand-canonique*.

### 4.2.1 Définition de la Fonction de partition canonique

On a montré, dans la section précédente, que la probabilité de trouver un système en contact avec un thermostat et un réservoir de particules s'écrit sous la forme suivante,

$$p_i = A \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T} + \frac{\mu N_S^{(i)}}{k_b T}\right). \quad (4.14)$$

où  $A$  est une constante de normalisation qu'on doit la définir, et  $\{E_S^{(i)}, N_S^{(i)}\}$  sont l'énergie et le nombre de particules caractérisant un état donné du système en considération. Sachant que la probabilité est normalisée, ç.à.d.

$$\sum_i p_i = 1. \quad (4.15)$$

où  $i$  s'étend sur tous les états microscopiques qui vérifient la condition de conservation de l'énergie et le nombre de particules du système total ( $E = E_R^{(i)} + E_S^{(i)}$  et  $N = N_R^{(i)} + N_S^{(i)}$ ). Alors,

$$A \sum_i \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T} + \frac{\mu N_S^{(i)}}{k_b T}\right) = 1, \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T} + \frac{\mu N_S^{(i)}}{k_b T}\right)} \quad (4.16)$$

et la forme finale de  $p_i$

$$p_i = \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T} + \frac{\mu N_S^{(i)}}{k_b T}\right) / \sum_i \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T} + \frac{\mu N_S^{(i)}}{k_b T}\right). \quad (4.17)$$

La fonction

$$Z^{(gc)} = \sum_i \exp\left(-\frac{E_S^{(i)}}{k_b T} + \frac{\mu N_S^{(i)}}{k_b T}\right). \quad (4.18)$$

s'appelle la *fonction de partition grand-canonique*.

#### 4.2.2 Probabilité grand-canonique d'un système d'énergie discrète

Dans le cas général, un état microscopique est déterminé par un ensemble de paramètres  $\{l\}$  (nombres quantiques par exemple en mécanique quantique), alors, la probabilité (si l'énergie est discrète) prend la forme générale suivante

$$p_{\{l\},N} = \exp\left(-\frac{E_{\{l\}}}{kT} + \frac{\mu N}{k_b T}\right) / \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{l\}} \exp\left(-\frac{E_{\{l\}}}{kT} + \frac{\mu N}{k_b T}\right). \quad (4.19)$$

où la somme sur  $\{l\}$  prend toutes les valeurs possibles des paramètres qui contrôle l'énergie du système, et le nombre de particules  $N$  prend toutes les valeurs possibles (de 0 à l'infini).

Le facteur de normalisation  $A$  est juste l'inverse de la fonction de partition grand-canonique,  $Z^{(gc)}$ , on écrit donc

$$Z^{(gc)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{l\}} \exp\left(-\frac{E_{\{l\}}}{kT} + \frac{\mu N}{k_b T}\right). \quad (4.20)$$

#### 4.2.3 Probabilité grand-canonique d'un système d'énergie continue

Dans la formulation continue (si l'énergie est une fonction continue), on fait les substitutions suivantes :

$$\begin{aligned} \{l\} &\mapsto (q_v, p_v). \\ E_{\{l\}} &\mapsto H(q_v, p_v). \\ \sum_{\{l\}} &\mapsto \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \\ p_{\{i\}} &\mapsto \rho^{gc}(q_v, p_v). \end{aligned} \quad (4.21)$$

où  $\rho^{gc}$  est la fonction de distribution grand-canonique qui l'on définit, par analogie, comme suit

$$\rho^{gc}(q_v, p_v) = \frac{\exp(-\beta H(q_v, p_v) + \alpha N)}{\sum_{N=0}^{\infty} (1/h^{3N}) \int d^{3N} q d^{3N} p \exp(-\beta H(q_v, p_v) + \alpha N)}. \quad (4.22)$$

où  $H(q_v, p_v)$  est l'hamiltonien du système,  $\beta = 1/(k_b T)$  et  $\alpha = \mu/(k_b T)$ .

La fonction de partition grand-canonique, dans ce cas, s'écrit

$$Z^{(gc)}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp(-\beta H(q_v, p_v) + \alpha N). \quad (4.23)$$

On peut montrer que  $\rho^{gc}(q_v, p_v)$  est normalisée,

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \rho^{(gc)}(q, p) = 1. \quad (4.24)$$

#### 4.2.4 Valeurs moyennes dans l'ensemble grand-canonique

La valeur moyenne d'une grandeur physique  $f(q_i, p_i)$ , dans l'ensemble grand-canonique, est donnée par

$$\langle f(q_i, p_i) \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho^{(gc)}(N, q_i, p_i) f(q_i, p_i). \quad (4.25)$$

où  $f(q_i, p_i)$  est une fonction des variables continues  $q_i$  et  $p_i$ .

Si la grandeur physique dépend des paramètres discrets (nombre quantiques par exemple), alors, sa valeurs moyenne est donnée par

$$\langle f_{\{i\}} \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{i\}} P_{\{i\}, N} f_{\{i\}}. \quad (4.26)$$

Si le système est constitué de particules indiscernables, la somme sur  $N$  doit être remplacée par,

$$\sum_{N=0}^{\infty} \rightarrow \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}. \quad (4.27)$$

où  $N!$  est le facteur de Gibbs.

#### 4.2.5 Relation entre le potentiel grand-canonique et $Z^{(gc)}$

Dans cette section, on va dériver une relation entre la fonction de partition grand-canonique et le potentiel grand-canonique  $\Phi$ . Cette dernière, nous permet de calculer toutes les propriétés macroscopiques ( $T, p, \mu, \dots$ ) d'un système donné dans l'ensemble grand-canonique.

Calculons l'entropie  $S$  comme moyenne sur l'ensemble grand-canonique, alors

$$\begin{aligned} S(T, V, \mu) &= \langle -k_b \rho^{(gc)}(q, p) \rangle \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho^{(gc)}(N, q, p) \{k_b \ln Z^{(gc)}(T, V, \mu) + k_b \beta H(q, p) - k_b \alpha N\}, \\ &= k_b \ln Z^{(gc)}(T, V, \mu) + k_b \beta \langle H(q, p) \rangle - k_b \alpha \langle N \rangle, \\ &= k_b \ln Z^{(gc)}(T, V, \mu) + \frac{U}{T} - \mu \frac{\langle N \rangle}{T}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Pour montrer cette relation, on a utilisé les résultats du paragraphe (4.2.4).

L'équation (4.28) donne une relation entre l'entropie, l'énergie moyenne (ou interne)  $U$ , le nombre moyen des particules  $\langle N \rangle$  et la fonction de partition grand-canonique. Et elle nous donne, aussi, une relation entre le potentiel grand-canonique  $\Phi$  et la fonction  $Z^{(gc)}$ ,

$$\Phi = U - TS - \mu \langle N \rangle = -k_b T \ln Z_{gc}(T, V, \mu). \quad (4.29)$$

Cette fonction d'état nous permet de calculer les propriétés thermodynamiques d'un système de l'ensemble grand-canonique à l'aide des relations suivantes :

$$S(T, V, \mu) = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu}. \quad (4.30)$$

$$p(T, V, \mu) = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu}. \quad (4.31)$$

$$N(T, V, \mu) = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V}. \quad (4.32)$$

On peut résumer tous les ensembles de la physique statistique dans le tableau suivant :

Ensemble	État macroscopique	Probabilité	Fonction d'état
Ensemble micro-canonique	$E = \text{cst}$	$1/\Omega$	$S = k_b \ln \Omega.$
Ensemble canonique	$T = \text{cst}$	$\propto e^{-\beta E}$	$F = -k_b T \ln Z^{(c)}$
Ensemble grand-canonique	$T, \mu = \text{cst}$	$\propto e^{(-\beta E + \alpha N)}$	$\Phi = -k_b T \ln Z^{(gc)}$

TABLE 4.1 – Ensembles de la physique statistique

#### 4.2.6 Système de particules sans interactions

Si les particules sont indiscernables (particules du gaz parfait par exemple), on divise la fonction de partition grand-canonique par  $N!$  pour éviter le paradoxe de Gibbs. Dans ce cas, on montre que, la fonction de partition grand-canonique peut s'écrire sous forme exponentielle comme suit,

$$\begin{aligned} Z^{(gc)}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \exp\left(\frac{\mu}{k_b T}\right) Z^{(c)}(T, V, 1) \right)^N \\ &= \exp\left( \exp\left(\frac{\mu}{k_b T}\right) Z^{(c)}(T, V, 1) \right). \end{aligned} \quad (4.33)$$

où  $Z^{(c)}(T, V, 1)$  est la fonction de partition canonique pour une particule.

#### 4.3 Fluctuations dans l'ensemble grand-canonique

Comme dans l'ensemble canonique, voir le chapitre précédent, on peut écrire la probabilité de trouver le système dans des états d'énergie  $E$  et nombre de particule  $N$  de la manière suivante,

$$p(E, N) = \frac{g_N(E)}{Z^{(gc)}} \exp(-\beta(E - \mu N)). \quad (4.34)$$

où  $g_N(E)$  est le nombre d'états microscopiques accessibles au système son énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ , et si le nombre de particules est égal à  $N$ . Si  $g_N(E) = 1$ , comme l'approximation qu'on a fait au début de ce chapitre, on retrouve l'expression de la densité de probabilité grand-canonique  $\rho^{(gc)}$  donné par l'éq. (4.22).

La condition de normalisation de la probabilité

$$\sum_{N=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dE p(E, N) = 1. \quad (4.35)$$

implique que la fonction de partition grand-canonique s'écrit sous la forme suivante

$$Z^{(gc)} = \sum_{N=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dE g_N(E) \exp(-\beta(E - \mu N)). \quad (4.36)$$

Pour calculer l'énergie la plus probable  $E_0$  dans le cadre de cet ensemble, on cherche le maximum de la fonction  $p(E, N)$  sur  $E$ . Alors, on dérive la probabilité par rapport à  $E$ ,

$$\left. \frac{\partial p(E, N)}{\partial E} \right|_{E=E_0} = 0, \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial g_N(E)}{\partial E} \right|_{E=E_0} = \beta g_N(E_0). \quad (4.37)$$

Donc, l'énergie la plus probable dans l'ensemble grand-canonique est donné par

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=E_0} = \left. \frac{(\partial k_b \ln g_N(E))}{\partial E} \right|_{E=E_0} = \frac{1}{T}. \quad (4.38)$$

c'est la même relation qu'on a retrouvé dans l'ensemble canonique, éq. (3.137), et c'est l'énergie d'un système de l'ensemble micro-canonique, éq. (2.55).

Calculons, maintenant, le nombre de particule le plus probable  $N_0$ ,

$$\left. \frac{\partial p(E, N)}{\partial N} \right|_{N=N_0} = 0, \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial g_N(E)}{\partial E} \right|_{N=N_0} = -\beta \mu g_N(E). \quad (4.39)$$

ce qui implique que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{N=N_0} = \left. \frac{\partial (k_b \ln g_N(E))}{\partial N} \right|_{N=N_0} = -\frac{\mu}{T}. \quad (4.40)$$

D'après ce résultat, le nombre de particule le plus probable  $N_0$  correspond au nombre de particule de l'ensemble micro canonique donné dans l'éq. (2.57).

En conclusion,

$$E_0 = \langle E \rangle = E_{mc}. \quad (4.41)$$

$$N_0 = \langle N \rangle = N_{mc}. \quad (4.42)$$

On utilise la définition de la valeur moyenne dans l'ensemble grand-canonique, on peut dériver une relation entre les valeurs moyennes de  $N$  et  $E$  en fonction de la fonction de partition grand-canonique, alors

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{Z^{(gc)}} \sum_N \sum_{\{i\}} N e^{-\beta(E-\mu N)} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z^{(gc)}} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_N \sum_{\{i\}} e^{-\beta(E-\mu N)}, \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z^{(gc)}} \frac{\partial}{\partial \mu} Z^{(gc)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z^{(gc)}}{\partial \mu}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

donc,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z^{(gc)}}{\partial \mu}. \quad (4.44)$$

et

$$\begin{aligned} -\frac{1}{Z^{(gc)}} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_N \sum_i e^{-\beta(E-\mu N)} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^{(gc)} \\ &= \frac{1}{Z^{(gc)}} \sum_N \sum_i (E - \mu N) e^{-\beta(E-\mu N)} \\ &= \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle \end{aligned} \quad (4.45)$$

alors

$$\langle E \rangle = \mu \langle N \rangle - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^{(gc)} \quad (4.46)$$

donc

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z^{(gc)}} \sum_N \sum_i E e^{-\beta(E-\mu N)} \quad (4.47)$$

Les fluctuations autours des valeurs moyennes  $\langle N \rangle$  et  $\langle E \rangle$  dans l'ensemble grand-canonique sont données par les écarts types :

$$\sigma_N = \sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}. \quad (4.48)$$

$$\sigma_E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}. \quad (4.49)$$

On montre que :

$$\sigma_N = \sqrt{kT \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T,V}}. \quad (4.50)$$

$$\sigma_E = \sqrt{-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}}. \quad (4.51)$$

ces quantités mesurent la dispersion de l'énergie ou le nombre de particules par rapport aux valeurs les plus probables.

#### 4.4 Gaz parfait dans l'ensemble grand-canonique

Dans cette session, on va appliquer le formalisme de l'ensemble grand-canonique sur le gaz parfait classique et le gaz parfait quantique.

##### 4.4.1 Gaz parfait classique

L'exemple le plus simple est le gaz parfait classique. Dans le chapitre précédent, on a montré que la fonction de partition à une particule d'un gaz parfait classique est donnée par

$$Z^{(c)}(T, V, 1) = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}. \quad (4.52)$$

alors

$$Z^{(gc)}(T, V, \mu) = \exp \left[ V \exp \left( \frac{\mu}{k_b T} \right) \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (4.53)$$

et

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_b T V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{\mu}{k_b T} \right). \quad (4.54)$$

Donc, l'entropie, la pression et le nombre de particules sont donnés par

$$S(T, V, \mu) = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} = k_b V \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_b T} \right) \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{\mu}{k_b T} \right). \quad (4.55)$$

$$p(T, V, \mu) = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} = k_B T \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{\mu}{k_b T} \right). \quad (4.56)$$

$$N(T, V, \mu) = -\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( \frac{\mu}{k_b T} \right). \quad (4.57)$$

##### 4.4.2 Gaz parfait quantique

On a montré, dans le chapitre précédent, qu'à haute température le gaz parfait quantique se comporte comme le gaz parfait classique (ont les mêmes fonctions de partition canoniques). Donc, ils ont les mêmes fonctions de partition grand-canoniques, et les mêmes propriétés thermodynamiques données par les équations (4.55, 4.56, 4.57). D'après ces formules, on voit que l'équation d'état du gaz parfait reste valable dans le cadre de l'ensemble grand-canonique,

$$p(T, V, \mu) V = N(T, V, \mu) k_b T. \quad (4.58)$$

Calculons, maintenant, la valeur moyenne du nombre de particules en fonction de la fonction de partition grand-canonique  $Z^{(gc)}$ . D'après l'équation (4.26), on a

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{N=0}^{+\infty} \sum_{\{I\}} \frac{N \exp(-\beta E_{\{I\}} + \alpha N)}{Z^{(gc)}}, \\ &= \frac{1}{Z^{(gc)}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\{I\}} \exp(-\beta E_{\{I\}} + \alpha N), \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z^{(gc)}}{\partial \mu} = - \frac{\partial (-k_b T \ln Z^{(gc)})}{\partial \mu} = - \frac{\partial \Phi(T, V, \mu)}{\partial \mu}. \end{aligned} \quad (4.59)$$

En fait, cette formule est valable pour tout système de l'ensemble grand-canonique peu importe si son énergie est discrète ou continue, ou si les particules sont discernables ou indiscernables. On peut, aussi, dériver cette dernière à l'aide de la relation (4.25), si l'énergie est continue.

Pour un gaz parfait classique ou un gaz parfait quantique à haute température, par un calcul direct on montre que

$$\langle N \rangle = e^{\mu\beta} V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (4.60)$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k T e^{\mu\beta} V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k T. \quad (4.61)$$

Les fluctuations autours de ces valeurs moyenne sont données par

$$\sigma_N = \sqrt{V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}} e^{\mu\beta/2} \quad (4.62)$$

$$\sigma_E = \frac{3}{4} \frac{2\mu\beta - 5}{\beta^2} \langle N \rangle. \quad (4.63)$$

Les fluctuations relatives sont données par

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}. \quad (4.64)$$

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \mu - \frac{5}{2} k_b T. \quad (4.65)$$

## 4.5 Piège à particules

On considère un solide contenant  $N$  sites (avec  $N \gg 1$ ). Ce dernier est en contact avec un thermostat à la température  $T$  et un réservoir de particules de potentiel chimique  $\mu$ . Chaque site peut piéger une seule particule au plus. L'énergie de chaque particule piégée peut avoir deux valeurs d'énergies :

$$-\varepsilon_1 \quad \quad \quad -\varepsilon_2. \quad (4.66)$$

avec  $\varepsilon_2 > \varepsilon_1 > 0$ . On néglige les interactions entre particules piégées par deux sites différents.

On peut considérer chaque site comme un sous-système avec un nombre de particules qui varie entre 0 et 1. Donc, l'énergie et le nombre de particules du site  $i$  peut prendre trois valeurs :

$$(e_0^{(i)}, n_0^{(i)}) = (0, 0), \quad (e_1^{(i)}, n_1^{(i)}) = (-\varepsilon_1, 1), \quad (e_2^{(i)}, n_2^{(i)}) = (-\varepsilon_2, 1). \quad (4.67)$$

où  $e_0^{(i)}$  est l'énergie du site  $i$  s'il est vide !

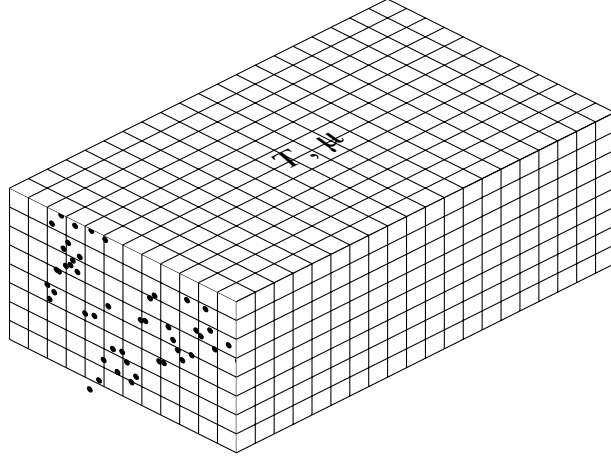


FIGURE 4.2 – Un solide contenant  $N$  sites ( $N \gg 1$ ) en contact avec un thermostat à la température  $T$  et un réservoir de particules de potentiel chimique  $\mu$ .

La fonction de partition grand-canonique de chaque sous-système  $i$  (site) est

$$\begin{aligned} z^{(gc)} &= e^{-\beta e_0^{(i)} + \beta \mu n_0^{(i)}} + e^{-\beta e_1^{(i)} + \beta \mu n_1^{(i)}} + e^{-\beta e_2^{(i)} + \beta \mu n_2^{(i)}}, \\ &= 1 + e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_2 + \mu)}. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Car les interactions entre particules piégées est négligeables, alors, la fonction de partition grand-canonique totale est donnée par le produit de toutes les fonctions de partition grand-canonique de chaque site,

$$Z^{(gc)} = [1 + e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_2 + \mu)}]^N. \quad (4.69)$$

Le potentiel grand-canonique est donc

$$\begin{aligned} \Phi &= -k_b T \ln Z^{(gc)}, \\ &= -k_b T N \ln [1 + e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_2 + \mu)}]. \end{aligned} \quad (4.70)$$

On note le nombre de particules du système totale par  $\tilde{N}$  (où  $\tilde{N} \leq N$ ), alors, le nombre moyen de particules piégées est

$$\begin{aligned} \langle \tilde{N} \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z^{(gc)}}{\partial \mu}, \\ &= \frac{N(e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_2 + \mu)})}{1 + e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_2 + \mu)}}. \end{aligned} \quad (4.71)$$

L'énergie moyenne des particules piégées est

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \mu \langle \tilde{N} \rangle - \frac{\partial \ln Z^{(gc)}}{\partial \beta} \\ &= -\frac{N(\epsilon_1 e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + \epsilon_2 e^{\beta(\epsilon_2 + \mu)})}{1 + e^{\beta(\epsilon_1 + \mu)} + e^{\beta(\epsilon_2 + \mu)}}. \end{aligned} \quad (4.72)$$



Calculons, maintenant, les nombres moyens  $\langle n_1 \rangle$  (particules piégées d'énergie  $-\varepsilon_1$ ),  $\langle n_2 \rangle$  (particules piégées d'énergie  $-\varepsilon_2$ ) et  $\langle n_0 \rangle$  (sites vides). On peut écrire l'énergie moyenne de toutes les particules piégées sous la forme suivante

$$\langle E \rangle = -\varepsilon_1 \langle n_1 \rangle - \varepsilon_2 \langle n_2 \rangle. \quad (4.73)$$

En comparant avec l'équation (4.72), on déduit que

$$\langle n_1 \rangle = \frac{Ne^{\beta(\varepsilon_1+\mu)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon_1+\mu)} + e^{\beta(\varepsilon_2+\mu)}}. \quad (4.74)$$

$$\langle n_2 \rangle = \frac{Ne^{\beta(\varepsilon_1+\mu)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon_2+\mu)} + e^{\beta(\varepsilon_2+\mu)}}. \quad (4.75)$$

En plus,

$$N = \langle n_1 \rangle + \langle n_2 \rangle + \langle n_0 \rangle. \quad (4.76)$$

donc

$$\langle n_0 \rangle = \frac{N}{1 + e^{\beta(\varepsilon_1+\mu)} + e^{\beta(\varepsilon_2+\mu)}}. \quad (4.77)$$

où  $\langle n_0 \rangle$  est le nombre moyen des pièges vides.

### Électrons et énergie de Zeeman

On suppose, maintenant, que les particules piégées dans ce problème sont des électrons de moment magnétique  $m$  qui sont soumis à un champ magnétique  $B$ . Donc, les énergies des niveaux  $-\varepsilon_1$  et  $-\varepsilon_2$  s'écrivent en fonction de  $m$  et  $B$  comme suit,

$$-\varepsilon_1 = -\varepsilon_0 + mB, \quad -\varepsilon_2 = -\varepsilon_0 - mB, \quad \text{où } -\varepsilon_0 > 0.$$

où le niveau 1 est occupé par un électron de spin opposé au champ magnétique  $B$  (l'énergie de Zeeman est donc  $+mB$ ), et le niveau 2 est occupé par un électron de spin parallèle au champ magnétique  $B$ . Calculer le moment magnétique moyen  $\langle M \rangle$  des pièges occupées, et étudier la limite de  $\langle M \rangle$  à haute et basse température ?

## 4.6 Statistiques quantiques

Dans les formalismes qu'on a dérivé dans ce chapitre et les chapitres précédents, la nature fermionique (spin demi-entier) ou bosonique (spin entier) des particules constituant le système n'est pas traité explicitement, c.à.d l'effet de spin et le principe d'exclusion de Pauli ne sont pas pris en considération. Dans cette section, on va donner les lois de distribution que les systèmes composés de fermions ou de bosons doivent suivre. Ce point va être discuté en plus de détail dans le chapitre suivant.

### 4.6.1 Statistique de Fermi Dirac

On considère un gaz parfait quantique composé de  $N$  fermions de spin  $1/2$ , dans une boîte cubique de volume  $V$ , maintenu à la température  $T$  à l'aide d'un thermostat. Un état microscopique de ce système est déterminé par les nombres quantiques suivants  $(n_x, n_y, n_z, s, s_z)$ . D'après le principe d'exclusion de Pauli, deux fermions identiques (c.à.d ont les mêmes nombres quantiques) ne peuvent pas occuper le même état microscopique. Donc, chaque état microscopique peut être occupé par une seule particule au plus. Le système composé de cet état peut être considéré comme

un système de l'ensemble grand-canonique (le reste forme le réservoir de particules). Alors, la fonction de partition grand-canonique de ce sous système est donnée par

$$\begin{aligned} Z_i^{(gc)} &= \sum_{n_i=0}^1 \sum_{\{i\}} \exp[-\beta(e_i - \mu n_i)]. \\ &= 1 + e^{-\beta(e_i - \mu)}. \end{aligned} \quad (4.78)$$

Le nombre moyen des fermions occupant un état microscopique est

$$\begin{aligned} \langle n_i \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_i^{(gc)}}{\partial \mu} \\ &= \frac{e^{-\beta(e_i - \mu)}}{1 + e^{-\beta(e_i - \mu)}}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

cette distribution de nombre de fermions s'appelle la *distribution de Fermi-Dirac*.

Le nombre moyen de fermions doit vérifier la relation

$$\sum_{\{i\}} \langle n_i \rangle = N. \quad (4.80)$$

où  $\{i\} \equiv \{n_x^{(1)}, n_y^{(1)}, n_z^{(1)}; \dots\}$  désigne tous les états microscopiques possibles.

#### 4.6.2 Statistique de Bose-Einstein

Considérons, maintenant, un gaz parfait quantique composé de  $N$  bosons (ç.à.d. particules de spin entier ou nul), dans un recopiant de volume  $V$ , maintenu à la température  $T$  à l'aide d'un thermostat. Comme dans le paragraphe précédent, un état microscopique de ce système est déterminé par les nombres quantiques  $(n_x, n_y, n_z, s, s_z)$ . Car les particules sont des bosons, un état microscopique ou un sous-système peut être occupé par toutes les particules (aucune limite sur le nombre de particules). Le sous-système peut être considéré comme un système de l'ensemble grand-canonique (les autres sous système constituent le réservoir de particules). On suppose que l'énergie de chaque particule est  $e_i$ , alors, l'énergie de  $N$  particules est

$$E_{N,i} = N e_i, \quad N = 0, 1, \dots, \infty. \quad (4.81)$$

Donc, la fonction de partition grand-canonique de ce système est

$$\begin{aligned} Z_i^{(gc)} &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta(\mu - e_i)}, \\ &= \frac{1}{1 - \exp(\beta(\mu - e_i))}. \end{aligned} \quad (4.82)$$

où on a utilisé la somme d'une série géométrique pour trouver l'expression dans la deuxième ligne de cette équation.

Le nombre moyen de particules qui occupent un état microscopique est donc

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_i^{(gc)}}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp(\beta(e_i - \mu)) - 1}. \quad (4.83)$$

Cette distribution de nombre de particules s'appelle la *statistique de Bose-Einstein*.

## 4.7 Exercices et problèmes

### Exercice 1 : Gaz parfait dans le champ gravitationnel

On considère un gaz parfait classique dans un champ gravitationnel. L'énergie de chaque particule à l'altitude  $z_i$  est

$$E_i = \frac{p_i^2}{2m} + mgz_i$$

où  $g$  est la constante de gravitation.

(1) Calculer la fonction de partition grand-canonique  $Z^{(gc)}$ . (2) Calculer la variation de la pression en fonction de l'altitude  $z$ . (voir la section B.2)

### Exercice 2 : Système à deux niveaux

Soit un système de particules identiques et indépendantes, maintenu à la température  $T$  et au potentiel chimique  $\mu$  par un réservoir de chaleur et de particules. Chaque particule peut avoir deux niveaux d'énergie  $\pm \varepsilon$  avec  $\varepsilon > 0$ .

(1) Calculer la fonction de partition grand-canonique  $Z^{(gc)}$ . (2) Calculer l'énergie moyenne du système et les nombres moyens des particules des deux niveaux. (voir la section 3.7)

### Exercice 3 : Gaz parfait sur réseau

On considère un système (gaz ou fluide) en équilibre avec un thermostat à la température  $T$  et un réservoir de particules de potentiel chimique  $\mu$ .

(1) Montrer que pour un fluide constitué d'un seul type de molécules, le potentiel grand-canonique s'écrit

$$\Phi = -pV.$$

où  $p$  et  $V$  sont la pression et le volume respectivement. ( $d\Phi = \partial\Phi/\partial V dV = -pdV$ ).

(2) Considérons au gaz parfait monoatomique sur réseau. Le volume  $V$  occupé par ce gaz est découpé en petits cubes de volume  $v$  de l'ordre de grandeur d'un volume atomique. Chaque cube peut contenir au plus une particule.

(a) Calculer la fonction de partition grand-canonique d'un petit cube ( $z_i = 1 + \exp(-\beta(e_i - \mu))$ ).

(b) Déduire la fonction de partition grand-canonique totale.

(3) Calculer le nombre moyen de particules  $\langle N \rangle$ , la pression. En déduire l'équation d'état du gaz. Que devient cette équation dans la limite : ( $\langle N \rangle v \ll V$ ) ? (**Pur calculer les valeurs moyennes, on remplace :  $\sum_{i=1}^N \rightarrow \int_0^\infty \sqrt{E} dE$** ).

### Exercice 4 : Fluctuations

Les écarts (où les fluctuations) par rapport aux valeurs moyennes  $\langle N \rangle$  et  $\langle E \rangle$  dans l'ensemble grand-canonique sont données par les variances des distributions :

$$\sigma_N = \sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}, \quad \sigma_E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}.$$

(1) Montrer que :

$$\sigma_N^2 = kT \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{T,V}, \quad \sigma_E^2 = - \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right|_{\mu,V}$$

(2) Calculer  $\sigma_N$  et  $\sigma_E$  pour un gaz parfait classique.

**Problème : Adsorption d'un gaz parfait classique**

On considère un gaz parfait tridimensionnel (à 3 dimension) en contact avec une surface  $S$  d'un solide d'air  $A$ . Le système total, comprenant le gaz parfait et la surface du solide, est maintenu à la température  $T$ . Des molécules de ce gaz peuvent être adsorber (fixer sur la surface) et peuvent se déplacer librement sur la surface  $S$ . On suppose que les molécules adsorbées constituent, sur la surface du solide, un gaz parfait monoatomique de  $N_a$  particules indiscernables à 2 dimensions, l'énergie de chaque molécule (adsorbée) est

$$E_{ia} = -\epsilon_0 + \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2}{2m}. \quad (4.84)$$

où  $\epsilon_0 > 0$  est l'énergie d'interaction avec les atomes de la surface qui capturent la molécule et  $m$  est la masse de chaque molécule. Le second terme est l'énergie cinétique de la molécule adsorbée, qui ne conserve que les composantes  $p_{ix}$  et  $p_{iy}$  de son impulsion, voir la figure suivante :

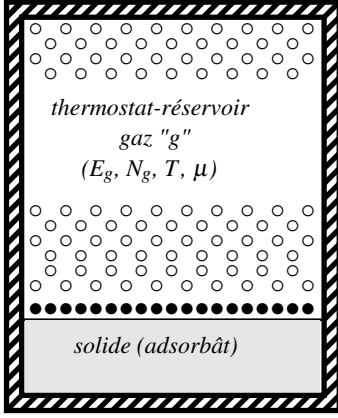


Figure: Adsorption d'un gaz parfait

○: molécules du gaz "g" servant de réservoir de chaleur et de particules.  
●: molécules du gaz "a" (adsorbées) d'énergie  $E_a$ , de nombre de particules  $N_a$ , de température  $T$  et de potentiel chimique  $\mu$ .

Énergie du système total:  $E = E_g + E_a = cste$ .

Nombre de particules du système total:  $N = N_g + N_a = cste$ .

L'air de la surface du solide  $= A$  et le volume du récipient  $= V$ .

**(I) On se place dans le cadre canonique :**

Le réservoir est un gaz parfait classique (le gaz "g") à 3 dimensions de  $N_g$  particules indiscernable de masse  $m$ , maintenu à la température  $T$ . L'énergie de chaque molécule est

$$E_{ig} = \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}. \quad (4.85)$$

- (1) Calculer la fonction de partition canonique  $Z(T, V, N_g)$  et  $Z(T, A, N_a)$  des gaz "g" et "a", respectivement.
- (2) Calculer les énergies libres  $F(T, V, N_g)$  et  $F(T, A, N_a)$  des deux gaz.
- (3) Calculer la pression  $p(T, V, N_g)$  du gaz "g".
- (4) Calculer les potentiels chimique  $\mu(T, V, N_g)$  du gaz "g", exprimer le en fonction de la pression et la température  $T$ .
- (5) Calculer les entropies  $S(T, V, N_g)$  et  $S(T, A, N_a)$  des deux gaz.
- (6) Calculer les énergies moyennes de ces deux gaz par deux méthodes.
- (7) Calculer  $N_g$  et  $N_a$  quand le système total est à l'équilibre.

**(II) On se place dans le cadre grand-canonique :**

L'ensemble des molécules adsorbées est en équilibres avec un réservoir-thermostat de potentiel chimique  $\mu$  et de température  $T$  (le gaz "g" servant de réservoir-thermostat).

- (1) Calculer la fonction de partition grand-canonique  $Z^{(gc)}(T, A, \mu)$  du gaz "a".
- (2) Calculer son potentiel grand canonique  $\Phi(T, A, \mu)$ .

- (3) Calculer le nombre moyen des molécules adsorbées sur la surface  $S$  en fonction de  $T$ . L'exprimer en fonction de la pression grand-canonique du gaz parfait servant de réservoir de molécules.
- (4) Montrer que l'énergie moyenne des atomes adsorbés peut s'écrire

$$E_a = N_a(kT - \varepsilon_0). \quad (4.86)$$

- (5) Quelle est l'énergie totale  $E_T$  du système global constitué par le gaz "g" et le gaz "a".
- (6) Calculer la capacité calorifique à volume constant du système global. (**voir le chapitre précédent**).



## 5. Applications : Gaz parfaits de Bose et de Fermi

Dans ce chapitre, on va généraliser le formalisme de l'ensemble grand-canonique pour des systèmes quantiques idéaux<sup>1</sup>, en prenant en compte le spin des particules constituant de tels systèmes. On va appliquer ce formalisme aux gaz parfaits non-relativistes de Bose, de Fermi et au rayonnement du corps noir (gaz parfait relativiste de photons). Dans la section (C), on présente le modèle de Debye-Einstein pour les phonons.

### 5.1 Ensemble grand-canonique et statistiques quantiques

En mécanique quantique, toutes les informations sur l'état d'un système sont codées dans la fonction d'onde, cette dernière est solution de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde d'un système composé de  $N$  particules (bosons ou fermions) est donné par

$$\psi_{k_1 \dots k_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(\vec{r}_i). \quad (5.1)$$

où  $\psi_{k_i}(\vec{r}_i)$  pour  $i = 1, 2, \dots$  est la fonction d'onde à une particule.  $\vec{r}_i$  et  $k_i$  sont, respectivement, les vecteurs position de chaque particule et l'ensemble de nombres quantiques désignant un état à une particule donné.

La fonction d'onde  $\psi_{k_1 \dots k_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  peut être symétrique ou anti-symétrique par permutation des nombres  $1 \dots N$ . Les fonctions d'onde symétriques décrivent les états des particules de spin entier, ce que l'on appelle les *bosons*. Par contre, les fonctions d'onde anti-symétriques décrivent le comportement des particules de spin demi-entier, que l'on appelle les *fermions*. Dans la notation de Dirac, le vecteur d'état du système totale s'écrit,

$$|k_1, k_2, \dots, k_N\rangle = |k_1\rangle |k_2\rangle \dots |k_N\rangle. \quad (5.2)$$

où  $|k_i\rangle$  est un vecteur d'état à une particule.

---

1. Si les interactions mutuelles entre les constituants microscopiques d'un système sont négligeables, on appelle ce dernier un système quantique idéal.

La fonction d'onde est un état propre de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$ . Pour un système composé de particules libres, gaz parfait par exemple, elle doit vérifier

$$\hat{H}|k_1, \dots, k_N\rangle = E|k_1, \dots, k_N\rangle. \quad E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}. \quad (5.3)$$

$$\hat{h}|k_i\rangle = \varepsilon_{k_i}, \quad \varepsilon_{k_i} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}. \quad (5.4)$$

où  $\hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$ , car le système est constitué de particules sans interactions.

Le vecteur d'état peut être caractérisé par les nombres d'occupation  $n_i$  au lieu de l'ensemble des nombres quantiques  $\{k_i\}$ . ç.à.d

$$|n_1, \dots, n_N\rangle \equiv |k_1, \dots, k_N\rangle. \quad (5.5)$$

où  $n_i$  est le nombre de particules qui peuvent occuper l'état  $|k_i\rangle$ . On peut écrire donc,

$$\hat{H}|n_1, \dots, n_N\rangle = E|n_1, \dots, n_N\rangle, \quad E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k. \quad (5.6)$$

$$\hat{N}|n_1, \dots, n_N\rangle = N|n_1, \dots, n_N\rangle, \quad N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k. \quad (5.7)$$

$$\hat{n}_k|n_1, \dots, n_N\rangle = n_k|n_1, \dots, n_N\rangle, \quad n_k = \begin{cases} 0, 1, & \text{fermions.} \\ 0, 1, 2, \dots & \text{bosons.} \end{cases} \quad (5.8)$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien,  $E$  est l'énergie totale du système,  $\hat{N}$  est l'opérateur nombre de particules,  $N$  est le nombre de particule du système,  $n_k$  est le nombre de particules dans l'état  $|k\rangle$ . D'après le principe d'exclusion de Pauli, deux fermions ne peuvent pas occuper le même état s'ils ont les mêmes nombres quantiques ce qui explique pourquoi  $n_k = 0, 1$ . Par contre, les bosons peuvent occuper le même état peu importe s'ils possèdent les mêmes nombres quantiques ou non ( $n_k = 0, 1, 2, \dots$ ).

Appliquant maintenant le langage du nombre d'occupation pour dériver les fonctions de partition canonique et grand-canonique pour la statistique classique de Maxwell-Boltzmann et pour les statistiques quantiques de Fermi Dirac et de Bose Einstein. Le nombre d'occupation ne fournit pas des informations sur les particules qui doivent occuper un certain état à une particule  $|k\rangle$ . Donc, l'ensemble  $\{n_1, n_2, \dots\}$  doit avoir un poids pour pouvoir prendre en compte la nature (le spin et l'indiscernabilité) des particules. Dans le cas général, et pour n'importe quelle statistique, on peut écrire les fonctions de partition canonique et grand-canonique sous les formes compactes suivantes :

$$Z^{(c)}[T, V, N] = \sum_{\{n_k\}} g\{n_k\} \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k\right\}. \quad (5.9)$$

$$Z^{(g.c)}[T, V, \mu] = \sum_{\{n_k\}} g\{n_k\} \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\varepsilon_k - \mu)\right\}. \quad (5.10)$$

où

$$\sum_{\{n_k\}} \longrightarrow \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots = 0 \\ n_1 + n_2 + \dots = N}}^N \quad (5.11)$$



Le poids statistique d'un ensemble  $\{n_1, n_2, \dots\}$ , pour chaque statistique, est donné par,

$$g\{n_k\} = \begin{cases} g^{MB}\{n_k\} = \frac{1}{n_1!n_2!\dots} & \text{Maxwell-Boltzmann.} \\ g^{BE}\{n_k\} = 1. & \text{Bose-Einstein.} \\ g^{FD}\{n_k\} = \begin{cases} 1 & \text{si tous les } n_k = 0 \text{ où } 1. \\ 0 & \text{par ailleurs.} \end{cases} & \text{Fermi-Dirac} \end{cases} \quad (5.12)$$

Alors, les probabilités canonique et grand-canonique s'écrivent

$$P^{(c)}\{n_k\} = \frac{g\{n_k\}}{Z^{(c)}} \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k\right\}. \quad (5.13)$$

$$P^{(g.c)}\{n_k\} = \frac{g\{n_k\}}{Z^{(g.c)}} \exp\left\{-\beta \sum_{k=1}^{\infty} n_k (\epsilon_k - \mu)\right\}. \quad (5.14)$$

Calculons maintenant, explicitement, les fonctions de partition grand-canonique dans les trois cas. La fonction de partition grand-canonique de Bose-Einstein est

$$\begin{aligned} Z_{BE}^{(g.c)} &= \sum_{n_1, n_2, \dots=0}^{\infty} (\exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\})^{n_1} (\exp\{-\beta(\epsilon_2 - \mu)\})^{n_2} \dots \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} (\exp\{-\beta(\epsilon_k - \mu)\})^{n_k} \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1 - \exp\{-\beta(\epsilon_k - \mu)\}}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

où la fugacité  $z = e^{\beta\mu}$ . Pour trouver la dernière formule, on a utilisé la somme d'une suite géométrique. En ce qui concerne le cas de Fermi-Dirac, on a

$$\begin{aligned} Z_{FD}^{(g.c)} &= \sum_{n_1, n_2, \dots=0}^1 (\exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\})^{n_1} (\exp\{-\beta(\epsilon_2 - \mu)\})^{n_2} \dots \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^1 (\exp\{-\beta(\epsilon_k - \mu)\})^{n_k} \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} (1 + \exp\{-\beta(\epsilon_k - \mu)\}) \end{aligned} \quad (5.16)$$

De la même manière, on calcule la fonction de partition grand-canonique de Maxwell-Boltzmann,

$$\begin{aligned} Z_{MB}^{(g.c)} &= \sum_{n_1, n_2, \dots=0}^{\infty} \frac{1}{n_1!n_2!\dots} (\exp\{-\beta(\epsilon_1 - \mu)\})^{n_1} (\exp\{-\beta(\epsilon_2 - \mu)\})^{n_2} \dots \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k!} (\exp\{-\beta(\epsilon_k - \mu)\})^{n_k} \\ &= \prod_{k=1}^{\infty} \exp[\exp\{-\beta(\epsilon_k - \mu)\}]. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Une fois les fonctions de partition grand-canonique sont connues, les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées à l'aide du potentiel grand-canonique

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_b T \ln(Z^{g.c}[T, V, \mu]) = U - TS - \mu N = -pV. \quad (5.18)$$

et les relations (4.55, 4.56, 4.57). Les potentiels grand-canonique des trois statistiques sont donnés par :

$$\Phi_{MB} = -k_b T \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-\beta(\epsilon_k - \mu)]. \quad (5.19)$$

$$\Phi_{BE} = k_b T \sum_{k=1}^{\infty} \ln(1 - \exp[-\beta(\epsilon_k - \mu)]). \quad (5.20)$$

$$\Phi_{FD} = -k_b T \sum_{k=1}^{\infty} \ln(1 + \exp[-\beta(\epsilon_k - \mu)]). \quad (5.21)$$

On peut écrire le logarithme de la fonction de partition grand-canonique, dans ces trois cas, sous la forme compacte suivante :

$$q[T, V, \mu] = \ln(Z^{(g.c)}[T, V, \mu]) = \frac{pV}{k_b T} = \frac{1}{a} \sum_{k=1}^{\infty} \ln(1 + az \exp(-\beta \epsilon_k)). \quad (5.22)$$

avec

$$a = \begin{cases} +1 & FD \\ 0 & MB \\ -1 & BE. \end{cases} \quad (5.23)$$

pour la statistique de Maxwell-Boltzmann on prend la limite de  $a$  tend vers zéro (et pas  $a = 0!$ ).

On montre que le nombre de particules et l'énergie interne sont données par

$$N(T, V, \mu) = k_b T \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^{(g.c)} \right|_{T, V} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_k) + a} = \langle N \rangle. \quad (5.24)$$

$$U(T, V, \mu) = - \left. \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z^{(g.c)} \right|_{z, V} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\epsilon_k}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_k) + a} = \langle H \rangle. \quad (5.25)$$

On a

$$\langle N \rangle = \left\langle \sum_{k=1}^{\infty} n_k \right\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \langle n_k \rangle. \quad (5.26)$$

donc,

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\beta(\epsilon_k - \mu)) + a} = - \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \ln Z^{(g.c)} \right|_{z, V, \epsilon_i \neq k}. \quad (5.27)$$

où la fugacité  $z$  est supposée être constante, voir la discussion dans la section suivante.

## 5.2 Gaz parfait de Bose

Dans cette section, on calcule les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait de bosons non-relativistes. Les particules de ce gaz sont indiscernables et n'interagissent pas entre elles. L'énergie de chaque particule est  $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / (2m)$  (où  $m$  est la masse de chacune). Calculons, maintenant, le logarithme de la fonction de partition grand-canonique (qui nous permet de calculer les autres quantités physiques). On a

$$q(T, V, z) = \ln Z^{(g.c)}(T, V, z) = - \sum_k \ln(1 - z \exp(-\beta \epsilon_k)). \quad (5.28)$$

où  $V$  est le volume du récipient, et  $z = e^{\beta\mu}$  est la fugacité.

Pour imposer des contraintes sur le potentiel chimique  $\mu$  est la fugacité  $z$ , on utilise la formule du nombre de particules moyen dans un état  $|k\rangle$  d'énergie  $\varepsilon_k$  dérivé dans la section précédente. On sait que ce dernier est positif et ne peut pas dépasser le nombre total des particules du système, alors

$$0 \leq \langle n_k \rangle \leq N, \quad \Longleftrightarrow \quad 0 \leq \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon_k) - 1} \leq N. \quad (5.29)$$

donc

$$z^{-1} \exp(\beta \varepsilon_k) = \exp(\beta(\varepsilon_k - \mu)) \geq 1 \quad (5.30)$$

ce qui implique que  $\varepsilon_k \geq \mu$  pour tous les états  $|k\rangle$ . c.à.d que le potentiel chimique d'un gaz de bosons doit être plus petit que l'énergie la plus basse  $\varepsilon = 0$ , alors

$$\mu \leq 0, \quad \Longrightarrow \quad 0 \leq z \leq 1. \quad (5.31)$$

donc le potentiel chimique d'un gaz de bosons est nul ou négatif et la fugacité  $z$  est toujours inférieure ou égale à 1. Pour un volume suffisamment grand, la somme sur tous les états à une particule peut s'écrire, approximativement, sous forme d'intégrale,

$$\sum_k \longrightarrow \int g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (5.32)$$

où

$$g(\varepsilon) = \frac{d\Sigma}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \int \frac{d^3q d^3p}{h^3}. \quad (5.33)$$

Alors,  $q(T, V, z)$  devient

$$\begin{aligned} q(T, V, z) &= -\ln(1-z) - \sum_k \ln(1 - z \exp(-\beta \varepsilon_k)). \\ &= -\ln(1-z) + \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln(1 - z \exp(-\beta \varepsilon)) d\varepsilon. \\ &= -\ln(1-z) - \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \beta \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon) - 1}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

où on a séparé la contribution de l'état d'énergie  $\varepsilon = 0$  ( $-\ln(1-z)$ ), et on a intégré par parties pour obtenir la dernière intégrale. De la même manière, on montre que le nombre de particules est

$$N(T, V, z) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{z^{-1} \exp(\beta \varepsilon) - 1} + \frac{z}{1-z}. \quad (5.35)$$

où  $z/(1-z)$  est le nombre de particules dans les états d'énergie  $\varepsilon = 0$ .

Pour effectuer l'intégration sur  $\varepsilon$ , on introduit la représentation intégrale suivante,

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1} \exp(x) - 1}, \quad 0 \leq z \leq 1, \quad n \in \mathbb{R}. \quad (5.36)$$

Donc,

$$\begin{aligned} q &= q_\varepsilon + q_0. \\ q_\varepsilon &= \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z), \quad q_0 = -\ln(1-z). \end{aligned} \quad (5.37)$$

et

$$N = N_\varepsilon + N_0.$$

$$N_\varepsilon = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z), \quad N_0 = \frac{z}{1-z}. \quad (5.38)$$

où  $q_\varepsilon$  et  $q_0$  ( $N_\varepsilon$  et  $N_0$ ) est le logarithme de la fonction de partition grand-canonique (nombre de bosons) des états excités ( $\varepsilon > 0$ ) et des état d'énergie nulle ( $\varepsilon = 0$ ), respectivement.

Si la température est suffisamment élevée ( $V/\lambda^3 \gg 1$ ) et la fugacité  $z$  n'est pas très proche de 1, on peut montrer que  $N_0$  est négligeable devant  $N_\varepsilon$ , et que  $0 \leq g_{3/2}(z) \leq \zeta(3/2) = 2.612$ , alors

$$N_\varepsilon^{\max} = N_\varepsilon \approx 2.612V \left( \frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \propto VT^{3/2}. \quad (5.39)$$

où  $\zeta$  est la fonction de Riemann.

On appelle la température de Bose  $T_B$  la température dans laquelle le nombre de bosons dans des états excités est égal au nombre de particules totale. Alors,

$$N = 2.612V \left( \frac{2\pi m k_b T_B}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (5.40)$$

On écrit donc,

$$N_\varepsilon = N \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2}. \quad (5.41)$$

Le nombre de bosons dans l'état  $\varepsilon = 0$  est

$$N_0 = N \left( 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right). \quad (5.42)$$

D'après cette relation, on voit que si la température  $T$  décroît, le nombre de bosons dans l'état  $\varepsilon = 0$  croît. Ce phénomène est appelé la **condensation de Bose-Einstein** (les bosons s'accumule dans l'état de faible énergie lorsque  $T$  décroît).

Calculons maintenant l'énergie interne,

$$\begin{aligned} U &= - \frac{\partial}{\partial \beta} q \Big|_{z,V} = \frac{3}{2} k_b T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \\ &\underset{\substack{T < T_B \\ \mu \rightarrow 0}}{\approx} \frac{3}{2} k_b T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \\ &= 1.34 \frac{3}{2} V \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (k_b T)^{5/2}. \end{aligned} \quad (5.43)$$

et en fonction de la température de Bose, on écrit

$$U = 0.77 N k_b T \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2}. \quad (5.44)$$

La capacité calorifique à volume constant est

$$C_V = 1.93 N k_b \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} = \frac{5}{2} \frac{U}{T}. \quad (5.45)$$

L'entropie

$$S = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} = \frac{5}{3} \frac{U}{T} \quad (5.46)$$

La pression est donc

$$p = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = 0.0851 \frac{m^{3/2} (k_b T)^{5/2}}{\hbar^3}. \quad (5.47)$$

Donc, la pression dépend que de la température du système (et pas du volume  $V$ ).

On peut montrer qu'on retrouve les propriétés thermodynamiques d'un gaz de parfait classique (gaz de Boltzmann) si la température est très élevée et la densité est faible.

### 5.3 Rayonnement du corps noir

Dans cette section, on étudie les rayonnements électromagnétiques émises par un corps chauffé à la température  $T$  (corps noir), ces rayonnements ou ces photons constituent un gaz de bosons (les photons sont des particules de spin 1) dans une cavité maintenue à la température  $T$ . On suppose que ce gaz est parfait, car les photons n'interagissent pas entre eux (les photons sont électriquement neutres et de masse nulle). Le photon possède deux polarisations transverses, donc le facteur de dégénérescence du spin est égal à deux ( $g_s = 2$ ). La vitesse des photons est égale à celle de la lumière  $c$ , donc l'énergie de chaque particule s'écrit,

$$\varepsilon = \hbar \omega = h\nu = pc \quad (5.48)$$

où  $\omega$ ,  $\nu$  et  $p$  sont la pulsation, la fréquence et l'impulsion du photon.

Les photons peuvent être émis ou absorbés par les parois de la cavité, donc le nombre de photons est variable ce qui nécessite l'utilisation de l'ensemble grand-canonique pour étudier ce système ( $T$  et  $V$  ne varient pas). À l'équilibre, l'énergie libre du système est constante, donc

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} = 0. \quad (5.49)$$

donc le potentiel chimique de ce gaz est nul. Le nombre moyen de photons dans un état d'énergie  $\varepsilon = \hbar \omega$  est

$$\langle n_\varepsilon \rangle = \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon) - 1}. \quad (5.50)$$

Le nombre de photons moyen dans des états où l'énergie est comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  (où entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ ) est donc,

$$dN = \langle n_\varepsilon \rangle g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp(\beta \varepsilon) - 1}. \quad (5.51)$$

$$= \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1}. \quad (5.52)$$

avec

$$g(\varepsilon) = g_s \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \varepsilon^2. \quad (5.53)$$

Donc, le nombre de photons moyen dans la cavité est

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1}. \quad (5.54)$$

pour effectuer l'intégration sur  $\omega$ , on utilise la représentation intégrale suivante

$$\int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{\exp(x) - 1} = \Gamma(n) \zeta(n) \quad (5.55)$$

où  $x > 0$  et  $\zeta(n) = \sum_{k=1}^\infty 1/k^n$  est la fonction de Riemann :

$$\zeta(3/2) = 2.612, \quad \zeta(5/2) = 1.341, \quad \zeta(3) = 1.202, \quad \zeta(5) = 1.037. \quad (5.56)$$

on trouve alors

$$N = 0.24V \left( \frac{k_b T}{\hbar c} \right)^3. \quad (5.57)$$

On définit la densité de photons ( $n(\omega) = N/V$ ) et la densité d'énergie ( $u(\omega) = U/V$ ),

$$\frac{dn(\omega)}{d\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1}. \quad (5.58)$$

$$\frac{du(\omega)}{d\omega} = \hbar \omega \frac{dn(\omega)}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1}. \quad (5.59)$$

La variation de l'énergie interne en fonction de la pulsation (ou la longueur d'onde) est

$$\begin{aligned} dU &= \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \\ &= 8\pi \hbar c V \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{1 - \exp(\beta \hbar c \lambda^{-1})}. \end{aligned} \quad (5.60)$$

Cette formule décrit la distribution spectrale de l'énergie du rayonnement du corps noir. Elle est dérivée pour la première fois par Planck, et elle est en accord avec les résultats expérimentaux. Regardons maintenant les limites à basse et à haute fréquences, respectivement, de cette distribution

$$dU \approx \frac{k_b T V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega, \quad \hbar \omega \ll k_b T. \quad (5.61)$$

$$dU \approx \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{k_b T}\right) d\omega, \quad \hbar \omega \gg k_b T. \quad (5.62)$$

La première formule est la formule de *Rayleigh-Jeans*, elle correspond à la limite classique où les photons sont considérés comme des oscillateurs harmoniques de pulsation  $\omega$ . La deuxième est la formule *Wein*, dans ce cas le comportement quantique est très important. Voir Fig. (5.1).

Pour obtenir l'énergie totale dans le cas général, on intègre l'éq. (5.60) sur la pulsation qui varie entre zéro et l'infini. On trouve

$$U = \frac{k_b^4 V \pi^4}{15 \pi^2 c^3 \hbar^3} T^4. \quad (5.63)$$

Donc, l'énergie est proportionnelle à  $T^4$  ce qui correspond à la loi de *Stéphan*. L'énergie rayonnée par unité de volume est

$$u = \frac{U}{V} = 7.56 \times 10^{-16} T^4 \text{ J m}^{-3}. \quad (5.64)$$

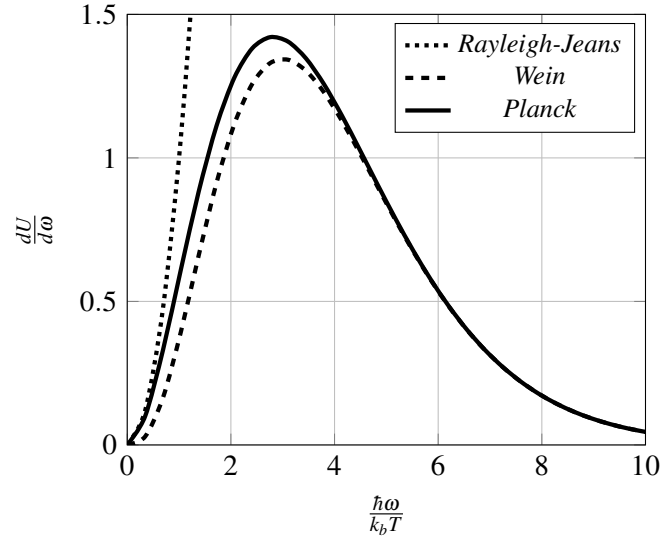


FIGURE 5.1 – Variation de l'énergie interne en fonction de  $\hbar\omega/(k_bT)$  : (1) La courbe en continue représente la variation de l'énergie interne donnée par la formule de *Planck*, voir l'éq. (5.60). (2) la courbe en pointillé représente la variation de l'énergie interne donnée par la formule *Rayleigh-Jeans*, voir l'éq.(5.61). (3) La courbe en discontinue représente la variation de l'énergie interne donnée par la formule de *Wein*, voir l'éq.(5.62).

Car le potentiel chimique est nul  $\mu = 0$ , l'énergie libre correspond au grand-potentiel  $\Phi$ , on a donc

$$\begin{aligned} F = \Phi &= \frac{k_bTV}{\pi^3c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) d\omega \\ &= -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} VT^4. \end{aligned} \quad (5.65)$$

où

$$\sigma = \frac{k_b^4 V \pi^4}{60 \pi^2 c^2 \hbar^3}. \quad (5.66)$$

et

$$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4. \quad (5.67)$$

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_T = \frac{16\sigma V}{3c} T^3. \quad (5.68)$$

On retrouve l'énergie interne donnée par l'éq. (5.63),

$$U = F + TS = \frac{4\sigma V}{c} T^4 = -3F, \quad C_V = \frac{16\sigma V}{c} T^3. \quad (5.69)$$

L'équation d'état du gaz de photons est

$$pV = U/3. \quad (5.70)$$

### 5.4 Gaz parfait de Fermi

Les nucléons à l'intérieur du noyau atomique ou les électrons dans les métaux peuvent être considérés, approximativement, comme des gaz parfait de Fermi. Dans ce paragraphe, on étudie les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait constitué de fermions non-relativistes. Dans la section (5.1), on a donné une forme compacte au logarithme de la fonction de partition grand-canonique pour les trois statistiques. Pour la statistique de Fermi-Dirac, on écrit

$$q(T, V, z) = \sum_k \ln(1 + z \exp(-\beta \epsilon_k)). \quad (5.71)$$

$$N(T, V, z) = \sum_k \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_k) + 1}. \quad (5.72)$$

Car les niveaux d'énergie sont proches l'un de l'autre pour un volume suffisamment grand, alors la somme sur  $k$  peut être remplacée par une intégrale sur l'énergie. On écrit donc,

$$q(T, V, z) = \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon \ln(1 + z \exp(-\beta \epsilon)). \quad (5.73)$$

$$N(T, V, z) = \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta \epsilon_k) + 1} \quad (5.74)$$

avec

$$g(\epsilon) = g_s \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}, \quad g_s = 2s + 1. \quad (5.75)$$

où  $s$  est le spin des fermions.

Introduisons, maintenant, la représentation intégrale suivante,

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x + 1}, \quad 0 \leq z \leq \infty, \quad x = \beta \epsilon. \quad (5.76)$$

Donc,

$$q(T, V, z) = \frac{gV}{\lambda^3} f_{5/2}(z). \quad (5.77)$$

$$N(T, V, z) = \frac{gV}{\lambda^3} f_{3/2}(z). \quad (5.78)$$

On peut montrer que l'énergie interne et la pression de ce gaz sont données par,

$$U = \frac{3}{2} N k_b T \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}. \quad (5.79)$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}. \quad (5.80)$$

Donc, la pression est égale à  $2/3$  fois la distribution d'énergie dans l'espace. Cette relation est valable pour le gaz parfait classique non-relativiste de Maxwell-Boltzmann (voir le chapitre précédent), et le gaz parfait non-relativiste de Bose-Einstein (voir la section 5.2).

On peut montrer aussi que l'énergie libre et l'entropie sont données par

$$F = N k_b T \left( \ln z - \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \right). \quad (5.81)$$

$$S = N k_b \left( \frac{5}{2} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \ln(z) \right). \quad (5.82)$$



## Appendices

### A Gaz parfait ultra-relativiste dans l'ensemble micro-canonique

Le but de cet exemple est de calculer les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait classique ultra-relativiste. Ce gaz est constitué de  $N$  particule libre de vitesse proche de celle de la lumière, et de masse  $m$ . L'hamiltonien de chaque particule s'écrit

$$h(q, p) = \sqrt{|\vec{p}|^2 c^2 + m^2 c^4}. \quad (83)$$

On suppose que les masses des particules sont négligeables devant leurs quantités de mouvement. Donc, l'éq. (83) devient

$$h(q_i, p_i) \approx c \sqrt{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}. \quad (84)$$

Donc, l'hamiltonien du système totale s'écrit

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N c \sqrt{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}. \quad (85)$$

Pour calculer le nombre d'états microscopiques, on calcule d'abord le volume de l'espace des phases défini par cet hamiltonien. Alors,

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(q_i, p_i) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p = V^N \int_{H(p_i) \leq E} d^{3N} p. \quad (86)$$

on a intégré sur  $d^{3N} q$  car l'hamiltonien est indépendant de  $q_i$  ( $H(q_i, p_i) = H(p_i)$ ). A cause de la racine dans  $H$ , la forme de l'espace des phases n'est pas connue ! Alors, on va faire une approximation pour calculer  $\omega$ . Dans l'espace, aucune direction n'est privilégié (isotropie de l'espace). Donc, la valeur moyenne de chaque composante de la quantité de mouvement de chaque particule est la même .ç.à.d

$$\langle p_{x_i} \rangle = \langle p_{y_i} \rangle = \langle p_{z_i} \rangle = |p_i|. \quad (87)$$

Donc, la norme de la quantité de mouvement s'écrit

$$|\vec{p}_i| = \sqrt{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2} = \sqrt{3}|p_i| \quad (88)$$

et l'énergie devient

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \frac{c}{\sqrt{3}} (|p_{x_i}| + |p_{y_i}| + |p_{z_i}|) = \sum_{i=1}^N \frac{c}{\sqrt{3}} |p_i|. \quad (89)$$

La forme de l'espace des phase est définie par la condition

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{c}{\sqrt{3}} |p_i| \leq E \iff \sum_{i=1}^{3N} \frac{c}{\sqrt{3}E} |p_i| \leq 1. \quad (90)$$

On fait le changement de variable suivant  $x_i = \frac{c}{\sqrt{3}E} p_i$ , alors

$$\sum_{i=1}^{3N} |x_i| \leq 1, \quad -1 \leq x_i \leq 1, \quad d^{3N} p_i = \left( \frac{\sqrt{3}E}{c} \right)^{3N} d^{3N} x_i. \quad (91)$$

On peut montrer que le volume d'un simplexe à n-dimensions est donné par

$$\int_{\sum_{i=1}^n |x_i| \leq 1} dx_1 \cdots dx_n = \frac{2^n}{n!}. \quad (92)$$

Alors, le volume de l'espace des phase est

$$\omega(E, V, N) = V^N \left( \frac{\sqrt{3}E}{c} \right)^{3N} \int_{\sum_{i=1}^{3N} |x_i| \leq 1} d^{3N} x_i = V^N \left( \frac{\sqrt{3}E}{c} \right)^{3N} \frac{2^{3N}}{3N!}. \quad (93)$$

Pour obtenir le nombre d'états microscopiques, on dérive la formule (93) par rapport à l'énergie  $E$ , et on divise par la taille d'une cellule dans un espace des phases à 6N-dimensions  $h^{3N}$ , et on divise par le facteur de Gibbs  $N!$  car les particules sont indiscernables. On trouve donc,

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \left( \frac{\sqrt{3}E}{c} \right)^{3N} \frac{2^{3N}}{3N!}. \quad (94)$$

L'entropie est donnée par

$$S(E, V, N) = Nk \left\{ 4 + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2E}{\sqrt{3}Nhc} \right)^3 \right] \right\}. \quad (95)$$

et

$$\frac{1}{T} = \frac{3k_b N}{E}, \quad \text{donc} \quad E = 3Nk_b T. \quad (96)$$

$$\frac{p}{T} = \frac{k_b N}{V}, \quad \text{donc} \quad pV = k_b NT. \quad (97)$$

$$C_v = 3Nk_b. \quad (98)$$

$$-\frac{\mu}{T} = k_b \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2E}{\sqrt{3}Nhc} \right)^3 \right], \quad \text{donc} \quad \mu = -k_b T \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2E}{\sqrt{3}Nhc} \right)^3 \right]. \quad (99)$$

## B Gaz parfaits dans l'ensemble canonique

### B.1 Gaz parfait relativiste

On considère un gaz parfait relativiste à trois dimensions, constitué de  $N$  particule indiscernable de masse  $m$ . D'après la mécanique relativiste, l'énergie cinétique  $\varepsilon_i$  de chaque particule est reliée à sa quantité de mouvement  $\vec{p}_i$  par la relation :

$$\varepsilon_i = mc^2 \left\{ \sqrt{1 + \left( \frac{\|\vec{p}_i\|}{mc} \right)^2} - 1 \right\} = h(p_i), \quad E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (100)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $\|\vec{p}_i\|$  est la norme du vecteur quantité de mouvement  $\vec{p}_i$ ,  $h(p_i)$  est l'hamiltonien de chaque particule du gaz et  $E$  est l'énergie totale du gaz.

**Fonction de partition canonique  $Z^{(c)}$  :**

La fonction de partition à une particule dans ce cas, s'écrit

$$\begin{aligned} Z^{(c)}[T, V, 1] &= \frac{1}{h^3} \int d^3 q_i d^3 p_i e^{-\beta \varepsilon_i} \\ &= \frac{1}{h^3} \underbrace{\int d^3 q_i}_{=V} \underbrace{\int_0^{+\infty} \rho_i^2 d\rho_i \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi}_{\int d p_{ix} d p_{iy} d p_{iz}} \exp \left[ -\beta mc^2 \left\{ \sqrt{1 + \left( \frac{\|\vec{p}_i\|}{mc} \right)^2} - 1 \right\} \right] \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \exp(\beta mc^2) \int_0^{+\infty} \rho_i^2 \exp \left[ -\beta mc^2 \sqrt{1 + \left( \frac{\rho_i}{mc} \right)^2} \right] d\rho_i. \end{aligned} \quad (101)$$

on a utilisé les coordonnées sphériques, avec  $\rho_i^2 = \|\vec{p}_i\|^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$  et  $V$  est le volume du récipient. Pour intégrer l'éq. (101) sur la variable  $\rho_i$ , on fait le changement de variable :  $\rho_i = mc \sinh(x)$ , alors,

$$\begin{aligned} d\rho_i &= mc \cosh(x) dx, \\ 1 + (\rho_i/mc)^2 &= \cosh(x)^2, \\ \rho_i^2 d\rho_i &= (mc)^3 \sinh(x)^2 \cosh(x) dx, \\ &= (mc)^3 \sinh(x) \sinh(2x)/2. \end{aligned} \quad (102)$$

Donc

$$Z(T, V, 1) = 4\pi V \left( \frac{mc}{h} \right)^3 \exp(\beta mc^2) \int_0^{+\infty} \frac{\sinh(x) \sinh(2x)}{2} e^{-\beta mc^2 \cosh(x)} dx \quad (103)$$

où on a utilisé la relation,

$$\int_0^{+\infty} \sinh(\gamma x) \sinh(x) \exp(-u \cosh(x)) dx = \frac{\gamma}{u} K_\gamma(u). \quad (104)$$

Donc, la fonction de partition totale s'écrit

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[ 4\pi V \left( \frac{mc}{h} \right)^3 \exp(u) \frac{K_2(u)}{u} \right]^N. \quad (105)$$

avec  $u = \beta mc^2$  et  $K_2(u)$  est la fonction de Bessel modifiées.

**Énergie libre  $F$  :**

L'énergie libre de ce gaz est

$$F = -k_b T \ln(Z) = -Nk_b T \left[ 1 + \ln \left\{ 4\pi \frac{V}{N} \left( \frac{mc}{h} \right)^3 \exp(u) \frac{K_2(u)}{u} \right\} \right]. \quad (106)$$

**Pression  $p$  :**

La pression est donnée par

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_b T}{V}. \quad (107)$$

D'après cette équation, on déduit l'équation d'état d'un gaz parfait :  $pV = Nk_b T$ .

**Potentiel chimique  $\mu$  :**

Le potentiel chimique est

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_b T \ln \left\{ 4\pi \frac{V}{N} \left( \frac{mc}{h} \right)^3 \exp(u) \frac{K_2(u)}{u} \right\}. \quad (108)$$

**Limite non-relativiste  $\beta mc^2 = u \rightarrow +\infty$  :**

On utilise la relation

$$K_2(u) \Big|_{u \rightarrow +\infty} \approx \sqrt{\frac{\pi}{2u}} \exp(-u). \quad (109)$$

alors,

$$\exp(u) \frac{K_2(u)}{u} \Big|_{u \rightarrow +\infty} = \frac{1}{u} \sqrt{\frac{\pi}{2u}} = \frac{1}{\beta mc^2} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta mc^2}} \quad (110)$$

on trouve donc

$$Z^{(c)}(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mk_b T}{h^2} \right)^{3N/2} \quad (111)$$

Les propriétés thermodynamique de ce gaz dans, dans cette limites, sont données par :

$$F = -Nk_b T \left[ 1 + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mk_b T}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]. \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} Nk_b T. \quad (112)$$

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk_b. \quad \sigma_E = k_b T \sqrt{\frac{3}{2} N}. \quad (113)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_b \left[ \frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mk_b T}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]. \quad p = \frac{Nk_b T}{V}. \quad (114)$$

**Limite ultra-relativiste  $\beta mc^2 \ll 1$  :**

On utilise la relation

$$K_2(u) \Big|_{u \rightarrow 0} \approx \frac{2}{u^2}. \quad (115)$$

on montre que

$$\exp(u) \Big|_{u \rightarrow 0} \rightarrow 1, \quad \frac{K_2(u)}{u} \Big|_{u \rightarrow 0} \rightarrow \frac{2}{u^3}, \quad \exp(u) \frac{K_2(u)}{u} \Big|_{u \rightarrow 0} = 2 \left( \frac{k_b T}{mc^3} \right)^3 \quad (116)$$

d'où  $Z(T, V, N)$  (sans le facteur de Gibbs !)

$$Z(T, V, N) = \left[ 8\pi V \left( \frac{k_b T}{hc} \right)^3 \right]^N. \quad (117)$$

Les propriétés thermodynamiques dans imite ultra-relativiste sont données par :

$$F = -Nk_b T \ln \left\{ 8\pi V \left( \frac{k_b T}{hc} \right)^3 \right\}. \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = 3Nk_b T. \quad (118)$$

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3Nk_b. \quad \sigma_E = k_b T \sqrt{3N}. \quad (119)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_b \left[ 3 + \ln \left\{ 8\pi V \left( \frac{k_b T}{hc} \right)^3 \right\} \right]. \quad p = \frac{Nk_b T}{V}. \quad (120)$$

## B.2 Gaz parfait dans un champ gravitationnel

Considérons une colonne d'air au dessus de la surface de la terre de surface de base  $A$ . L'air est considéré comme un gaz parfait sous l'effet de la gravitation (la gravitation est supposée uniforme), à température donnée  $T$ . Ce gaz est constitué de  $N$  particule libre de masse  $m$ . L'hamiltonien de ce système dans le champ gravitationnel est

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m} + mgz_i \right) = \sum_{i=1}^N h(q_i, p_i). \quad (121)$$

où  $\|\vec{p}_i\|^2 = p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2$ .

**Fonction de partition canonique  $Z^{(c)}$  :**

La fonction de partition canonique à une particule est

$$Z^{(c)}[T, A, H, 1] = \frac{1}{h^3} \int d^3 q_i d^3 p_i \exp(-\beta h(q_i, p_i)),$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{h^3} \int_0^{L_x} dx_i \int_0^{L_y} dy_i \int_0^H dz_i \overbrace{e^{-\beta mgz_i}}^{= \frac{1 - \exp(-mg\beta H)}{mg\beta}} \int d^3 p_i \exp\left(-\beta \frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m}\right) \\ &= \frac{A(1 - \exp(-mg\beta H))}{mg\beta} \underbrace{\left( \frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3/2}}_{=(2m\pi k_b T)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (122)$$

où  $L_x$ ,  $L_y$  et  $H$  sont la longueur, largeur et hauteur de la colonne d'air, respectivement.

Donc, la fonction de partition canonique totale est

$$Z^{(c)}[T, A, H, N] = \frac{1}{N!} \left( \frac{A(1 - \exp(-mg\beta H))}{mg\beta} \right)^N \left( \frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3N/2}. \quad (123)$$

**Énergie libre  $F$  :**

L'énergie libre  $F$  est

$$F[T, A, H, N] = -k_b T N \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{A(1 - \exp(-mg\beta H))}{mg\beta N} \left( \frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (124)$$

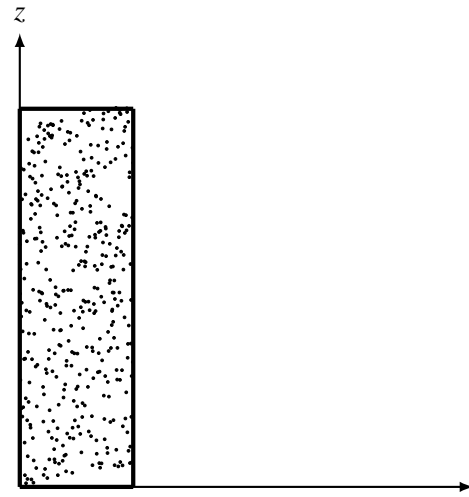


FIGURE 2 – Gaz parfait dans un champ gravitationnel.

**Entropie  $S$  :**

L'entropie  $S$  est donnée par

$$S[T, A, H, N] = k_b N \left\{ \frac{7}{2} + \ln \left[ \frac{A(1 - \exp(-mg\beta H))}{mg\beta N} \left( \frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3/2} \right] - \frac{mgH\beta \exp(-mg\beta H)}{1 - \exp(-mg\beta H)} \right\}. \quad (125)$$

**Densité des particules dans l'espace des configurations  $\rho^{(c)}(\vec{r})$  :**

L'énergie libre donnée par l'équation (124) ne dépend pas explicitement du volume de la colonne d'air, mais elle dépend de sa largeur et son hauteur séparément. Donc, il est impossible de calculer la pression de ce gaz, directement, à partir de cette fonction d'état. Pour faire face à ce problème, on calcule la densité de particules ( $N/V$ ) dans cette colonne d'air à l'aide de la formule de la moyenne dans l'ensemble canonique, et on utilise l'équation du gaz parfait pour extraire sa pression. Alors,

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{r}) \right\rangle = \frac{N}{V} \\ &= \frac{p}{k_b T}. \end{aligned} \quad (126)$$

où  $N$ ,  $V$  et  $p$  sont le nombre de particules, le volume et la pression de ce système. La deuxième ligne de cette équation vient de l'équation du gaz parfait.

Donc, la densité de particule est juste la valeur moyenne, dans l'ensemble canonique, d'une somme de fonctions delta de Dirac,

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \sum_{i=1}^N \int d^{3N} q d^{3N} p \delta^3(\vec{q}_i - \vec{r}) \rho^{(c)}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N), \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \sum_{i=1}^N \int d^{3N} q d^{3N} p \delta^3(\vec{q}_i - \vec{r}) \Pi_{k=1}^N \rho^{(c)}(\vec{q}_k, \vec{p}_k), \\ &= \sum_{i=1}^N \left[ \Pi_{k=1}^N \frac{1}{h^3} \int d^3 q_k d^3 p_k \rho^{(c)}(\vec{q}_k, \vec{p}_k) \right] \delta^3(\vec{q}_i - \vec{r}). \end{aligned} \quad (127)$$

On rappelle que les distributions canoniques à une particule ou totale sont normalisées, alors

$$\frac{1}{h^3} \int d^3 q_k d^3 p_k \rho^{(c)}(\vec{q}_k, \vec{p}_k) = 1. \quad (128)$$

Donc,  $\rho(\vec{r})$  se réduit à

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{h^3} \int d^3 q_i d^3 p_i \rho^{(c)}(\vec{q}_i, \vec{p}_i) \delta^3(\vec{q}_i - \vec{r}), \\ &= \frac{N}{h^3} \int d^3 p_i \rho^{(c)}(\vec{r}, \vec{p}_i). \end{aligned} \quad (129)$$

On intègre la densité à une particule  $\rho^{(c)}$  par rapport à  $d^3 p_i$ , on trouve

$$\rho(\vec{r}) = \frac{mgN}{Ak_b T} \frac{\exp(-mgz/(k_b T))}{1 - \exp(-mgH/(k_b T))}. \quad (130)$$

La pression est donc

$$p(z) = \frac{mgN}{A} \frac{\exp(-mgz/(k_b T))}{1 - \exp(-mgH/(k_b T))}. \quad (131)$$

Donc, la pression de ce gaz varie avec l'altitude  $z$ , elle décroît si  $z$  croît et vice versa.

### Comparaison avec un gaz parfait sans champ gravitationnel

Si on fait un développement limité autour de  $H = 0$  (au voisinage de la surface de la terre) de  $Z^{(c)}$  ou les autres quantités comme  $F$  ou  $S$ , on peut montrer qu'on retrouve les résultats du gaz classique présenté dans la session (3.4.1). Prenons la pression comme exemple. Si  $H \rightarrow 0$  (alors  $z \rightarrow 0$  car  $z \leq H$ ), on écrit

$$\begin{aligned} p(z) \Big|_{H, z \rightarrow 0} &= \frac{mgN}{A} \frac{1}{1 - (1 - mgH/(k_b T) + \dots)} = \frac{k_b T N}{A \times H}, \\ &= \frac{k_b T N}{V}. \end{aligned} \quad (132)$$

où le volume est  $V = A \times H$ . D'où la pression d'un gaz sans champ gravitationnel.

### B.3 Gaz parfait en centrifugeuse

Un cylindre de rayon  $R$  et d'hauteur  $H$  contient  $N$  molécules d'un gaz parfait, de masse  $m$ , à la température constante  $T$ . On fait tourner ce cylindre autour de son axe de rotation ( $oz$ ) à la vitesse angulaire  $\omega$ . On suppose que chaque molécule située à une distance  $r$  de l'axe de rotation est soumise à une accélération radiale de module  $r\omega^2$ .

(1) Chaque molécule de ce gaz possède une accélération radiale  $\omega^2 \vec{r}$ . On applique le principe fondamentale de la dynamique :  $\sum_i \vec{F}_i = m\vec{\gamma}$ , on montre que chaque molécule, situé à la distance  $r$  de l'axe ( $oz$ ), est soumise à une force radiale (force centrifuge)  $\vec{F}$  donnée par l'expression

$$\vec{F} = m\omega^2 \vec{r}, \quad \text{avec} \quad \|\vec{r}\| = r = \sqrt{x^2 + y^2}. \quad (133)$$

(2) La force centrifuge est une force conservative, alors, l'énergie potentiel de chaque molécule peut être obtenue à l'aide de la relation suivante

$$V = - \int \vec{F} \cdot d\vec{r} = - \frac{m\omega^2 r^2}{2} \quad (134)$$

Donc, l'hamiltonien de chaque molécule et l'hamiltonien totale  $H$  s'écrivent

$$h(q_i, p_i) = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{m\omega^2 r_i^2}{2}, \quad H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^N h(q_i, p_i). \quad (135)$$

avec

$$r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2}, \quad p_i = \sqrt{p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2}. \quad (136)$$

(3) On utilise les coordonnées cylindriques (où  $r_i \in [0, R]$  et  $z_i \in [0, H]$ ), on montre que la fonction de partition canonique de chaque molécule est donnée par

$$Z^{(c)}[T, R, 1] = 2\pi H \left( \frac{k_b T}{m\omega^2} \right) \left( \frac{2m\pi k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \left\{ \exp \left[ \frac{m\omega^2 R^2}{2k_b T} \right] - 1 \right\}. \quad (137)$$

(4) On voit que la fonction de partition canonique ne dépend pas explicitement du volume (donc  $F$ ), alors, pour calculer la pression de ce gaz, il faut d'abord calculer sa distribution dans l'espace des coordonnées  $\rho(r)$ , voir la section précédente. On montre que cette dernière est donnée par

$$\rho(r) = \frac{Nm\omega^2}{2\pi k_b T} \frac{\exp \left( \frac{m\omega^2}{2k_b T} r^2 \right)}{\exp \left( \frac{m\omega^2}{2k_b T} R^2 \right) - 1}. \quad (138)$$

Donc, la pression de ce gaz est

$$p(r) = \frac{Nm\omega^2}{2\pi} \frac{\exp\left(\frac{m\omega^2}{2k_b T} r^2\right)}{\exp\left(\frac{m\omega^2}{2k_b T} R^2\right) - 1}. \quad (139)$$

Si on prend la limite  $\omega \ll 1$ , on retrouve les mêmes résultats de la section (3.4.1).

### C Modèle de Debye-Einstein pour les phonons

Dans le modèle d'Einstein, les atomes d'un solide sont représentés par des oscillateurs harmoniques quantiques à 3 dimensions, qui vibrent indépendamment l'un de l'autre à la même pulsation  $\omega$ , voir la section (3.5). On a montré que l'énergie interne du système total et la valeur moyenne des niveaux d'excitation de chaque oscillateur à une dimension (dans une direction) sont données par

$$U(T, N) = 3N\hbar\omega \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right\}. \quad (140)$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \quad (141)$$

Ce qui implique que l'énergie moyenne d'un oscillateur à une dimension, de pulsation  $\omega$ , est

$$\langle \varepsilon \rangle = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \langle n \rangle \right). \quad (142)$$

Par analogie avec le système de photons, on peut interpréter  $\langle n \rangle$  comme le nombre de quanta indiscernables qu'on les appelle les *phonons*<sup>2</sup>. Donc, les phonons sont des bosons d'énergie

$$\varepsilon = c_s |\vec{p}|, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (143)$$

où  $c_s$  est la vitesse de propagation des phonons, elle est égale à la vitesse sonore.

Donc, dans cette interprétation (ou le modèle de Debye), le solide est considéré comme un milieu élastique parcouru par les ondes, comme les ondes sonores, qui se propage dans les deux directions transverses à la vitesse  $c_t$ , et dans la direction longitudinale à la vitesse  $c_l$ . Dans ce cas, la densité d'états  $g(\omega)$ , en fonction de la pulsation  $\omega$ , s'écrit

$$g(\omega) = V \left( \frac{\omega^2}{2\pi^2 c_l^3} + \frac{\omega^2}{\pi^2 c_t^3} \right). \quad (144)$$

Car le nombre d'oscillations normales est fini ( $3N$ ), alors

$$\int_0^{\omega_c} g(\omega) d\omega = 3N, \quad \Rightarrow \quad \omega_c^3 = 18\pi^2 \frac{N}{V} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)^{-1}. \quad (145)$$

On peut montrer que l'énergie interne et la capacité calorifique s'écrivent,

$$U(T, V, N) = \frac{9N\hbar}{\omega_c^3} \int_0^{\omega_c} d\omega \left( \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} + \frac{1}{2} \right) \omega^3. \quad (146)$$

$$C_V = \frac{9N\hbar^2}{\omega_c^3 k_b t^2} \int_0^{\omega_c} d\omega \frac{\omega^4 \exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2}. \quad (147)$$

Pour plus de détail, voir le chapitre 13 de [1].

2. Comme le photon, qu'il est le quanta de l'énergie du champs électromagnétique, le phonon est le quanta de l'énergie des oscillations normales d'un solide.



## Références

- [1] W. Greiner, L. Neise and H. Stocker, Thermodynamics and statistical mechanics, Springer (1994). Thermodynamique et mécanique statistique, traduit est adapté par H. Aksas, Springer (1999).
- [2] Ch. Ngo, H. Ngo, Physique statistique : Introduction, Dunod (2007).
- [3] L. Landau et Lifchitz, Physique statistique, Editions Mir (1967).
- [4] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, Physique statistique, Hermann (1989).
- [5] H. Diep, Physique statistique : Cours, exercices et problèmes corrigés, Ellipses (2006).
- [6] M. KARDAR, Statistical physics of particles, Cambridge University Press (2007).
- [7] M. Le Bellac et al : Thermodynamique statistique, Dunod (2001).

