

Notes de Physique Statistique

M1, 2007–08, module CPHYS-422

Jean-Marc Richard

`jean-marc.richard@lpsc.in2p3.fr`

<http://lpsc.in2p3.fr/theorie/Richard/Richard.html>

Version du 6 janvier 2008

Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Avertissement	5
1.2	Objectifs	5
1.3	Historique	6
1.4	Bibliographie	7
2	Théorie cinétique des gaz	9
2.1	Théorie cinétique du gaz parfait non relativiste	9
2.1.1	Rappels	9
2.1.2	Modèle à une dimension	9
2.1.3	Théorie cinétique à trois dimensions	10
2.1.4	La loi de Dalton	11
2.2	Quelques concepts utiles	15
2.2.1	Libre parcours moyen	15
2.2.2	Temps libre moyen	16
2.2.3	Section efficace de collision	16
2.3	Applications de la théorie cinétique	16
2.3.1	Capacité calorifique	17
2.3.2	Détente d'un gaz	17
2.3.3	Conduction de la chaleur	18
2.3.4	Viscosité	18
2.3.5	Diffusion	19
2.3.6	Effusion	19
2.3.7	Séparation isotopique	20
2.4	Cas relativiste	21
3	Distributions de probabilités	22
3.1	Introduction	22
3.2	La marche au hasard et la distribution binomiale	22
3.3	Approximation gaussienne	24
3.4	Distribution de Poisson	26
3.5	Distribution de Lorentz	27
3.6	Dépendance et indépendance statistique	27
4	Les bases de la physique statistique	30
4.1	Introduction	30
4.2	Nécessité d'une approche statistique	30
4.3	Équiprobabilité	31
4.4	Ergodicité	31
4.5	Entropie statistique	31
4.6	Réversibilité et irréversibilité	32

4.7	Interprétation probabiliste des longueurs, surfaces et volumes	33
4.8	Justification de la distribution de Maxwell–Boltzmann	34
5	Ensemble microcanonique	37
5.1	Introduction	37
5.2	Premier exemple	37
5.3	Population de spins	38
5.4	Gaz parfait	39
6	Ensemble canonique	40
6.1	Introduction	40
6.2	Probabilité d'un état	40
6.3	Énergie moyenne	41
6.4	Pression	42
6.5	Entropie	42
6.6	Énergie libre	43
6.7	Application au paramagnétisme	43
7	Gaz monoatomiques et gaz diatomiques	45
7.1	Introduction	45
7.2	Gaz parfait monoatomique	45
7.3	Gaz parfait diatomique : le traitement classique	46
7.4	Variables actives et variables figées	47
7.5	Montée en régime des vibrations	47
7.6	Montée en régime des rotations	48
7.6.1	Rappels sur l'oscillateur harmonique et les potentiels centraux	49
7.6.2	Le rotateur rigide	50
7.6.3	Calcul de l'énergie de rotation	51
7.6.4	Autres modes d'excitation	51
7.6.5	Ordres de grandeur	52
7.6.6	Cas des molécules homonucléaires	52
7.7	Énergie des molécules polyatomiques	53
8	Ensemble grand canonique	54
8.1	Introduction	54
8.2	Probabilités et fonction de partition	54
8.3	Exemple	55
8.4	Potentiel de Landau	55
9	Effets Quantiques	56
9.1	Introduction	56
9.2	Fonction d'onde de deux particules identiques	56
9.3	Formalisme général	57
9.3.1	Fermions	58

9.3.2	Bosons	58
9.4	Limite classique	59
10	Densité d'états	60
10.1	Introduction	60
10.2	Particule libre classique à une dimension	60
10.3	Particule libre quantique à une dimension	60
10.4	Particule classique dans un puits harmonique	61
10.5	Particule quantique dans un puits harmonique	61
10.6	Particule libre quantique à deux dimensions	62
10.7	Particule libre quantique à trois dimensions	62
10.8	Oscillateur harmonique à trois dimensions	63
10.9	Remarque	63
11	Systèmes de fermions	64
11.1	Propriétés générales	64
11.2	Courbe de Fermi	64
11.3	Limite de température nulle	65
11.4	Évolution du potentiel chimique	66
11.5	Capacité calorifique d'un gaz de fermions libres	67
11.6	Détails du calcul	67
11.7	Magnétisme de Pauli	68
12	Systèmes de bosons	70
12.1	Introduction	70
12.2	Distribution de Bose–Einstein	70
12.3	Condensation de Bose–Einstein	70
12.4	Rayonnement du corps noir	71
12.5	Autre approche	73

1 Introduction

1.1 Avertissement

Ces notes sont mises à disposition sans aucune garantie. Les lecteurs sont priés de signaler les coquilles qu'ils ne manqueront pas de relever. Le texte sera modifié et mis à jour régulièrement.

La mise à disposition de ce texte sur Internet puis sous forme de photocopié, « geste dont on appréciera le caractère philanthropique¹ », car allant au-delà des obligations statutaires des enseignants, ne saurait évidemment être perçu comme un encouragement à désertier les amphis et salles de TD, lieux privilégiés pour poser des questions.

Il faut aussi savoir faire la différence entre des notes de cours, jetées sur le papier pour permettre aux étudiants de mieux suivre, et un livre qui s'appuie sur des années d'enseignement, une longue réflexion, les remarques des collègues et de l'éditeur et de nombreuses corrections par rapport au photocopié initial. C'est pourquoi nous ne saurions trop encourager les étudiants à consulter les ouvrages, ceux donnés en référence et les autres qu'ils découvriront eux-mêmes.

1.2 Objectifs

Le but de ce cours est de montrer comment s'effectue le passage d'une description microscopique à une réalité macroscopique.

Par exemple, la loi bien connue des gaz parfaits, qui, avec les notations habituelles, s'écrit $PV = nRT$, s'explique par le mouvement aléatoire de particules indépendantes, qui rebondissent élastiquement sur les parois. La température T reflète le degré d'agitation des particules, selon la loi $T \propto mv^2$.

La température est définie de telle façon que lorsque deux corps sont en interaction, les températures tendent à s'uniformiser. Nous en verrons une justification à propos de la loi de Dalton et une formulation plus générale avec le théorème d'équipartition de l'énergie. On peut dire que la physique statistique justifie *a posteriori* le concept empirique de température.

La capacité calorifique des gaz, leur aptitude à propager la chaleur, la séparation des isotopes en phase gazeuse, etc., seront d'autres exemples où les observations macroscopiques peuvent s'expliquer par des arguments microscopiques.

Le succès le plus frappant de la physique statistique est la définition proposée pour l'entropie, qui conduit naturellement au deuxième principe de la thermodynamique, avec un éclairage différent de celui d'un traitement strictement classique.

Enfin, nous aborderons les aspects quantiques. Les particules identiques obéissent à des contraintes différentes selon qu'il s'agit de fermions de spin demi-entier ou des bosons de spin nul ou entier. Nous verrons que dans certaines conditions, cet aspect microscopique influence de façon visible le comportement collectif à grande échelle.

Des rappels mathématiques seront nécessaires en cours de route sur les probabilités, et en particulier les distributions gaussiennes.

¹Jules Romains, *Knock*

1.3 Historique

La description corpusculaire de la matière remonte à la nuit des temps. Démocrite, dit-on, fut le premier à spéculer sur le sujet.

La chimie eut une contribution décisive. Une propriété remarquable est que les proportions des ingrédients restent en rapport constant, par exemple 2 g d'hydrogène pour 16 g d'oxygène pour la synthèse de l'eau. Si on met 5 g d'hydrogène et 32 g d'oxygène, il reste 1 g d'hydrogène non brûlé dans le récipient. L'explication la plus simple est que l'hydrogène, l'oxygène et l'eau sont constitués de grains élémentaires, nommés « atomes » ou « molécules », et que la molécule d'eau résulte de la fusion d'un certain nombre d'atomes d'hydrogène et d'un certain nombre d'atomes d'oxygène.

Si deux atomes d'hydrogène se combinent à un atome d'oxygène, et si les masses de ces atomes sont dans le rapport $m(\text{H})/m(\text{O}) = 1/16$, on retrouve effectivement les proportions mesurées lors d'une réaction de combustion de l'hydrogène.

D'autres étapes de la théorie atomique furent l'observation du mouvement brownien et son interprétation, la découverte de l'électron, la découverte de la radioactivité par Becquerel en 1896 et les travaux consécutifs de Rutherford, etc. Pour une revue de l'histoire des atomes, voir, par exemple, le livre de Perrin ou celui de Segrè.

Face à la découverte de sous-structures de plus en plus petites, une direction de recherche est évidemment de scruter la matière de plus en plus finement, avec par exemple, la construction d'accélérateurs de plus en plus puissants. L'énergie d'un photon, par exemple, est $E = h\nu = h2\pi c/\lambda$, ce qui illustre bien que si $\lambda \rightarrow 0$, alors $E \rightarrow \infty$.

Mais l'infiniment petit n'apporte pas réponse à tout. À l'échelle des quarks et des leptons, rien ne distingue un plat élaboré dans un restaurant gastronomique de ce qui est fourgué dans un fast-food. La plupart des phénomènes observés ne sont pas tant sensibles aux interactions microscopiques qu'au comportement collectif qui en découle. Dans un sens, la donnée d'une population d'atomes de caractéristiques connues et de l'interaction entre ces atomes, fixe logiquement le comportement collectif. Mais la réciproque est plus ambiguë : des atomes de masses différentes, avec des interactions mutuelles différentes induisent des comportements collectifs similaires. C'est ce que le bon sens dénomme la loi des grands nombres : l'évolution collective d'une grande population ne dépend pas de tous les détails microscopiques.

La thermodynamique constitue l'illustration la plus connue. Des gaz de nature chimique différente obéissent à des équations d'état similaires. C'est l'étude statistique qui apporte l'explication la plus convaincante de cette observation.

La thermodynamique statistique est née des idées de Gibbs et d'un certain nombre de physiciens, dont surtout Boltzmann, qui poussa très loin cette théorie. Ses travaux ne connurent pas, hélas, le succès de son vivant, c'est le moins qu'on puisse dire, ce qui le découragea. Mais les confirmations arrivèrent, ironiquement, peu de temps après sa mort.

La physique statistique reflète parfois le comportement quantique, c'est-à-dire microscopique, des particules, et le caractère bosonique ou fermionique des corpuscules est parfois crucial. L'étude du rayonnement du corps noir a guidé les précurseurs de la théorie quantique. Le comportement des gaz d'électrons dans les métaux, des gaz à basse température, des nucléons dans les noyaux ou dans les étoiles à neutrons sont des exemples.

La physique statistique ne se contente pas d'expliquer d'une autre façon ce que la physique traditionnelle décrit simplement avec la formulation classique. La physique statistique a développé des outils qui lui permet d'aborder sans hypothèse nouvelle une grande variété de phénomènes où la physique classique doit introduire des lois empiriques. On trouvera des exemples dans le magnétisme, la supraconductivité, l'évolution des étoiles, etc.

1.4 Bibliographie

La liste suivante contient des ouvrages recommandés. Elle n'est pas exhaustive.

1. Arnold Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics* (Academic Press, N.Y., 1967), existe aussi en allemand.
2. F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw Hill, 1964). A formé les générations récentes d'étudiants en Californie et bien au-delà. Très similaire est la contribution du même auteur au fameux « Cours de Berkeley ».
3. C. Ngô et H. Ngô, *Physique Statistique*, 2^e édition (Masson, 1995). Clair. Devenu un classique au fil des éditions.
4. L. Couture et R. Zitoun, *Physique Statistique*. Traduit en anglais. Très riche.
5. Sylvie Vauclair, *Éléments de Physique Statistique* (InterÉditions, Paris, 1993) contient beaucoup d'exemples physiques.
6. H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2d ed., Wiley (1985). Un classique incontournable.
7. B. Jancovici, *Thermodynamique et Physique Statistique*. À emporter partout grâce à son format de poche. Indispensable pour une remise à niveau des connaissances de premier cycle.
8. R. Balian, *Du microscopique au macroscopique*, la bible de l'école française.
9. Élie Bélorizky et Wladimir Gorecki, *Introduction à la mécanique statistique*, Presses Universitaires de Grenoble, 1992. Très bon ouvrage, malheureusement desservi par une typographie médiocre.
10. L. Landau et E. Lifchitz, *Physique Statistique*, Éditions Mir, Moscou, (1967). Pour un approfondissement.
11. D.V. Schroeder, *An Introduction to Thermal Physics*, Addison–Wesley–Longmann (1999). Très clair et très abordable.
12. J.-M. Lévy-Leblond et F. Balibar, *Quantique, Rudiments*, Masson. Voir le chapitre sur les fermions et les bosons.

Signalons aussi que de nombreux cours sont disponibles sur Internet. Certains sont excellents, citons par exemple :

- <http://stp.clarku.edu/notes/>
- http://www.ap.univie.ac.at/users/Franz.Vesely/sp_english/sp/sp.html
- <http://www.grasp.ulg.ac.be/cours/11m/>

- http://www.physique.usherbrooke.ca/tremblay/liste_telechargeables.htm#NotesCours
- <http://www.phytem.ens-cachan.fr/Modules/IntroPhysiqueStat.htm>
- <http://folk.uio.no/yurig/>
- <http://cel.ccsd.cnrs.fr/cours/cel-46/cel-46.html>
- <http://www.lptl.jussieu.fr/users/lhuillier/coursCLhuillier.html>

2 Théorie cinétique des gaz

2.1 Théorie cinétique du gaz parfait non relativiste

Elle correspond aux prémices de la physique statistique, et démontre qu'avec des considérations de mécanique élémentaire, on arrive à retrouver les résultats essentiels sur les gaz dilués. La première formulation remonte à un travail de Bernoulli publié en 1738, mais il fallut attendre le 19^e siècle pour commencer à en mesurer vraiment les implications.

2.1.1 Rappels

Les lois de Mariotte–Boyle, Charles et Gay-Lussac décrivent comment la température, la pression et le volume d'un gaz dilué varient quand l'une de ces grandeurs est fixée. Elles peuvent être récapitulées dans l'équation d'état

$$pV = nRT , \quad (2.1)$$

où p est la pression, V le volume, $R = 8,32 \text{ J/}^\circ\text{K}$ la constante des gaz parfaits. n est le nombre de moles : si m_g est la masse de gaz exprimée en *grammes*, $n = m_g/2$ pour l'hydrogène, $m_g/32$ pour l'oxygène, $m_g/4$ pour l'Helium, etc. T est la température dite *absolue*, qui se déduit par translation

$$T = 273,15 + t , \quad (2.2)$$

de la température ordinaire t , dite Celsius, interpolée ou extrapolée à partir de la liquéfaction de la glace ($t = 0^\circ$) et de la vaporisation de l'eau ($t = 100^\circ$) à la pression atmosphérique.

2.1.2 Modèle à une dimension

Imaginons une particule de masse m oscillant entre deux parois verticales séparées d'une distance L et rebondissant élastiquement lors de chaque choc. Il n'y a pas de gravité, ni, plus généralement, d'influence extérieure : le système est isolé et conserve son énergie. À chaque choc, la vitesse passe de v à $-v$ et la paroi encaisse donc une quantité de mouvement $\Delta q = 2mv$. Comme l'intervalle de temps entre deux chocs est $\Delta t = 2L/v$, le temps d'un aller-retour, la force moyenne exercée sur un paroi est

$$F = \frac{\Delta q}{\Delta t} = \frac{mv^2}{L} . \quad (2.3)$$

Si on définit (sans se soucier des unités) une "température" $T = mv^2$ pour ce système, qui mesure donc son agitation par son énergie cinétique (doublée), on obtient une équation d'état

$$FL = T , \quad (2.4)$$

qui préfigure tout-à-fait (2.1).

2.1.3 Théorie cinétique à trois dimensions

En compliquant un peu, on décrit le gaz comme une population de nombreuses corpuscules indépendantes, de vitesses v de même module, mais d'orientations réparties isotropiquement. Considérons une portion de section S d'un paroi verticale. Une particule de vitesse horizontale $v_x > 0$ rebondit sur la paroi de droite, qui encaisse l'impulsion $\delta q = 2mv_x$. Une particule avec $v_x < 0$ heurtera d'abord la paroi de gauche, puis après changement de signe de v_x , donnera le même effet sur la paroi de droite. On peut donc écrire l'équation (2.3) comme ($F = pS$ si S est la surface de la paroi,)

$$pSL = Nm\langle v_x^2 \rangle, \quad (2.5)$$

où N est le nombre total de particules. Mais par isotropie,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{v^2}{3}, \quad (2.6)$$

et donc une pression

$$p = Nm \frac{v^2}{3V} = \frac{2}{3V} n\mathcal{N} \frac{mv^2}{2} \quad (2.7)$$

proportionnelle à l'énergie cinétique des particules. On a réécrit le nombre N de particules en fonction du nombre n de moles.

Évidemment, un modèle de gaz avec des particules de même vitesse $|v|$ n'est pas très réaliste, car au cours des chocs, les atomes sont ralentis ou accélérés. Avec une distribution de vitesses, on aura

$$pV = \frac{2}{3} n\mathcal{N} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle, \quad (2.8)$$

qui en comparant à l'expression classique, montre que la température est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des particules.

Plus précisément, l'identification se fait par les relations

$$R = \mathcal{N}k, \quad \frac{3}{2}kT = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle, \quad (2.9)$$

où k est la constante de Boltzmann et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro.

Distribution des vitesses On peut remarquer que l'équation des gaz parfaits monoatomiques, $pV = 2U/3$ est obtenue sans faire d'hypothèse sur la distribution des vitesses au sein du gaz. On verra plus loin que cette distribution est celle dite de Maxwell–Boltzmann

$$P(\mathbf{v}) \propto \exp - \left[\frac{mv^2}{kT} \right], \quad (2.10)$$

la démonstration se faisant par des arguments statistiques. Une démonstration purement mécanique est envisageable, sur un modèle de petites sphères dures, mais elle est compliquée.

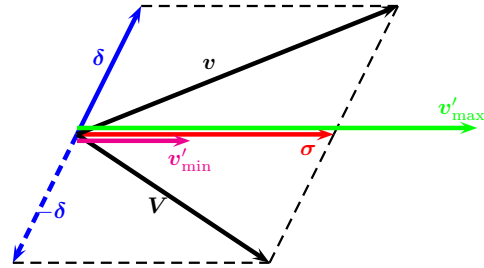
Ce qu'il faut comprendre, c'est que le choc d'une particule rapide et d'une particule lente ne produit pas toujours deux particules finales modérées, comme la mise en commun des ressources d'un pauvre et d'un riche donne deux personnes moyennement aisées. Si c'était le cas, les vitesses auraient tendance à s'uniformiser. En fait, en permanence, il y a des vitesses qui se modèrent et aussi des chocs qui créent une particule plus énergique et une autre plus lente.

Pour deux vitesses initiales de collision données, v et V , la demi-somme σ et la demi-différence δ permettent de reconstruire l'état initial

$$v = \sigma + \delta, \quad V = \sigma - \delta. \quad (2.11)$$

Pour un choc élastique, la vitesse du centre de masse, σ se conserve vectoriellement et la vitesse relative 2δ se conserve en module, ce qui traduit la conservation de la quantité de mouvement et celle de l'énergie, respectivement. L'état final le plus général est donc

$$v' = \sigma + |\delta| \hat{u}, \quad (2.12)$$



où \hat{u} est un vecteur unitaire arbitraire.

Le module maximal pour v' , correspondant aux deux vecteurs alignés dans (2.12) est *supérieur* à $|v|$ et $|V|$, tandis que le module minimal, obtenu pour les vecteurs opposés, leur est *inférieur*. Voir la figure ci-dessus. La distribution gaussienne (2.10) est donc tout-à-fait plausible, qui repeuple en permanence les extrêmes qui ont tendance à s'émousser.

2.1.4 La loi de Dalton

Justification de la notion de température Il est déjà très intéressant de trouver une interprétation de la quantité empirique T , la *température*, qui intervient dans l'équation d'état d'un gaz parfait, par $T \propto \langle v^2 \rangle$, c'est-à-dire une mesure de l'agitation interne du gaz.

Mais la température macroscopique possède surtout la propriété remarquable d'avoir vocation à s'uniformiser. Un gaz et ses parois prennent à la longue la même température, qui sera aussi celle du milieu ambiant. Un mélange de deux gaz acquiert une température unique.

Nous allons montrer maintenant que la quantité microscopique qui se partage, c'est bien $T \propto \langle mv^2 \rangle$, avec un facteur $3k$, qui fait le lien entre les unités historiques de température et la théorie microscopique.

Après tout, $|v|$, ou m^3v^4 , ou toute autre quantité croissant avec v peut mesurer l'agitation et donc la « température » d'un corps. Mais seule $T \propto \langle mv^2 \rangle$, caractérise une quantité qui tend à devenir égale pour des populations en interaction. C'est pourquoi la démonstration microscopique de la loi de Dalton est essentielle, à notre avis, en thermodynamique statistique.

Rappel : théorème de König Le bilan d'une collision élastique est grandement facilité par le théorème de König

$$\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + \frac{1}{2}M\mathbf{V}^2 = \frac{1}{2}(m+M) \left(\frac{m\mathbf{v} + M\mathbf{V}}{m+M} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{mM}{m+M} (\mathbf{v} - \mathbf{V})^2, \quad (2.13)$$

qui décompose l'énergie cinétique de deux particules en un terme collectif, associé au mouvement du centre de masse et un terme associé au mouvement relatif. Le premier est déjà conservé de part la conservation de la quantité de mouvement lors du choc. La conservation de l'énergie, pour un choc élastique, se traduit donc par *la conservation du module de la vitesse relative*, $|\mathbf{v} - \mathbf{V}|$.

En résumé pour un choc élastique, $m\mathbf{v} + M\mathbf{V}$ est conservé vectoriellement, et $\mathbf{v} - \mathbf{V}$ garde son module.

Modèle à une dimension Imaginons un gaz de particules de masse m , qui se déplacent horizontalement entre deux parois verticales. La température est définie comme $t = m\langle v^2 \rangle$.

Supposons ce gaz immergé dans une population abondante de particules de masse M et de température définie comme $T = M\langle V^2 \rangle$.

Lors d'un choc colinéaire élastique, la vitesse barycentrique est conservée, et la vitesse relative change de signe. C'est la traduction de la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie, respectivement. Donc la vitesse incidente, combinaison de la vitesse barycentrique et de la vitesse relative,

$$v = \frac{mv + MV}{m + M} + \frac{M(v - V)}{m + M}, \quad (2.14)$$

devient

$$v' = \frac{mv + MV}{m + M} - \frac{M(v - V)}{m + M} = \frac{(m - M)v + 2MV}{m + M}, \quad (2.15)$$

après le choc. Si on évalue la moyenne de mv'^2 , le terme en vV ne contribue pas, car alternativement positif ou négatif. On obtient

$$t' = t \left(\frac{m - M}{m + M} \right)^2 + T \frac{4Mm}{(m + M)^2}, \quad (2.16)$$

relation qui peut être regardée comme un suite récurrente

$$t \rightarrow t' \rightarrow t'' \dots, \quad (2.17)$$

dont la limite t_∞ vérifie l'équation

$$t_\infty = t_\infty \left(\frac{m - M}{m + M} \right)^2 + T \frac{4Mm}{(m + M)^2}. \quad (2.18)$$

ce qui donne $t_\infty = T$. Autrement dit : un gaz minoritaire inséré dans un gaz majoritaire acquiert la température de ce dernier.

Le raisonnement se généralise : d'un part pour des populations comparables, les *deux* températures évoluent et convergent vers une température commune ; d'autre part pour le cas plus réaliste de particules évoluant dans une espace à trois dimensions.

Retenir donc que deux gaz mélangés ajustent leurs températures vers une température unique. Cette température commune est évidemment donnée par un bilan d'énergie.

Cas à trois dimensions Supposons que dans un même récipient, on mélange de l'Hélium et du Néon, ou deux autres gaz. Pour l'un, les molécules ont masse m et vitesse \mathbf{v} , si bien qu'un observateur avec forte capacité de filtrage, insensible à l'autre gaz, identifierait une température $t = mv^2/(3k)$ pour cette population. Pour l'autre gaz, on a les quantités M , \mathbf{V} et T .

Imaginons un choc entre une molécule d'hélium et une de Néon. On peut écrire les vitesses initiales

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \frac{m\mathbf{v} + M\mathbf{V}}{m + M} + \frac{M}{m + M}(\mathbf{v} - \mathbf{V}), \\ \mathbf{V} &= \frac{m\mathbf{v} + M\mathbf{V}}{m + M} - \frac{m}{m + M}(\mathbf{v} - \mathbf{V}). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Le premier terme est conservé vectoriellement, car proportionnel à la quantité de mouvement totale. le second est conservé en module, car il entre explicitement dans l'énergie cinétique, si on écrit la décomposition de König. Si on introduit un vecteur unitaire \hat{u} , les vitesses finales dont du type

$$\begin{aligned} \mathbf{v}' &= \frac{m\mathbf{v} + M\mathbf{V}}{m + M} + \frac{M}{m + M}|\mathbf{v} - \mathbf{V}|\hat{u}, \\ \mathbf{V}' &= \frac{m\mathbf{v} + M\mathbf{V}}{m + M} - \frac{m}{m + M}|\mathbf{v} - \mathbf{V}|\hat{u}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Les molécules ayant ce type de vitesse auront des paramètres d'impact variant arbitrairement et (voir diffusion par sphère dure) repartiront avec des \hat{u} distribués isotropiquement. Ce qui signifie, pour l'énergie cinétique de cette population,

$$\langle v'^2 \rangle = \left| \frac{m\mathbf{v} + M\mathbf{V}}{m + M} \right|^2 + \left| \frac{M}{m + M}(\mathbf{v} - \mathbf{V}) \right|^2, \quad (2.21)$$

et de même pour \mathbf{V}' . Si on étend la moyenne à l'ensemble des molécules, les produits $\mathbf{v} \cdot \mathbf{V}$ seront nuls en moyenne, et on obtient pour $t \propto m\langle v^2 \rangle$ et $T \propto M\langle V^2 \rangle$,

$$\begin{cases} t \\ T \end{cases} \rightarrow \begin{cases} t' = \frac{(m^2 + M^2)t + 2mMT}{(m + M)^2}, \\ T' = \frac{2mMt + (m^2 + M^2)T}{(m + M)^2}, \end{cases} \quad (2.22)$$

qui peut être considérée comme une paire de suites récurrentes couplées. Les températures de chaque population satisfont aussi la conservation de l'énergie

$$nt' + NT' = nt + NT, \quad (2.23)$$

où n et N sont les nombres de mole.

En retranchant l'une de l'autre les équations de (2.22), on obtient

$$t' - T' = \left(\frac{m - M}{m + M} \right)^2 (t - T), \quad (2.24)$$

qui évoque une suite géométrique de raison inférieure à 1 et donc convergeant très vite vers 0. La température limite commune est tirée du bilan d'énergie (2.23) et vaut

$$t_\infty = T_\infty = \frac{nt + NT}{n + N}. \quad (2.25)$$

Remarque : Dans ce modèle de gaz monoatomiques sans interaction, la capacité calorifique molaire est $3R/2$. Pour des gaz quelconques, le bilan de température serait

$$t_\infty = T_\infty = \frac{nct + NCT}{nc + NC}. \quad (2.26)$$

avec les valeurs appropriées des capacités c et C de chaque gaz.

Remarque : On trouve, par exemple dans le livre de Jancovici, l'argument suivant. À l'équilibre, les vitesses de chaque gaz sont distribuées isotropiquement, donc $\langle \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \rangle = 0$. Par ailleurs, la vitesse relative $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ et la vitesse barycentrique d'une paire sont orientées aléatoirement, soit

$$\langle (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \cdot (m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2) \rangle = 0, \quad (2.27)$$

ce qui redonne bien $\langle m_1 v_1^2 \rangle = \langle m_2 v_2^2 \rangle$, c'est-à-dire la loi de Dalton.

Températures d'un gaz et de sa paroi Le raisonnement peut s'étendre à un gaz et à sa paroi. Modélisons cette dernière comme un alignement de petits ressorts de raideur k portant une masse m à leur extrémité. Le mouvement est

$$x = a \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.28)$$

avec une énergie $E = m\omega^2 a^2/2$, avec « équipartition », dans le sens que l'énergie cinétique moyenne et l'énergie potentielle moyenne sont toutes deux égales à $m\omega^2 a^2/4$.

Au cours des chocs successifs, par le même mécanisme que celui qui en jeu pour un mélange de gaz, les molécules du gaz et celles de la paroi acquerront la même énergie cinétique horizontale, $\langle MV_x^2/2 \rangle$ pour le gaz, $\langle m\dot{x}^2/2 \rangle$ pour la paroi, et au total on aura égalité des températures avec

$$\frac{1}{2}kT = \langle \frac{1}{2}MV_x^2 \rangle = \langle \frac{1}{6}MV^2 \rangle = \langle \frac{1}{4}m\omega^2 a^2 \rangle. \quad (2.29)$$

2.2 Quelques concepts utiles

Pour l'instant, nous avons pu ignorer les chocs entre particules, car ils ne font que redistribuer aléatoirement les vitesses, et ne changent pas les bilans macroscopiques de pression.

Pour les phénomènes de transport que nous allons rapidement traiter à la fin de ce chapitre avant d'y revenir plus en détail plus tard dans le cours, les chocs jouent un rôle crucial. On définit à leur propos les quantités suivantes : τ l'intervalle de temps moyen entre deux chocs pour une molécule donnée, ℓ , le libre parcours moyen entre deux chocs, et σ la section efficace d'interaction.

Par des considérations de dimension, on a évidemment les relations

$$\ell \sim \bar{v}\tau \sim \frac{1}{\rho\sigma}, \quad (2.30)$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne, et ρ le nombre de particules par unité de volume. La dernière relation peut se visualiser ainsi : la particule, sur son trajet, « balaie » un cylindre de rayon $(2R)$, si R est le rayon individuel. Faire une figure. Si une autre particule passe à une distance inférieure, il y a collision. Si on pose $\sigma = \pi(2R)^2$ la surface balayée, on parcourt en moyenne une distance ℓ telle qu'il y ait une particule dans le volume, soit $\rho\ell\sigma = 1$.

2.2.1 Libre parcours moyen

Évidemment, les particules ne parcourent pas exactement la distance ℓ entre deux collisions. Il s'agit d'une moyenne. On a un comportement exponentiel, typique d'un phénomène aléatoire sans usure.

Un autre exemple est celui d'une population de particules radioactive. Si un nombre $N(t)$ (qu'on assimile à un nombre réel variant continûment) de particules existe à l'instant t , le nombre qui se désintègre entre t et $t+dt$, soit $-dN(t)$, est proportionnel à $N(t)$. Si λ désigne la constante de proportionnalité, qui dépend du noyau considéré, on aura

$$dN(t) = -\lambda N(t), \quad \Rightarrow \quad N(t) = N(0) \exp(-\lambda t), \quad (2.31)$$

ce que l'on peut transcrire ainsi : chaque molécule a une probabilité $\mathcal{P}dt = \lambda \exp(-\lambda t)dt$ de se désintégrer entre t et $t+dt$, et on vérifie que

$$\int_0^\infty \mathcal{P}(t) dt = 1, \quad \bar{t} = \int_0^\infty t\mathcal{P}(t) dt = 1/\lambda. \quad (2.32)$$

On a le même comportement ici : une molécule qui a déjà parcouru une grande distance n'a pas plus ou moins de chance d'entrer en collision dans l'instant qui suit. Mais la probabilité pour que la molécule entre en collision entre x et $x+dx$ est obérée par le facteur exponentiel qui traduit la probabilité pour que la particule n'ait pas interagi plus tôt, soit

$$\mathcal{P}(x) dx = \frac{1}{\ell} \exp(-x/\ell) dx, \quad \int_0^\infty \mathcal{P}(x) dx = 1, \quad \ell = \int_0^\infty x \mathcal{P}(x) dx. \quad (2.33)$$

Un contre-exemple serait celui d'une population humaine. La probabilité pour que quelqu'un meure dans l'année qui suit n'est évidemment pas la même si la personne est jeune ou vieille. Le comportement n'est pas exponentiel.

2.2.2 Temps libre moyen

Si l'intervalle de temps moyen entre deux collisions est τ , on aura évidemment une relation

$$\tau \simeq \ell \bar{v} , \quad (2.34)$$

2.2.3 Section efficace de collision

On peut interpréter le libre parcours moyen en imaginant que la particule pendant son déplacement balaie un cylindre de longueur ℓ et de section σ . Elle interagit, en moyenne, si elle rencontre une particule, soit par règle de trois

$$N\ell\sigma = V , \quad (2.35)$$

qui est la relation $\rho\sigma\ell = 1$ annoncée plus haut. Dans un modèle de sphères dures, une particule de rayon r_1 heurte une particule de rayon r_2 si la distance des lignes de vol est inférieure à la somme des rayons, soit

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 , \quad (2.36)$$

qui se réduit à $\sigma = 4\pi r^2$ pour des particules identiques, le cas le plus fréquent.

Pour une interaction plus générale, il faut lire r_1 et r_2 comme un rayon de sphère dure équivalente. La quantité σ est appelée *section efficace* d'interaction entre les deux particules. Elle est calculable en mécanique quantique à partir du potentiel d'interaction inséré dans l'équation de Schrödinger.

Noter que les relations ci-dessus sont approximatives, valables à un coefficient numérique proche de 1 près. Voir Reif. Par exemple, pour (2.34), ce qui compte, c'est la valeur moyenne de la vitesse *relative* entre les particules. Pour les vitesses quadratiques moyennes, il y a un facteur $\sqrt{2}$ entre la vitesse relative et la vitesse individuelle.

2.3 Applications de la théorie cinétique

Nous reviendrons sur certaines propriétés des gaz en physique statistique. On consultera le livre de Reif pour d'autres exemples. Nous donnerons dans ce chapitre quelques premières applications, sans entrer dans les détails.

- capacité calorifique,
- détente,
- séparation isotopique,
- conduction de la chaleur,
- viscosité,
- diffusion.

2.3.1 Capacité calorifique

Pour le gaz parfait que nous venons d'étudier, l'énergie est constituée de la seule énergie cinétique de translation, soit

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} n R T, \quad (2.37)$$

et donc une capacité calorifique molaire à volume constant $C_v = 3R/2$, qui implique que celle à pression constante sera $C_p = 5R/2$, d'après la relation $C_p - C_v = R$ valable pour tout gaz parfait.

2.3.2 Détente d'un gaz

On apprend en thermodynamique élémentaire que l'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température, pas de son volume. On écrit, en variables $\{T, V\}$, pour une mole

$$dU = C_v dT + (l - p) dV, \quad dS = \frac{1}{T} [C_v dT + l dV], \quad (2.38)$$

et on écrit que U et S sont des fonctions d'état, c'est-à-dire que dU et dS ci-dessus sont de vraies différentielles et satisfont donc au théorème des dérivées croisées : pour une fonction de deux variables $F(x, y)$,

$$dF = A(x, y) dx + B(x, y) dy \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}. \quad (2.39)$$

Ici on obtient

$$\frac{\partial C_v}{\partial V} = \frac{\partial(l - p)}{\partial T}, \quad \frac{1}{T} \frac{\partial C_v}{\partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{l}{T^2}. \quad (2.40)$$

qui se combinent en

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (2.41)$$

qui donne $l = p$ pour un gaz parfait. On peut raccourcir le calcul en utilisant la fonction d'état dite « énergie libre », $F = U - TS$, qui a pour différentielle $dF = -S dT - p dV$ si les variables sont $\{T, V\}$. Le théorème des dérivées croisées donne $\partial S / \partial V = \partial p / \partial T$, soit p/T pour un gaz parfait et donc $l = p$.

À l'échelle microscopique, un gaz parfait monoatomique ne possède que l'énergie cinétique de translation de ses atomes, dont l'énergie potentielle d'interaction mutuelle est négligée. Peu importe que l'atome puisse parcourir un long chemin ou rebondisse plus tôt : l'énergie est indépendante du volume.

Par contre soit xV un sous-volume de de l'espace disponible V , avec $0 < x < 1$. La probabilité pour que tous les N atomes soient dans le sous-volume est x^N , qui est non nul, mais infinitésimal. Pour $x = 1/2$ et $N = 10^{23}$, on trouve $x^N \sim 0.000 \dots$, avec 10^{22} zéros avant de rencontrer un chiffre non nul.

Autrement dit, si un gaz est restreint à la partie gauche du récipient, quand on retire la paroi, les atomes se répartissent dans les configurations les plus probables, où les deux moitiés du récipient ont sensiblement la même population. Il n'y a aucune chance raisonnable pour que tous les atomes se regroupent spontanément à gauche. Imaginons de lancer dix pièces de monnaie : la chance pour qu'elles tombent toutes du côté pile est $1/1024 \sim 0.001$. On peut imaginer ce que cela serait avec 10^{23} pièces.

2.3.3 Conduction de la chaleur

Imaginons un gaz entre deux plaques horizontales, l'une à l'altitude 0 et la température 0 (par convention) l'autre à l'altitude h et à la température t . Lors d'un choc, les particules venant du haut auront en moyenne plus d'énergie que celles venant du bas. Il y aura donc, en continu, transport d'énergie du haut vers la bas. La plaque supérieure, via le gaz, chauffera la plaque inférieure.

La loi de Fourier–Newton indique que dans ces circonstances, le flux de chaleur par unité de temps est proportionnel à la différence de température, soit ici,

$$j = -\lambda t/h, \quad (2.42)$$

et plus généralement $\mathbf{j} = -\lambda \nabla t$, un vecteur de flux de puissance calorifique pointant des régions les plus chaudes vers les plus froides.

La théorie cinétique permet de rendre compte de ce comportement. Supposons pour simplifier qu'il n'y ait que des mouvements normaux aux parois et que les chocs soient de plein fouet pour que cela perdure. Si deux particules de même masse, l'une avec vitesse algébrique $v_1 < 0$ va du haut vers la bas, donc du chaud vers le froid, et une autre avec une vitesse $v_2 > 0$ va du froid vers le chaud, ou bien elles se ratent, et alors $v'_1 = v_1$ et $v'_2 = v_2$ ou bien elles échangent leurs vitesses (un cas particulier est le « carreau » de la pétanque), soit $v'_1 = v_2$ et $v'_2 = v_1$. dans ce dernier cas, elles échangent aussi de l'énergie cinétique, et de la chaleur est transmise du haut vers le bas.

On voit que l'énergie transmise par unité de temps, toutes choses égales par ailleurs, sera proportionnelle à la différence de température entre le haut et le bas. La densité plus grande, la fréquence des chocs sont évidemment des éléments favorables.

2.3.4 Viscosité

La viscosité se manifeste dans un fluide quand des couches se déplacent à des vitesses différentes. Imaginons pour simplifier un déplacement horizontal dans la direction du premier axe, avec un vitesse qui dépend de l'altitude, soit $\mathbf{v} = \{v_x(z), 0, 0\}$. La couche lente tend à ralentir la couche plus rapide, et exerce sur elle une force horizontale par unité de surface (ce n'est pas une pression, car la force est parallèle à la surface) du type $\mathbf{f} = \{f_x, 0, 0\}$, avec

$$f_x = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}, \quad (2.43)$$

qui définit le coefficient de viscosité η . Maxwell fut, dit-on, le premier à évaluer ce coefficient dans le cadre de la théorie cinétique, avec un résultat

$$\eta \sim \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma}, \quad (2.44)$$

qui, remarquablement, ne dépend pas de la pression. C'est ce qui amena Maxwell à faire des expériences pour mesurer la viscosité à différentes valeurs de la densité.

Qualitativement, on peut dire que si les molécules venant du haut (z') ont un vitesse horizontale $v_x + u_x(z')$ supérieure à la composante $v_x + u_x(z)$ de celles venant du bas (z), elles seront, en moyenne repoussées, c'est ce qui explique la force de viscosité. Les vitesses précédentes ont deux composantes : v_x , aléatoire, due à l'agitation, thermique, et u_x vitesse d'ensemble du fluide en mouvement.

2.3.5 Diffusion

Supposons que l'on dépose dans un gaz A , localement, une concentration d'un autre gaz B . L'expérience montre que la gaz B tend à se diluer dans tout le volume disponible. Cet état d'équilibre, en effet, aura le maximum d'entropie.

Le chemin vers cet équilibre est régi empiriquement par la loi de Fick. Le flux de B , c'est-à-dire le nombre de moles par unité de temps et par unité de surface est donné par

$$\mathbf{j}_B = -D\nabla c_B, \quad (2.45)$$

où c_B est la concentration molaire de B , et ∇ l'opérateur gradient. Cette loi, très analogue à la loi de Fourier–Newton pour la chaleur, est assez logique ; la migration s'opère dans la direction du plus fort déficit de concentration, et est proportionnelle à l'ampleur de ce déficit.

En théorie cinétique, on imagine que les atomes B tendent à s'éloigner de par leur agitation thermique, mais sont repoussés par leurs chocs avec les atomes A . Dans le cas limite de l'autodiffusion (les atomes A et B ont même masse mais sont distinguables), on trouve que

$$D \sim \bar{v}\ell \sim \frac{1}{p\sigma} \sqrt{\frac{(kT)^3}{m}}, \quad (2.46)$$

avec donc une dépendance en $1/p$ à T fixé, et en $T^{3/2}$ à pression constante.

2.3.6 Effusion

Si on prend des atomes au hasard dans un gaz parfait, leur vitesse est distribuée selon la loi de Maxwell–Boltzmann, et l'énergie moyenne est $\langle mv^2/2 \rangle = 3kT/2$. Mais si on fait un petit trou dans la paroi, et que l'on mesure l'énergie moyenne, on trouvera une moyenne plus élevée, car les particules véloces sortent plus facilement. Si l'axe du trou sert pour la coordonnée x , on peut estimer que l'énergie due aux composante sur y et z ont la valeur habituelle $\langle mv_y^2/2 \rangle = \langle mv_z^2/2 \rangle = kT/2$. Par contre, pour la première composante v_x ,

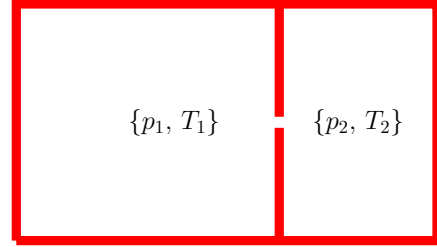
au lieu d'une distribution proportionnelle à $\exp[-mv_x^2/(2kT)]$, on aura une distribution en $v_x \exp[-mv_x^2/(2kT)]$, avec $0 \leq v_x < \infty$. L'énergie moyenne correspondante est

$$T_x = \frac{m}{2} \frac{\int_0^\infty v_x^3 \exp[-v_x^2/(2kT)] dv_x}{\int_0^\infty v_x \exp[-v_x^2/(2kT)]} = kT, \quad (2.47)$$

et, au total, l'énergie sera $2kT$ au lieu de $3kT/2$. Noter que la vitesse moyenne le long de l'axe du trou sera

$$\langle v_x \rangle = \frac{\int_0^\infty v_x^3 \exp[-v_x^2/(2kT)] dv_x}{\int_0^\infty v_x \exp[-v_x^2/(2kT)]} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (2.48)$$

Imaginons par exemple deux récipients maintenus aux températures respectives T_1 et T_2 , avec une paroi commune qui ne laisse pas passer la chaleur. Si on fait un petit trou dans cette paroi, des particules iront de la partie 1 à la partie 2 et vice-versa. L'équilibre sera atteint quand les flux se compenseront, soit



$$n_1 \langle v_{1,x} \rangle = n_2 \langle v_{2,x} \rangle, \quad (2.49)$$

où n_i est le nombre de moles par unité de volume. En combinant avec l'équation (2.48) et la loi des gaz parfaits, on obtient

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}, \quad (2.50)$$

ce qui diffère sensiblement de la loi habituelle $p_1 = p_2$.

2.3.7 Séparation isotopique

Imaginons un récipient contenant de l'hexafluorure d'Uranium, UF_6 , avec 1% de l'isotope 235 et 99% de 238, qui correspondent à des masses molaires 289 et 292. Si on prélève au hasard 100 000 molécules, on aura, en moyenne, 1000 $^{235}\text{UF}_6$ et 99 000 $^{238}\text{UF}_6$.

Imaginons maintenant que l'on perce un petit trou, et qu'on laisse sortir 100 000 molécules. Quelle sera la proportion ? Les particules sortent d'autant mieux que la vitesse normale à la paroi percée, v_x , est plus grande. À énergie cinétique moyenne donnée, l'isotope le plus léger est favorisé. Il y aura donc mieux que 1% de $^{235}\text{UF}_6$.

Pour évaluer l'effet plus précisément, considérons une distribution de Maxwell-Boltzmann

$$P(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} \propto \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] d^3\mathbf{v}, \quad (2.51)$$

à partir de laquelle on peut calculer toute valeur moyenne. Pour le taux relatif des deux isotopes, il suffit de remarquer que $\langle mv^2 \rangle \propto kT$, $\langle v_x \rangle \propto \sqrt{kT/m}$ (on se restreint à $v_x > 0$ sinon la moyenne est nulle). L'isotope léger bénéficiera donc d'un facteur d'enrichissement $\sqrt{292/289} \sim 1.005$. Il faut évidemment répéter l'opération pour obtenir un gain appréciable.

On peut calculer le débit absolu de chaque isotope. La vitesse moyenne a été calculée ci-dessus, voir (2.48). Il suffit de multiplier par la surface du trou.

2.4 Cas relativiste

Pour un gaz dont les constituants sont agités avec des vitesses comparables à celle de la lumière, les lois de la mécanique classique ne s'appliquent plus. On a une certaine marge, car les effets relativistes sont typiquement en v^2/c^2 et non pas en v/c .

Le problème ne requiert pas toutes les subtilités de la relativité, en particulier les paradoxes d'espace-temps. Il suffit de remarquer que les relations entre vitesse, masse, énergie cinétique et quantité de mouvement ne sont plus

$$E = \frac{1}{2}mv^2, \quad \mathbf{q} = m\mathbf{v}, \quad q^2 = 2mE, \quad (2.52)$$

mais

$$E = mc^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right], \quad \mathbf{q} = \frac{mc^2 + E}{c^2} \mathbf{v}, \quad (E + mc^2)^2 - q^2 c^2 = m^2 c^4. \quad (2.53)$$

Si on reprend le fil du calcul de la pression sur une paroi, à la section 2.1.3, on arrive toujours à

$$pV = N \langle q_x v_x \rangle = \frac{N}{3} \langle \mathbf{q} \cdot \mathbf{v} \rangle, \quad (2.54)$$

qui se traduit, en manipulant un peu les relations (2.53),

$$pV = \frac{N}{3} \left\langle \frac{E(E + 2mc^2)}{E + mc^2} \right\rangle, \quad (2.55)$$

qui donne bien $2NE/3 = 2U/3$ à la limite non-relativiste où $E \ll mc^2$.

À l'opposé, dans le cas de photons de masse nulle, ou dans la limite ultra-relativiste pour des électrons dont l'énergie de masse mc^2 est négligeable par rapport à l'énergie cinétique, on a toujours une vitesse de module c et l'expression de pV se simplifie en

$$pV = \frac{N}{3} E = \frac{U}{3}. \quad (2.56)$$

3 Distributions de probabilités

3.1 Introduction

Nous révisons ici quelques unes des distributions fréquemment rencontrées : binomiale, gaussienne, de Poisson. C'est l'occasion de rappeler quelques résultats sur la moyenne, la variance, la limite des grands nombres, et la notion de corrélation.

3.2 La marche au hasard et la distribution binomiale

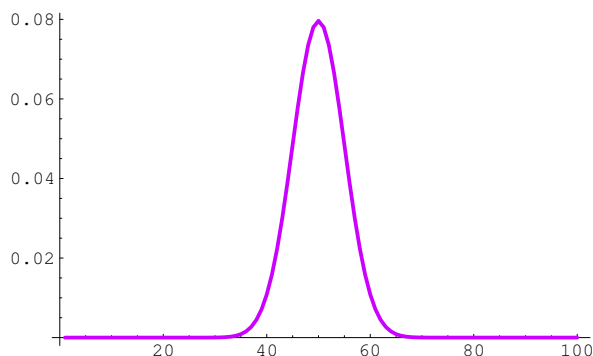
Impossible de ne pas tomber sur cet exemple quand on lit les manuels. Voir, par exemple, Reif, page 4 et suivantes, où les calculs sont minutieusement détaillés.

On imagine un ivrogne qui, au premier lampadaire à la sortie du café, décide avec une probabilité p d'aller à droite, et avec une probabilité $q = 1 - p$ d'aller à gauche. Au lampadaire suivant, il recommence le processus de décision, en ayant perdu toute mémoire de l'épisode précédent, et ainsi de suite. Le cas le plus simple est celui d'un ivrogne en terrain plat et complètement désorienté, avec $p = q = 1/2$. Le cas $p > 1/2$ peut s'appliquer à un terrain en pente favorable ou dans le cas où il reste un peu de lucidité au fêtard. La question est : après N étapes, quelle est la probabilité que l'ivrogne ait fait i pas vers la droite ? Quelle est la valeur moyenne de cette quantité ? Sa variance ?

Dénotons $(i, N-i)$ les pas vers la droite et vers la gauche, respectivement. Pour N donné, il y a 2^N scénarios possibles. Par exemple

- $N = 1$, $(1, 0) : 1$, $(0, 1) : 1$
- $N = 2$, $(2, 0) : 1$, $(1, 1) : 2$, $(0, 2) : 1$
- $N = 3$, $(3, 0) : 1$, $(2, 1) : 3$, $(1, 2) : 3$, $(0, 3) : 1$
- $N = 4$, $(4, 0) : 1$, $(3, 1) : 4$, $(2, 2) : 6$, $(1, 3) : 4$, $(0, 4) : 1$

On constate une concentration progressive des probabilités d'événements équilibrés ou presque équilibrés, au détriment de ceux qui correspondent à une progression toujours vers la droite ou toujours vers la gauche. La figure représente les coefficients pour $N = 100$ (normalisés par leur somme, ce qui correspond aux probabilités dans le cas $p = q = 1/2$).



On a reconnu ci-dessus les coefficients du développement du binôme. Pour faire i pas à droite, il faut choisir i étapes dans un ensemble de N , l'ordre étant indifférent. La probabilité

de faire i pas à droite est

$$W_N(i) = C_N^i p^i q^{N-i} = \frac{N!}{i!(N-i)!} p^i q^{N-i} = \frac{N(N-1)\dots(N-i+1)}{i!} p^i q^{N-i}. \quad (3.1)$$

On vérifie que si $p + q = 1$, il s'agit bien d'une probabilité, puisque

$$\sum_{i=0}^{i=N} W_N(i) = (p + q)^N. \quad (3.2)$$

L'évaluation de la moyenne ne requiert aucun calcul. Il est évident que l'ivrogne fait en moyenne pN pas vers la droite. On peut le vérifier, en partant de

$$\sum_{i=0}^{i=N} C_N^i p^i q^{N-i} = (p + q)^N, \quad \sum_{i=0}^{i=N} i C_N^i p^i q^{N-i} = pN(p + q)^{N-1}, \quad (3.3)$$

la seconde identité étant obtenue à partir de la première en dérivant par rapport à p et en multipliant par p , que

$$\langle i \rangle = \frac{\sum_{i=0}^{i=N} i C_N^i p^i q^{N-i}}{\sum_{i=0}^{i=N} C_N^i p^i q^{N-i}} = \frac{pN}{p + q}, \quad (3.4)$$

d'où le résultat si $p + q = 1$. En recommençant, on trouve de même

$$\langle i^2 \rangle = N^2 p^2 + Np(1 - p), \quad (3.5)$$

et donc la variance

$$\sigma_i = \langle (i - \langle i \rangle)^2 \rangle = \langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2 = Np(1 - p), \quad (3.6)$$

dont la racine carrée, $\Delta_i = \sqrt{\sigma_i}$, est appelée « écart quadratique moyen ».

Noter que l'abscisse de l'ivrogne est donnée par $x = i - (N - i) = 2i - N$. Sa valeur moyenne est donc

$$\bar{x} = N(2p - 1) = \begin{cases} 0 & \text{si } p = 1/2 \text{ exactement,} \\ \rightarrow -\infty & \text{si } p < 1/2, \\ \rightarrow +\infty & \text{si } p > 1/2, \end{cases} \quad (3.7)$$

ce qui fait apparaître un exemple de comportement visible qui varie brusquement pour une variation infime d'un paramètre microscopique. Il y a beaucoup d'autres exemples, notamment les changements de phase.

3.3 Approximation gaussienne

On constate sur la courbe précédente un comportement en cloche très similaire à celui d'une gaussienne $\exp(-\alpha(x - x_0)^2)$ et de largeur proportionnelle à $\alpha^{-1/2}$.

Les calculs sur les gaussiennes seront révisés lors de la première séance de TD. Les résultats principaux à connaître sont les suivants.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-x^2] dx &= \sqrt{\pi}, & \int_{-\infty}^{\infty} x \exp[-x^2] dx &= 0, \\ \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp[-x^2] dx &= \frac{\sqrt{\pi}}{2}, & \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp[-x^2] dx &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Avec un facteur d'échelle, on peut raisonner par bilan dimensionnel. Si x est une longueur, α dans $\exp(-\alpha x^2)$ est l'inverse d'une surface, l'intégrale de normalisation prend un facteur $\alpha^{-1/2}$, et l'intégrale de x^n un facteur $\alpha^{-n/2}$ supplémentaire. Par exemple,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-\alpha x^2] dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp[-\alpha x^2] dx = \frac{3}{4\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (3.9)$$

En particulier, la distribution

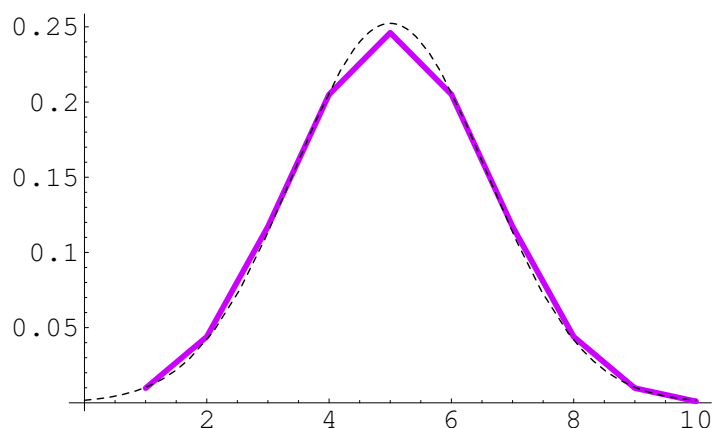
$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2\sigma}\right], \quad (3.10)$$

correspond à une distribution normalisée de valeur moyenne a et de variance σ , car

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x) dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x \mathcal{P}(x) dx = a, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} (x-a)^2 \mathcal{P}(x) dx = \sigma. \quad (3.11)$$

On peut démontrer (voir S. Vaclair), en jouant sur le comportement à grand n de $n!$ que la distribution binomiale (3.1) tend vers une distribution gaussienne (3.10), dans la limite aussi où la variable discrète i devient une variable continue x et que la probabilité $W_N(i)$ est remplacée par la probabilité $\mathcal{P}(x) dx$ d'obtenir une valeur comprise entre x et $x + dx$. Cette propriété est aussi connue sous le nom de *théorème de Moivre-Laplace*.

D'une façon générale, toute distribution de probabilité de moyenne a et de variance σ peut être approchée, avec plus ou moins de bonheur, par une gaussienne du type (3.10). La figure ci-dessous montre que l'approximation gaussienne (courbe en pointillés) est déjà excellente pour une distribution binomiale avec $N = 10$.



Il y a deux méthodes principales pour trouver l'approximation gaussienne d'une distribution. La première consiste à calculer la moyenne a et la variance σ et à reporter dans (3.10). L'autre, pour une distribution $F(x)$ piquée en x_0 , consiste à écrire un développement du logarithme,

$$\ln F(x) = \ln F(x_0) + \frac{(x - x_0)^2}{2} (\ln F(x))''_{x=x_0} + \dots \quad (3.12)$$

et à revenir à F , soit

$$F(x) \simeq F(x_0) \exp[-\alpha(x - x_0)^2], \quad (3.13)$$

avec $\alpha = (\ln F(x))''_{x=x_0}/2$.

La formule de Stirling

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n (1 + u(n)), \quad u(n) \rightarrow 0 \quad \text{si } n \rightarrow \infty, \quad (3.14)$$

s'avère très utile pour trouver des simplifications. Une version primaire² $n! \simeq (n/e)^n$, souvent suffisante, peut s'obtenir en remarquant que

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n \simeq \int_0^n \ln x \, dx = n \ln n - n = n \ln(n/e), \quad (3.15)$$

et en prenant l'exponentielle du résultat. Si on applique (3.14) à une distribution binomiale, on retrouve en effet une loi gaussienne. Voir TD plus un traitement plus minutieux.

Un autre argument en faveur de la distribution gaussienne vient du facteur de Boltzmann, qui dit que la distribution dans de nombreuses circonstances varie comme $\exp(-E/kT)$, où E est l'énergie, k la constante de Boltzmann et T la température.

Par exemple, si on considère l'équilibre isotherme de l'atmosphère, on trouve que la diminution de pression avec l'altitude est due au poids ôté de la dernière couche, soit avec les notations habituelles, $dp = -\rho g dz$, avec, par l'équation d'état appliquée à une mole de masse M , $Mp = \rho RT$, d'où $RT d\rho = -Mg dz$, et par intégration,

$$\rho(z) = \rho(0) \exp(-Mgz/RT) = \exp(-mgz/kT), \quad (3.16)$$

²voir TD pour un traitement plus précis. Il est évident que les intégrales généralisées sont moins facilement approchées par des sommes finies que les intégrales ordinaires.

où intervient le rapport de l'énergie potentielle mgz de la molécule à l'énergie thermique de référence kT . On verra que cette relation est de validité beaucoup plus générale que le cas de la gravitation, et si on prend non plus l'énergie potentielle mgz comme étant susceptible de varier, mais l'énergie potentielle $mv^2/2$, on tombe sur la distribution de Maxwell–Boltzmann, qui est gaussienne dans chacune des composantes v_x , v_y et v_z de la vitesse.

3.4 Distribution de Poisson

Voir Ngô², p. 73 sqq. Il s'agit encore de la distribution binomiale, mais on cherche une bonne approximation, non plus au voisinage du pic, mais dans le domaine des faibles probabilités, plus précisément, avec nos notations, $n \ll N$, $p \ll 1$. (Si $p \ll 1$, les termes avec des grandes puissances de n sont négligeables à cause du facteur p^n .)

On a

$$C_N^n = \frac{N(N-1)\cdots(N-n+1)}{n!} \simeq \frac{N^n}{n!}, \quad (3.17)$$

et

$$\ln q^{(N-n)} = (N-n) \ln(1-p) \simeq -Np, \quad \Rightarrow \quad q^{(N-n)} \sim \exp(-Np), \quad (3.18)$$

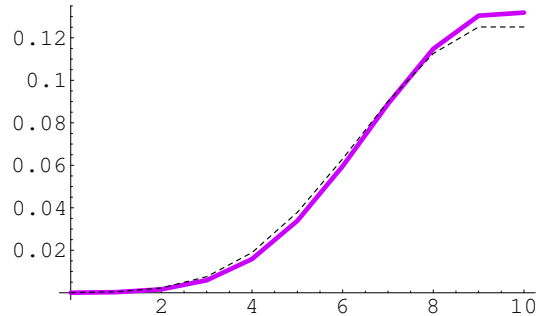
soit

$$W_N(n) \sim \frac{N^n p^n \exp(-Np)}{n!} = \frac{\lambda^n \exp(-\lambda)}{n!}, \quad (3.19)$$

C'est une distribution normalisée, dans le sens que si on la prend littéralement pour toute valeur de n et non seulement pour les petites valeurs initialement envisagées, alors

$$\sum_0^\infty p(n) = \sum_0^\infty \frac{\lambda^n \exp(-\lambda)}{n!} = \exp(-\lambda) \sum_0^\infty \frac{\lambda^n}{n!} = \exp(-\lambda) \exp(+\lambda) = 1. \quad (3.20)$$

On voit sur la figure, pour $p = 1/10$, $N = 100$, la distribution originale et l'approximation de Poisson.



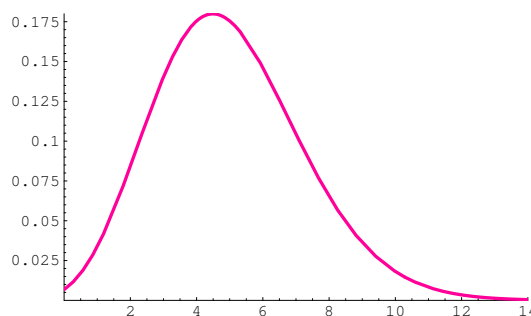
Les calculs avec une distribution de Poisson sont encore plus simples qu'avec des gaussiennes. Avec $p(n) = \lambda^n \exp(-\lambda)/n!$, on a

$$\langle n \rangle = \sum n \frac{\lambda^n \exp(-\lambda)}{n!} = \exp(-\lambda) \lambda \frac{d(\sum \lambda^n / n!)}{d\lambda} = \lambda, \quad (3.21)$$

et par une manipulation analogue,

$$\langle n^2 \rangle = \lambda + \lambda^2, \quad (3.22)$$

et donc une variance $\sigma = \lambda$, soit un écart quadratique moyen $\lambda^{1/2}$. La figure ci-dessous représente une distribution de Poisson pour $\lambda = 5$.



3.5 Distribution de Lorentz

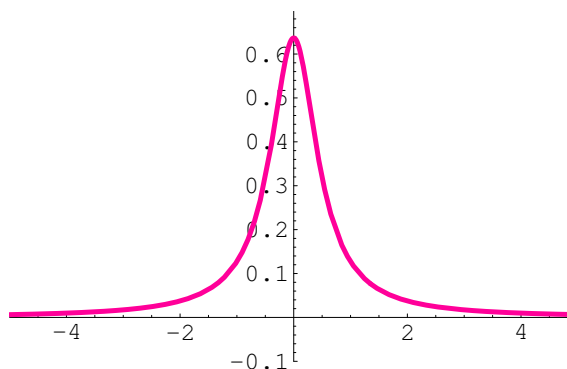
Voir Beloritzky et Gorecki. Elle intervient en Optique et en Magnétisme, par exemple. Elle s'écrit

$$\mathcal{P}(x) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{x^2 + \Delta^2}, \quad (3.23)$$

et on calcule facilement

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P}(x) dx = 1, \quad \bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \mathcal{P}(x) dx = 0, \quad (3.24)$$

Un exemple avec $\Delta = 1/2$ est donné sur la figure.



On ne peut calculer de variance, car l'intégrale de x^2 diverge. On calcule une largeur à mi-hauteur, comme pour la résonance des circuits électriques. Pour $x = 0$, on a le maximum de valeur $1/(\pi\Delta)$. Pour $x = \pm\Delta$, cette valeur est divisée par 2. La largeur totale à mi-hauteur est donc $\Delta x = 2\Delta$.

3.6 Dépendance et indépendance statistique

Prenons un exemple de la vie courante. Il y a, admettons, 7% de gauchers (au restaurant, asseyez-vous à leur droite pour éviter les coups de coude). On peut placer la barre d'évaluation telle qu'il y ait 40% de gens riches, et 60% de gens qui souhaiteraient améliorer leur sort. À première vue, ces deux propriétés sont indépendantes, et on a tendance à admettre qu'il y a 40% de riches et chez les gauchers et chez les droitiers, soit 2,8% de gauchers riches, 4,2% de gauchers pauvres, 37% de droitiers riches, et 55% de droitiers défavorisés. On peut dire qu'a priori ces variables sont indépendantes. Si des mesures précises infirmaient cette

hypothèse, il faudrait trouver une explication : peut-être les gauchers, ayant à apprendre à se débrouiller dans un environnement défavorable, deviennent-ils plus entreprenants et réussissent – en moyenne – un peu mieux que les autres.

Un autre exemple donnera un cas de variables corrélées. Prenons toujours 40% et 60% pour les proportions respectives de riches et de pauvres. Faisons un sondage à la sortie de l'épicerie fine Fauchon, place de la Madeleine, fréquentée par, disons, 1% des parisiens. On trouvera quelque chose comme 90% de riches, et quelques 10% qui sont entrés là par inadvertance ou ont cassé leur tirelire exceptionnellement. Un sociologue confirmera qu'effectivement être riche et habiter Paris intra-muros ou bien être riche et s'approvisionner dans les épiceries de luxe ne sont pas des propriétés vraiment indépendantes.

Nous avons déjà rencontré des exemples similaires dans la théorie cinétique élémentaire des gaz. La vitesse et la position sont indépendantes. Mais si on analyse les particules s'échappant d'un trou, on trouve *i*) des vitesses non isotropes, dominées par la direction perpendiculaire au trou et le sens de sortie, *ii*) des vitesses dont le module est supérieur à la moyenne, car ce sont les plus véloces qui s'enfuient.

Soit $\mathcal{P}(x, y)$ une distribution de probabilité pour deux variables x et y . Nous prenons ici le cas de variations continues, mais les mêmes résultats peuvent s'écrire, mutatis mutandis, pour des variables discrètes ou la combinaison d'une variable discrète et d'une variable continue. Les variables sont indépendantes si la distribution se factorise, soit

$$\mathcal{P}(x, y) = p(x)q(y), \quad (3.25)$$

on en déduit alors facilement pour les valeurs moyennes que

$$\overline{xy} = \bar{x} \bar{y}, \quad (3.26)$$

et pour les variances

$$\Sigma(x + y) = \sigma(x) + \sigma(y), \quad (3.27)$$

où $\sigma(x)$, par exemple, se réfère à la seule distribution $p(x)$.

Ce dernier résultat peut être exploité pour les variables extensives et les grandes quantités. Soit G une grandeur extensive, par exemple l'énergie cinétique. Si on peut découper le gaz en N cellules indépendantes, de sorte que

$$G = G_1 + G_2 + \dots + G_N, \quad (3.28)$$

on aura $\bar{G} \propto N$ pour une quantité croissante de matière, soit de plus en plus de cellules élémentaires, mais aussi $\sigma(G) \propto N$, et donc pour l'écart quadratique moyen $\Delta G \propto \sqrt{N}$, soit l'incertitude relative de nature statistique

$$\frac{\Delta G}{G} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \quad \text{quand } N \rightarrow \infty, \quad (3.29)$$

ce qu'on appelle de façon un peu floue « la loi des grands nombres ». Si N est grand, l'incertitude est de plus en plus en plus petite.

Revenons aux variables corrélées ou indépendantes. De même qu'on définit une variance σ_x , on peut définir une « variance non-diagonale » σ_{xy} ,

$$\sigma_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{x})^2 \mathcal{P}(x, y) dx dy, \quad \sigma_{xy} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{x})(y - \bar{y}) \mathcal{P}(x, y) dx dy, \quad (3.30)$$

dans le cas où on a deux variables continues variant de $-\infty$ à $+\infty$, et le coefficient de corrélation sera défini comme

$$\rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sqrt{\sigma_x \sigma_y}}, \quad (3.31)$$

et on peut montrer que $-1 \leq \rho_{xy} \leq +1$.

À titre d'exercice, on peut considérer la distribution gaussienne (pour simplifier, on s'est arrangé pour que les valeurs moyennes \bar{x} et \bar{y} soient nulles)

$$\mathcal{P}(x, y) = A \exp[-ax^2 - 2bxy - cy^2], \quad (3.32)$$

où A est un coefficient de normalisation.

Si $b = 0$, on a une distribution qui se factorise, et les deux variables sont strictement indépendantes. Si $b \neq 0$, on peut calculer :

$$\sigma_x = \frac{1}{2} \frac{c}{ac - b^2}, \quad \sigma_y = \frac{1}{2} \frac{a}{ac - b^2}, \quad \sigma_{xy} = \frac{1}{2} \frac{b}{ac - b^2}, \quad (3.33)$$

et on voit que le taux de corrélation, $\rho_{xy} = b/\sqrt{ac}$, est directement proportionnel à b .

Remarque. Le calcul ci-dessus est un peu fastidieux la première fois, mais il existe des résultats assez généraux pour ces intégrales gaussiennes. Pour la normalisation,

$$\mathcal{P}(x, y) = A \exp\left[-(x, y)M \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}\right], \quad A = \sqrt{\frac{\det M}{\pi^2}} \Rightarrow \int \int \mathcal{P}(x, y) dx dy = 1, \quad (3.34)$$

et si

$$g(a) = \int dx f(x) \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp(-ax^2), \quad (3.35)$$

est le résultat de la moyenne de $f(x)$ sur une gaussienne à une seule variable,

$$\langle f(\alpha x + \beta y) \rangle = \int \int dx dy f(\alpha x + \beta y) \sqrt{\frac{\det M}{\pi^2}} \exp\left[-(x, y)M \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}\right] = g(a'),$$

$$a'^{-1} = (\alpha, \beta)M^{-1} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \quad (3.36)$$

4 Les bases de la physique statistique

4.1 Introduction

Les idées, en physique, progressent par des cheminements parfois tortueux et brouillons, avec nombre d'hésitations, voire d'échecs. Faute de temps, il n'est pas possible de présenter ici les progrès de la physique statistique dans leur ordre historique, avec le cortège d'anecdotes enrichies par la transmission de génération à génération.

La formulation en termes d'axiomes et de principes généraux, est un peu sévère et trahit une reconstruction a posteriori qui manque de spontanéité. Mais elle permet une assimilation plus rapide et une application plus efficace à de nouveaux phénomènes. De même, en musique, les pionniers suivent leur inspiration dans l'improvisation, et leur contribution peut paraître un peu austère sous la forme d'un nouveau chapitre dans un traité d'harmonie.

4.2 Nécessité d'une approche statistique

Une mole d'Hélium contient 6×10^{23} atomes. Pour décrire leur évolution en tenant compte de leur interaction mutuelle, il faudrait 6×10^{23} équations couplées³. Avec des notations évidentes

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = F(\mathbf{r}_i) - \sum_{j \neq i} \nabla_i v(r_{ij}), \quad (4.1)$$

où l'on a séparé un champ de force extérieur, par exemple la gravitation, et le potentiel d'interaction, réduit pour simplifier à des forces à deux corps.

En admettant que l'on puisse demander à un ordinateur de digérer ces équations, l'effort serait vain. On se saurait en effet définir des conditions initiales de façon suffisamment précise pour que les équations soient prédictives sur une durée de quelques secondes.

On consultera à ce sujet le livre de S. Vauclair et les exercices de TD qui en sont inspirés. Dans des conditions usuelles, une erreur $\delta\vartheta_n$ peut être amplifiée typiquement d'un facteur 100, soit $\delta\vartheta_{n+1} \sim 100\delta\vartheta_n$. Au rythme effréné des collisions élastiques, de l'ordre de $10^9 - 10^{10}$ par seconde, on trouve qu'avec une précision ahurissante de 10^{-1000} rd sur la direction initiale d'un atome, on aurait au bout d'un temps de l'ordre de grandeur de 10^{-7} s, une incertitude de $\pm 2\pi$ sur la direction, autrement dit une absence totale d'information stable.

Mieux, on s'aperçoit à l'analyse que des perturbations infimes influencent de façon sensible l'évolution à long terme quand ils sont ajoutés à l'équation (4.1), mais ne contribuent pas aux propriétés physiques macroscopiques du système. Par exemple, la force gravitationnelle du Soleil donne une courbure minime des trajectoires, qui de collision en collision, modifie complètement la solution de (4.1). Mais on n'a jamais observé d'effet jour-nuit dans la physique des gaz.

Plus généralement, une approche strictement déterministe atteint vite ses limites quand a beaucoup de corps en présence. Essayer de suivre à la trace un état initial est illusoire. Un autre point de vue s'avère plus fructueux. Des myriades de configuration correspondent aux

³On peut parfois en retrancher une si on tient compte du mouvement du centre de masse, mais le gain n'est pas énorme !

contraintes comme l'énergie pour un système isolé, le volume pour un gaz bien enfermé. Par l'effet des chocs, par des perturbations extérieures imperceptibles, le système évolue très rapidement d'une configuration à l'autre. Ce que nous mesurons, c'est la valeur moyenne des grandeurs sur toutes ces configurations. L'art de la physique statistique est donc d'identifier les configurations accessibles, leur probabilité respective, et ensuite de prendre des moyennes sur ces configurations.

4.3 Équiprobabilité

Le premier « postulat » ou « principe » est que pour un système macroscopique d'énergie E donnée, tous les états microscopiques accessibles sont équiprobables, soit si $\Omega(E)$ est le nombre de ces états, une probabilité uniforme $p = 1/\Omega(E)$.

On remarque que la conservation de l'énergie, telle qu'on la démontre en mécanique, est admise au départ.

Prenons l'exemple d'une population de N spins, chacun pouvant avoir deux états possibles, $s_z = +\hbar/2$ ou $s_z = -\hbar/2$. Si n spins sont dirigés vers le haut, et $N - n$ vers le bas, il y a un spin total $S_z = (2n - N)(\hbar/2)$ qui peut être réalisé de

$$\Omega(n) = C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!}, \quad (4.2)$$

manières différentes.

4.4 Ergodicité

Supposons qu'un système d'énergie E évolue sous l'effet d'interactions résiduelles internes. Alors la valeur moyenne dans le temps d'une grandeur est aussi la valeur moyenne sur un ensemble de systèmes.

Cette hypothèse raisonnable peut se comprendre dans le cas d'un dé régulier qui serait lancé N fois de suite. Si N est grand, la probabilité que la face supérieure affiche le nombre 1 est $p_N(1) \rightarrow 1/6$. On obtient le même résultat si on lance simultanément N dés identiques, et que l'on mesure le nombre d'apparitions du nombre 1 dans les résultats.

En bref, on raisonne sur des ensembles fictifs parallèles, et on compare avec des données qui reflètent l'évolution dans le temps d'un seul système.

4.5 Entropie statistique

Comme $\Omega(E)$ prend rapidement des valeurs très élevées quand le nombre de constituants augmente, on mesure le nombre d'états par son logarithme. En posant,

$$S = k \ln \Omega, \quad (4.3)$$

où k est la constante de Boltzmann, R/\mathcal{N} , on retrouve l'entropie définie en thermodynamique classique.

Si on a deux sous-systèmes accolés et statistiquement indépendants, le nombre global d'états est $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$, et on retrouve l'additivité (ou caractère extensif) de l'entropie

$$S = S_1 + S_2 . \quad (4.4)$$

4.6 Réversibilité et irréversibilité

Les lois fondamentales de la physique sont invariantes par renversement du temps. Supposons par exemple que l'on filme le mouvement d'une pierre dans un champ de pesanteur, qui, avec des notations évidentes, s'écrit

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}_0 t + \mathbf{g} t^2 / 2 . \quad (4.5)$$

Supposons qu'un opérateur facétieux projette le film à l'envers à un physicien minutieux. Ce dernier ne pourra pas déceler la supercherie. Il consignera ses observations en une trajectoire

$$\mathbf{r}(t') = \mathbf{r}(t_m) + [-\mathbf{v}(t_m)] t' + \mathbf{g} t'^2 / 2 , \quad (4.6)$$

qu'il interprétera comme le mouvement d'un point matériel soumis à la gravitation \mathbf{g} , avec les conditions initiales de position et de vitesse $\mathbf{r}(t_m)$ et $[-\mathbf{v}(t_m)]$, et le temps t' suggéré par la projection du film. Ce mouvement obéit tout-à-fait aux lois la mécanique newtonienne la plus orthodoxe. Le physicien ne pourrait pas non plus reconnaître qu'on a le cas échéant aussi permuté la gauche de la droite. Le même résultat serait valable pour une particule soumise à des champs électromagnétiques (attention, le champ \mathbf{B} de l'expérience directe est interprété comme $-\mathbf{B}$ par l'observateur abusé, qui voit tourner les électrons à l'envers dans les bobines. Il a fallu attendre fin 1956 et l'expérience de Mme Wu pour déceler une violation de la symétrie gauche-droite à l'échelle microscopique ; 1964 et l'expérience de Turlay pour déceler une violation indirecte de la symétrie de renversement du temps ; 1998 et les dernières analyses de l'expérience CPLEAR au CERN pour une violation directe, mais il s'agit là de phénomènes liés aux forces très faibles qui sont responsables de la désintégration β et de ses généralisations, le plus souvent négligeables par rapport aux forces électromagnétiques qui dominent la physique.

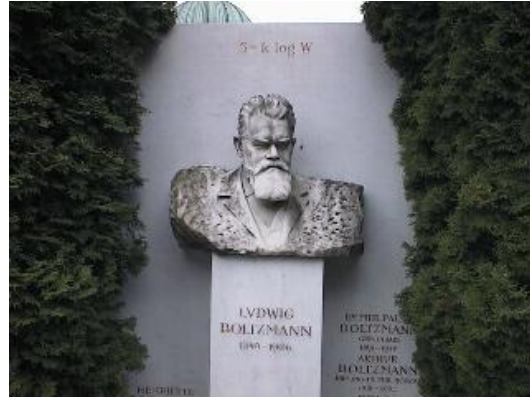
À l'échelle collective, il en va tout autrement. Un gaz comprimé dans une moitié de récipient occupera spontanément tout le volume si on lui en laisse l'opportunité. Mais la probabilité qu'il fasse la démarche inverse est (pour une mole) $(1/2)^N$, ce qui est pratiquement nul.

La physique macroscopique ou classique dit que l'entropie ne peut qu'augmenter, ce qui permet un accroissement spontané de volume, mais pas une contraction. L'explication microscopique est que les propriétés physiques sont dominées par les configurations les plus probables.

Le lien plus précis est la fameuse relation gravée sur la tombe de Boltzmann à Vienne,

$$S = k \ln \Omega . \quad (4.7)$$

où Ω est le nombre d'états microscopiques possibles. Dans le cas qui nous intéresse, le fait de permettre à chaque particule un choix supplémentaire, augmente considérablement Ω et donc l'entropie.



4.7 Interprétation probabiliste des longueurs, surfaces et volumes

Pour mieux comprendre le paragraphe suivant, donnons quelques exemples de la géométrie élémentaire. Pour un segment $[-R, +R]$, la longueur est

$$2R = \int_{-R}^{+R} dx , \quad \text{soit} \quad \int_{-R}^{+R} \frac{dx}{2R} = 1 , \quad (4.8)$$

ce qui traduit que toutes les abscisses sont équiprobables, avec une probabilité $dx/(2R)$ de trouver l'abscisse entre x et $x + dx$.

Pour un cercle de rayon R et de périmètre $2\pi R$, on a équiprobabilité pour la variable ϑ , car

$$2\pi R = \int_0^{2\pi} R d\vartheta , \quad \text{soit} \quad \int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{2\pi} = 1 , \quad (4.9)$$

mais pour la variable x le long d'un diamètre,

$$2\pi R = 2 \int_{-R}^{+R} \frac{R}{\sqrt{R^2 - x^2}} dx , \quad \text{soit} \quad \int_{-R}^{+R} \frac{dx}{\pi\sqrt{R^2 - x^2}} = 1 , \quad (4.10)$$

indique une distribution renforcée sur les extrémités, qui peut aussi s'écrire

$$\int_{-1}^{+1} \frac{du}{\pi\sqrt{1 - u^2}} = 1 , \quad (4.11)$$

pour faire apparaître la distribution de l'abscisse réduite en unités du rayon, $u = x/R$.

Pour un disque de rayon R et de surface πR^2 , on a

$$\pi R^2 = \int_{-R}^{+R} 2\sqrt{R^2 - x^2} dx , \quad \text{soit} \quad \int_{-1}^{+1} \frac{2}{\pi} \sqrt{1 - u^2} du = 1 , \quad (4.12)$$

que l'on peut comparer avec le cas de la surface d'une sphère découpée en rubans entre x et $x + dx$, de longueur $2\pi\sqrt{R^2 - x^2}$ et de largeur $d\ell = Rdx/\sqrt{R^2 - x^2}$, ce qui donne

$$4\pi R^2 = \int_{-R}^{+R} 2\pi R dx , \quad \text{soit} \quad \int_{-1}^{+1} \frac{du}{2} = 1 . \quad (4.13)$$

Quand ce calcul est recommencé pour une sphère de dimension n , dont la « surface » est $S_n R^{n-1}$, découpée en « rubans » de rayon $y = \sqrt{R^2 - x^2}$ et donc de « longueur » $S_{n-1} r^{n-2}$, le résultat est

$$S_n R^{n-1} = S_{n-1} \int_{-R}^{+R} (R^2 - x^2)^{(n-2)/2} \frac{R dx}{\sqrt{R^2 - x^2}}, \quad (4.14)$$

soit en variable réduite,

$$\frac{S_{n-1}}{S_n} \int_{-1}^{+1} (1 - u^2)^{(n-3)/2} du = 1, \quad (4.15)$$

qui donne non seulement la possibilité de calculer S_n en fonction de S_{n-1} , mais exprime aussi la probabilité pour que $u = x/R$, où x est l'une des coordonnées, soit compris entre u et $u + du$, est proportionnelle à $(1 - u^2)^{(n-3)/2}$, très piquée près de $u = 0$ et très bien approchée par une gaussienne.

D'autres problèmes de mathématiques donnent des distributions piquées du type de celles qu'on rencontre en statistique. Par exemple, considérons des n entiers positifs ou nuls, dont la somme est imposée, soit

$$i_1 + i_2 + \dots + i_n = N. \quad (4.16)$$

Si on compte le nombre d'occurrences d'un entier j ($0 \leq j \leq N$), soit $\mathcal{N}(j)$, lorsque l'on satisfait (4.16) de toutes les façons possibles, ou bien la probabilité $\mathcal{N}(j) / \sum \mathcal{N}(k)$ associée, on trouve une distribution très piquée quand n augmente.

4.8 Justification de la distribution de Maxwell–Boltzmann

Voir Vesely. Supposons qu'une particule rebondisse sur un billard parfaitement élastique : son énergie est conservée. À part des cas très particuliers sur la forme du contour du billard (un cercle par exemple) et l'angle initial, la trajectoire prend de façon qui semble aléatoire toutes les directions possibles dans le plan $\{v_x, v_y\}$.

Le nombre d'états accessibles, d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ est proportionnel à la surface d'un anneau de rayon compris entre $r = \sqrt{2E/m}$ et $r + \delta r = \sqrt{2(E + \delta E)/m}$, puisque $E = mv^2/2$. Soit,

$$\Omega = 2\pi r \delta r / \alpha, \quad (4.17)$$

La constance de proportionnalité importe peu pour la suite, car elle donnera simplement une constante additive pour l'entropie. Nous reviendrons à son interprétation dans un chapitre ultérieur.

Que se passe-t-il si on a trois dimensions et N particules ? La conservation de l'énergie devient

$$2E/m = v_{x,1}^2 + v_{y,1}^2 + v_{z,1}^2 + v_{x,2}^2 + \dots + v_{z,N}^2. \quad (4.18)$$

Autrement dit, on doit remplacer la surface du ruban dans le plan $\{v_x, v_y\}$ par le volume de la couche comprise entre l'hypersphère de rayon r et celle de rayon $r + \delta r$, dans un espace de dimension $n = 3N$.

On démontre en mathématiques (on peut procéder par récurrence ; en général on établit le volume de l'hypersphère à n dimensions et on en déduit la surface par différentiation) que la surface d'une hypersphère est

$$\Sigma_n(r) = S_n r^{n-1}, \quad S_n = n \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}, \quad (4.19)$$

où la fonction factorielle à argument demi-entier est définie comme $(1/2)! = \sqrt{\pi}/2$ et obéit ensuite à la même relation de récurrence $(x+1)! = (x+1)x!$ que pour les valeurs entières. On notera en particulier que $S_{n+2} = 2\pi S_n/n$. On retrouve les valeurs familières $S_1 = 1$, $S_2 = 2\pi$ (périmètre du cercle unité), $S_3 = 4\pi$ (surface d'une sphère unité dans l'espace habituel), $S_4 = 2\pi^2$, etc.

Une manière de calculer la relation entre S_3 et S_2 , intéressante pour la suite, consiste à voir la surface de la sphère comme un empilement de rubans entre les altitudes z et $z + dz$, de rayon $2\pi r(z)$ et de largeur $d\ell$, soit

$$S_3 R^2 = \int_{z=-R}^{z=+R} S_2 r d\ell, \quad r^2 + z^2 = R^2, \quad d\ell = \sqrt{(dz)^2 + (dr)^2}, \quad (4.20)$$

et on trouve, en unités de $z = Ru$, $-1 \leq u \leq +1$, et en généralisant,

$$S_3 = S_2 \int_{-1}^{+1} du, \quad S_n = S_{n-1} \int_{-1}^{+1} du (1-u^2)^{(n-3)/2}, \quad (4.21)$$

d'où le résultat (4.19).

Si on isole une des $3N$ composantes de vitesse, par exemple $v_{1,x}$ elle oscille entre les valeurs $\pm\sqrt{2E/m}$, et l'on conçoit qu'elle ait peu de chance de prendre à elle toute seule une grande fraction de l'énergie totale disponible. Si on pose $v_{1,x} = u\sqrt{2E/m}$, avec $-1 \leq u \leq +1$, on voit d'après (4.21) que la fraction prise par cette composante a une densité de probabilité

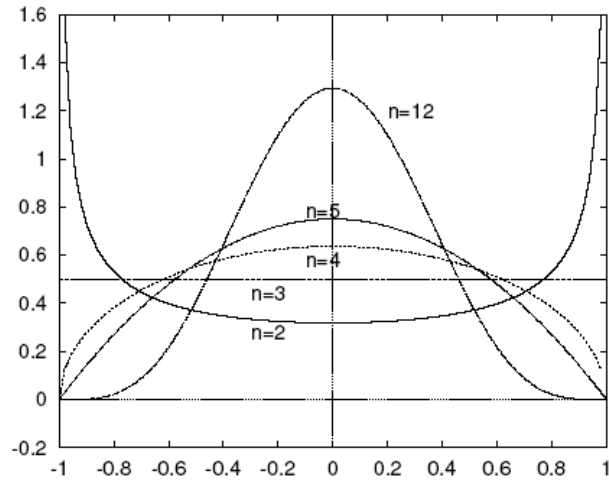
$$p_n(u) = \frac{S_n}{S_{n-1}} (1-u^2)^{(n-3)/2}, \quad (4.22)$$

soit, explicitement,

$$\begin{aligned} p_2(u) &= \frac{1}{\pi} (1-u^2)^{-1/2}, & p_3(u) &= \frac{1}{2}, \\ p_4(u) &= \frac{2}{\pi} (1-u^2)^{1/2}, & p_5(u) &= \frac{3}{4} (1-u^2), \\ p_6(u) &= \frac{8}{3\pi} (1-u^2)^{3/2}, & p_{12}(u) &= \frac{256}{63\pi} (1-u^2)^{9/2}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

avec le résultat de la figure ci-contre, où l'on voit apparaître progressivement le comportement en cloche des distributions gaussiennes. Plus précisément, pour n grand,

$$p_n(u) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle u^2 \rangle}} \exp\left[-\frac{u^2}{2\langle u^2 \rangle}\right]. \quad (4.24)$$



On peut donc dire que la distribution de Maxwell–Boltzmann ne « sort pas du chapeau ». Elle n'est pas adoptée pour le seul motif de la commodité des calculs avec des distributions gaussiennes. Elle reflète l'équiprobabilité des distributions de vitesses.

5 Ensemble microcanonique

5.1 Introduction

L'ensemble microcanonique décrit un système isolé, qui est donc soumis à la *conservation de l'énergie*. C'est donc la situation conceptuellement la plus simple. Nous envisagerons ultérieurement le cas de l'ensemble canonique, pour un système de température imposée, et l'ensemble dit « grand canonique », dont le nombre de particules peut varier, avec un potentiel chimique fixé.

5.2 Premier exemple

Le cas le plus simple est fourni par des spins ou moments magnétiques, dans une champ extérieur B , sans interaction entre eux. En anticipant sur ce qui sera dit sur les effets quantiques, on admettra que le spin individuel, projeté sur l'axe du champ magnétique, peut prendre seulement les valeurs $+\mu$ ou $-\mu$, et donc les énergies individuelles $-\mu B$ ou $+\mu B$.

Pour un système de cinq spins, il y a *a priori* $2^5 = 32$ états microscopiques possibles, mais si l'énergie est fixée, par exemple $E = -\mu B$, seulement les états avec 3 valeurs $+\mu$ et 2 valeurs μ seront permis. On dira que l'état

$$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow, \quad (5.1)$$

est *inaccessible*, tandis que les états

$$\begin{array}{ccccc} \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow & \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow & \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow & \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow \\ \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow & \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow & \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow & \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow & \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow \end{array} \quad (5.2)$$

sont *accessibles*. On dénombre en (5.2) qu'il y a $\Omega = 10$ états accessibles, et d'après un principe énoncé au chapitre précédent, chacun a la même probabilité

$$p_n = \frac{1}{\Omega}. \quad (5.3)$$

Alors que sur l'ensemble des 32 états microscopiques, le premier moment magnétique a une valeur moyenne nulle (autant de positifs que de négatifs), ici

$$\langle \mu_{1,z} \rangle = \frac{6 - 4}{10} = \frac{1}{5} \mu. \quad (5.4)$$

Comme on a toujours $\mu_{1,z}^2 = 1$, sa valeur moyenne est μ^2 , et donc la variance est

$$\sigma = \langle \mu_{1,z}^2 \rangle - \langle \mu_{1,z} \rangle^2 = \frac{24}{25} \mu^2. \quad (5.5)$$

Il s'agit d'une fluctuation énorme parce que le système et le sous-système considérés sont très petits. Dans les autres cas, on trouverait le facteur habituel $1/\sqrt{N'}$ pour l'écart quadratique moyen, si N' est le nombre de particules du sous-ensemble.

5.3 Population de spins

Considérons maintenant un système fait d'une grand nombre, N , de spins indépendants. Si n des moments magnétiques sont orientés vers le bas, et donc $n' = N - n$ vers le haut, le système possède une énergie

$$E = \mu B(n - n') = \mu B(2n - N), \quad (5.6)$$

dans un champ magnétique B qui définit l'orientation vers le haut. Le nombre d'états correspond au nombre de choix de n objets parmi N , soit

$$\Omega(E) = C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (5.7)$$

et, bien-sûr une probabilité égale, $p = 1/\Omega$ pour chaque état.

D'après la relation fondamentale de Boltzmann, l'entropie du système est

$$S(E) = k \ln \Omega(E), \quad (5.8)$$

ce qui permet de calculer la température T comme

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad (5.9)$$

et donne la température en fonction de l'énergie.

Le détail du calcul est donné, par exemple, par Gould et Tobochnik. La relation précédente peut se réécrire

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2\mu B} \frac{dS}{dn}, \quad (5.10)$$

et d'après les premières considérations sur la formule de Stirling

$$\ln 1 + \dots + \ln n = \ln n! \sim \int_0^n \ln x dx, \quad \Rightarrow \quad \frac{d \ln n!}{dn} \sim \ln n, \quad (5.11)$$

on obtient

$$\frac{dS}{dn} \simeq k[-\ln n + \ln(N-n)], \quad (5.12)$$

soit

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu B} \ln \frac{N-n}{n}, \quad (5.13)$$

qui, puisque n est directement relié à E , donne la relation entre énergie et température. On trouve

$$n = \frac{N}{1 + \exp(2\mu B/(kT))} \quad (5.14)$$

et donc

$$E = \mu B N \frac{1 - \exp(2\mu B/(kT))}{1 + \exp(2\mu B/(kT))} = -\mu B N \operatorname{th} \left[\frac{\mu B}{kT} \right], \quad (5.15)$$

qu'on appelle parfois « relation de Langevin », qui a des limites intéressantes :

- Si $T \rightarrow 0$, $E \sim -\mu BN$, ce qui correspond à l'image simple de spins alignés par le champ magnétique.
- Si $T \rightarrow \infty$, $E \sim -\mu^2 B^2 N / (kT)$, avec une dépendance en $1/T$ appelée parfois « loi de Curie ».

5.4 Gaz parfait

Le nombre d'états est du type (voir le chapitre précédent)

$$\Omega = S_{3N} \left(\frac{2U}{m} \right)^{(3N-1)/2} \delta r / \alpha, \quad (5.16)$$

où $S_n r^{n-1}$ est la surface d'une sphère à n dimensions, de rayon $r = \sqrt{2U/m}$ fixé par la conservation de l'énergie

$$U = \frac{m}{2} (v_{1,x}^2 + v_{1,y}^2 + \dots + v_{N,z}^2), \quad (5.17)$$

avec une tolérance qui fixe l'épaisseur δr de la couche.

L'entropie est donc du type

$$S(U) = k \ln \Omega = \frac{3N-1}{2} k \ln U + \dots, \quad (5.18)$$

d'où

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{3Nk}{2U}, \quad (5.19)$$

qui permet de retrouver la relation

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT, \quad (5.20)$$

si on introduit le nombre n de moles, soit $N = n\mathcal{N}$ et $R = \mathcal{N}k$, soit la relation familière des gaz parfaits monoatomiques, de capacité calorifique molaire à volume constant $C_V = 3R/2$.

On remarque que le passage au macroscopique gomme certains détails de Ω qui, par contre, sont nécessaires pour des informations microscopiques, par exemple la distribution des vitesses.

6 Ensemble canonique

6.1 Introduction

Nous considérons maintenant le cas d'un système qui n'est plus isolé, mais immergé dans un thermostat, ou bain thermique. On peut supposer que ce thermostat est suffisamment grand pour ne pas être trop affecté par le système. Un exemple pourrait être celui d'un verre d'eau placé dans l'air d'une pièce.

Nous le verrons, la thermodynamique reviendra à fixer T , V et N le nombre de particules, au lieu de U , V et N dans l'ensemble microcanonique. On verra aussi que le rôle privilégié de l'entropie dans l'ensemble microcanonique sera joué plutôt par l'énergie libre (ou fonction de Helmholtz) $F = E - TS$.

Nous suivrons ici de très près l'excellente présentation de Gould et Tobochnik, pour le formalisme, et divers auteurs pour les applications.

6.2 Probabilité d'un état

Soit E l'énergie totale du système *et* de son bain, E_b l'énergie du bain, et E_n l'énergie du système dans l'état repéré par l'indice de numérotation n . On a évidemment $E = E_b + E_n$. D'une façon générale, la probabilité de trouver cet état n est

$$p_n = \frac{1 \times \Omega_b(E - E_n)}{\sum_i \Omega_b(E - E_i)}. \quad (6.1)$$

Du fait que le bain est grand, il n'est le siège que de petites fluctuations, ce qui signifie que $\Omega_b(E - E_n)$ décroît très vite quand E_n augmente. À partir de (6.1), on peut écrire

$$\begin{aligned} \ln p_n &= C^{\text{te}} + \ln \Omega_b(E_b = E - E_n) \\ &= C^{\text{te}} + \ln \Omega_b(E) - E_n \left(\frac{\partial \ln \Omega_b(E_b)}{\partial E_b} \right)_{E_b=E} + \dots \\ &\simeq C^{\text{te}} + \ln \Omega_b(E) - \frac{E_n}{kT_b}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

où C^{te} est relié au dénominateur de (6.1) et ne dépend pas de E_n . Nous avons utilisé la relation

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (6.3)$$

appliquée au bain.

Si on revient à p_n , on trouve $p_n \propto \exp(-\beta E_n)$, soit en soignant la condition de normalisation

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_n), \quad (6.4)$$

qui est la *distribution de Boltzmann*, avec

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i), \quad (6.5)$$

qui est appelée *fonction de partition*, d'après le mot allemand *Zustandsumme*.

6.3 Énergie moyenne

Dans l'ensemble canonique, la température est fixée par le bain, et un état macroscopique est caractérisé par sa température T , son volume V et le nombre N de particules. L'énergie moyenne $\langle E \rangle$ est donnée par

$$\langle E \rangle = \sum_n p_n E_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n), \quad (6.6)$$

en prenant pour p_n la loi de Boltzmann (6.4). On a donc

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n \exp(-\beta E_n) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (6.7)$$

Cette expression ressemble un peu à l'inverse de la température obtenu comme dérivée de $\ln \Omega$ dans l'ensemble microcanonique.

De façon similaire,

$$\langle E^2 \rangle = \sum_n E_n^2 = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 \exp(-\beta E_n) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}. \quad (6.8)$$

D'où la variance de l'énergie

$$\sigma_E = (\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2. \quad (6.9)$$

La capacité calorifique à volume constant, C_V , est donnée par l'expression

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{d\beta}{dT} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right], \quad (6.10)$$

soit

$$C_V = \frac{1}{kT^2} \sigma_E, \quad (6.11)$$

qui indique une relation simple entre C_V , qui mesure la réponse linéaire de l'énergie du système en équilibre, et σ_E , qui mesure la fluctuation à l'équilibre.

En principe, l'énergie est fixée entre E et $E + dE$ dans l'ensemble microcanonique mais peut varier de 0 à $+\infty$ dans l'ensemble canonique, et on pourrait se demander si les deux descriptions aboutissent à la même thermodynamique. En fait, les fluctuations sont petites dans l'ensemble canonique. L'énergie et la capacité calorifique sont toutes deux des grandeurs extensives, si bien que l'écart quadratique moyen *relatif*,

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{\sigma_E}}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{C_V}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (6.12)$$

devient très petit quand le nombre de particules, N , augmente.

6.4 Pression

Dans un état d'étiquette n , un changement « quasi-statique » de volume dV , produit une variation d'énergie

$$dE_n = \frac{dE_n}{dV} dV = -P_n dV, \quad (6.13)$$

ce qui constitue une définition formelle de la pression P_n dans cet état. La pression moyenne est donc

$$\langle P \rangle = - \sum_n p_n \frac{dE_n}{dV} = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}. \quad (6.14)$$

L'hypothèse assez forte ici est que la perturbation est suffisamment lente pour que le système reste dans le même microétat.

6.5 Entropie

Comme $\langle E \rangle = \sum_n p_n E_n$, le changement d'énergie du système est

$$\begin{aligned} d\langle E \rangle &= \sum_n E_n dp_n + \sum_n p_n dE_n, \\ &= \sum_n E_n dp_n + dV \sum_n p_n \frac{dE_n}{dV}, \\ &= \sum_n E_n dp_n - P dV. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Si on identifie ce résultat avec la relation $dU = TdS - PdV$ de la thermodynamique classique, on arrive à la variation de l'entropie S du système telle que

$$TdS = \sum_n E_n dp_n. \quad (6.16)$$

Mais (6.4) s'écrit $E_n = -kT \ln Z - kT \ln p_n$, soit

$$dS = -k \ln Z \sum_n dp_n - k \sum_n \ln p_n dp_n, \quad (6.17)$$

mais le premier terme est nul ($\sum_n p_n = 1 \Rightarrow \sum_n dp_n = 0$), et on a vu à propos de la formule de Stirling que $\ln x dx = d(x \ln x - x)$, et on obtient donc

$$S = -k \sum_n (p_n \ln p_n - p_n) + C^{\text{te}}, \quad (6.18)$$

et on peut choisir la constante d'intégration telle que

$$\boxed{S = -k \sum_n p_n \ln p_n}, \quad (6.19)$$

ce qu'on appelle « entropie statistique ».

Cette expression a deux mérites. D'abord, à la limite de température nulle ($T \rightarrow 0$), quand les probabilités sont toutes nulles sauf une ($\{p_1, p_2, \dots\} = \{1, 0, \dots\}$), on trouve une entropie nulle, en conformité avec le troisième principe de la thermodynamique ou postulat de Nernst. D'autre part, si on applique cette formule au cas d'un ensemble microcanonique, pour lequel $p_n = 1/\Omega \forall n$, on retrouve

$$S = -k \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \left(\frac{1}{\Omega} \right) = k \ln \Omega , \quad (6.20)$$

c'est-à-dire la célèbre relation de Boltzmann.

6.6 Énergie libre

On peut vérifier, par exemple en suivant Gould et Tobochnik, que la quantité

$$\boxed{F = -kT \ln Z} , \quad (6.21)$$

coïncide avec l'énergie libre, ou fonction de Helmholtz,

$$F = U - TS , \quad (6.22)$$

de la thermodynamique classique, avec l'identification $U = \langle E \rangle$, et l'expression précédente de l'entropie.

Rappelons quelques propriétés de cette fonction. À partir de $dU = TdS - pdV + \mu dN$,

$$dF = -SdT - p dV + \mu dN , \quad (6.23)$$

qui se décline en

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} , \\ P &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} , \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} , \end{aligned} \quad (6.24)$$

et permet de retrouver directement la relation de Clapeyron (2.41) par le théorème des dérivées secondes croisées $\partial S/\partial V = \partial p/\partial T$.

6.7 Application au paramagnétisme

On a établi la relation de Langevin en se donnant l'énergie et en déduisant la température. Nous allons voir qu'il est plus simple de partir de la température. Supposons qu'un atome soit placé sur un site de réseau dont la température est T . En présence d'un champ magnétique

\mathbf{B} , il possède soit une énergie $-\mu B$ si son moment magnétique est parallèle à \mathbf{B} , et $+\mu B$ dans le cas contraire. Les probabilités respectives sont $p_+ = \exp(x)/Z$ et $p_- = \exp(-x)/Z$, avec $x = \beta\mu B$, $1/\beta = kT$ et $Z = \exp(x) + \exp(-x)$.

L'énergie moyenne sera donc

$$\langle \epsilon \rangle = -\mu B(p_+ - p_-) = -\mu B \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)} = -\mu B \operatorname{th} x, \quad (6.25)$$

pour cet atome et évidemment $\langle E \rangle = -N\mu B \operatorname{th} x$ pour un système de N atomes. On retrouve le résultat précédent et on remarque que si l'ensemble microcanonique est conceptuellement plus simple, les applications concrètes sont souvent plus faciles dans l'ensemble canonique.

Notez que la mécanique quantique n'a pas encore fait officiellement son entrée dans ce cours, mais que l'on a admis implicitement le résultat que la projection d'un spin $1/2$ (et donc du moment magnétique associé) ne pouvait prendre que deux valeurs.

Pour un spin J , on aurait $2J + 1$ valeurs de la projection, et donc de l'énergie, régulièrement espacées, et le calcul de la moyenne serait un peu plus compliqué. Voir par exemple, S. Vauclair et l'exercice des TD. On trouve

$$\langle \epsilon \rangle = -\mu B J \left\{ \frac{2J + 1}{2J} \coth \left[\frac{(2J + 1)\mu B}{2JkT} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[\frac{\mu B}{2JkT} \right] \right\}, \quad (6.26)$$

qui redonne la valeur précédente pour $J = 1/2$. Pour un spin élevé, on retrouve la limite classique d'un moment magnétique orienté dans toutes les directions, que l'on peut trouver si $J \rightarrow \infty$ dans (6.26), ou directement à partir de la distribution de probabilités ($u = \cos \vartheta$)

$$p(u)du = \frac{1}{Z} \exp(-\beta\mu Bu) du, \quad (6.27)$$

avec ($a = \beta\mu B$)

$$Z = \int_{-1}^{+1} p(u) du = \frac{\exp(a) - \exp(-a)}{a}, \quad (6.28)$$

qui donne une énergie moyenne

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= -\mu B \left[\frac{1}{a} - 1 + \frac{1}{1 - \exp(a)} + \frac{1}{1 + \exp(a)} \right] \\ &= -\mu B \left[\frac{1}{a} - \coth a \right]. \end{aligned} \quad (6.29)$$

7 Gaz monoatomiques et gaz diatomiques

7.1 Introduction

Nous consacrons ce chapitre à l'étude des gaz monoatomiques et diatomiques, comme application de la statistique de Maxwell–Boltzmann et des corrections qui s'imposent à base température quand les effets quantiques peuvent se manifester.

7.2 Gaz parfait monoatomique

L'énergie est purement cinétique, et de simple translation, si on néglige l'interaction entre atomes, et la structure de ces atomes (qui pourrait donner de l'énergie de rotation ou de l'énergie d'excitation interne). Le formalisme canonique donne une distribution de vitesses

$$\mathcal{P}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \propto \exp\left[-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right] d\mathbf{v}, \quad (7.1)$$

de type Maxwell–Boltzmann. Pour calculer l'énergie moyenne on peut remarquer que la distribution ci-dessus résulte d'un produit de trois distributions, une par composante cartésienne, du type

$$\mathcal{P}_x(\mathbf{v}) dv_x \propto \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2kT}\right] dv_x, \quad (7.2)$$

qui donne une valeur moyenne

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2kT}\right] dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2kT}\right] dv_x} = \frac{kT}{m}, \quad (7.3)$$

d'où

$$\left\langle \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT, \quad (7.4)$$

soit une énergie par mole $U = 3\mathcal{N}kT/2 = 3RT/2$.

On peut aussi calculer directement (l'élément d'intégration à trois dimensions contient un facteur v^2)

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} v^4 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv}{\int_0^{+\infty} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv} = \frac{3kT}{m}. \quad (7.5)$$

On le verra dans un chapitre ultérieur, les niveaux quantiques d'énergie pour une particule dans une boîte de taille L sont très resserrés si L est macroscopique (disons que la flacon contient des milliards de molécules ou plus.) Aux températures T où le corps est gazeux, kT est bien supérieur à la séparation entre les niveaux d'énergie. Aussi, on traite l'énergie de translation toujours classiquement, comme une quantité continue. On va voir que ce n'est pas toujours le cas pour les vibrations et surtout pour les rotations d'une molécule diatomique.

7.3 Gaz parfait diatomique

7.3.1 Traitement classique

Voici le traitement classique l'énergie et de la capacité calorifique du gaz parfait diatomique, celui que l'on fait si on ne se pose pas trop de questions.

À très basse température (à condition toutefois que le corps soit gazeux, ce qui est le cas au moins pour l'hydrogène), les degrés de liberté internes sont figés, et l'énergie par mole est simplement

$$U = \frac{3}{2} \mathcal{N} k T = \frac{3}{2} R T, \quad (7.6)$$

comme pour un gaz monoatomique, soit $C_V = 3R/2$ et $\gamma = 5/3$.

À plus haute température, la molécule peut tourner sur elle-même, mais cela ne correspond à une énergie appréciable qu'autour des axes perpendiculaires à l'axe de symétrie. Une rotation par rapport à un axe longitudinal ne donne pas d'énergie notable, car le moment d'inertie associé est très petit.

On traite l'énergie de rotation classiquement, admet que la molécule reste rigide. La distribution des vitesses angulaires sera donc proportionnelle à

$$\mathcal{P}(\omega) d\omega \propto \exp(-\beta I \omega^2 / 2) \quad (7.7)$$

pour chacun des deux degrés de liberté, ce qui donne une moyenne

$$\langle I \omega^2 / 2 \rangle = \frac{I}{2} \frac{\int_0^{+\infty} \omega^2 \exp[-\beta I \omega^2] d\omega}{\int_0^{+\infty} \exp[-\beta I \omega^2] d\omega} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k T, \quad (7.8)$$

soit kT pour les deux, et donc une énergie cinétique moyenne totale (translations et rotations) $5kT/2$ par molécule, soit pour une mole,

$$U = \frac{5}{2} R T. \quad (7.9)$$

ce qui correspond aux observations.

Le résultat (7.8) est assez général et est connu sous le nom *théorème de l'équipartition de l'énergie*. Avec une distribution de Boltzmann en $\exp(-\beta\epsilon)$, chaque fois que l'énergie ϵ est une fonction quadratique des variables, l'énergie moyenne est $\langle \epsilon \rangle = 1/(2\beta) = kT/2$.

Par exemple, $kT/2$ est la moyenne de chaque terme de l'énergie cinétique, comme $mv_x^2/2$, et, pour un mélange,

$$\left\langle \frac{m\mathbf{v}^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{M\mathbf{V}^2}{2} \right\rangle, \quad (7.10)$$

ce qui signifie l'équilibrage des températures, déjà démontré par des arguments de mécanique élémentaire (voir Sec. 2.1.4).

De manière schématique, on dit que « chaque degré de liberté apporte une énergie moyenne $kT/2$ ».

À plus haute température, la particule « vibre le long de son axe ». Si on décrit l'oscillation comme un oscillateur harmonique $E = \mu\dot{x}^2/2 + kx^2/2$, où μ est la masse réduite et x mesure l'écart de la séparation par rapport à la valeur d'équilibre, on trouve une distribution de vitesses \dot{x} en $\exp[-\mu\dot{x}^2/(2kT)]$ et une valeur moyenne

$$\left\langle \frac{\mu\dot{x}^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}, \quad (7.11)$$

et de même

$$\left\langle \frac{kx^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2}, \quad (7.12)$$

Ce qui fait qu'à haute température, on arrive à

$$U = \frac{7}{2}RT. \quad (7.13)$$

mais ça ne dure pas longtemps, car à trop haute température, la molécule commence à se dissocier. Chaque mole donne alors deux moles de gaz monoatomique, ce qui correspond à

$$U = 3RT, \quad (7.14)$$

ce qui correspond à une *diminution* de l'énergie.

7.3.2 Variables actives et variables figées

Dans les cours de thermodynamique élémentaire, une certaine pudeur est observée quant à l'art de décompter les degrés de liberté. Pour un gaz parfait diatomique, on compte trois degrés de translation et deux de rotation, et on s'arrête là, car on retrouve la bonne valeur $5R/2$ pour la capacité calorifique molaire à volume constant.

Au mieux, on admet qu'il faut aussi parfois compter aussi les vibrations de la molécule le long de son axe, ce qui fait atteindre $7R/2$. Mais pourquoi pas, dans la foulée, compter aussi les rotations autour de cet axe, les excitations des électrons, etc., jusqu'aux vibrations des quarks au sein des nucléons de chaque noyau ? Cela propulserait la capacité bien au-delà de $5R/2$ ou $7R/2$.

À ce stade, seul un traitement quantique peut indiquer si un degré de liberté est « ouvert » et donc compte pour $kT/2$ par molécule, ou bien si ce degré de liberté est « figé ».

Le cas des vibrations, bien qu'intervenant à plus haute température, est moins difficile et sera donc traité avant celui des rotations.

7.3.3 Montée en régime des vibrations

Dans un traitement purement classique, la vibration de la molécule le long de son axe est associée à une énergie

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + V_0, \quad (7.15)$$

à l'approximation, très raisonnable, d'un oscillateur harmonique (on prend les deux premiers termes du développement de Taylor de l'énergie potentielle $V(x)$ au voisinage du point d'équilibre choisi comme étant à $x = 0$).

Par le théorème d'équipartition, on obtient une valeur moyenne $kT/2$ pour chaque terme, et donc une contribution kT des vibrations à l'énergie moyenne, ce qui ferait passer la capacité calorifique molaire à volume constant de $5R/2$ à $7R/2$, ce qui n'est pas observé aux températures ordinaires.

Utilisons un traitement quantique. Les niveaux d'énergie de cet oscillateur sont (à une constante additive près $V_0 + \hbar\omega/2$)

$$\epsilon_n = n \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (7.16)$$

où $\omega = \sqrt{k/m}$ est la pulsation classique, $\hbar = h/(2\pi)$, où h est la constante de Planck.

La distribution de cette énergie interne suit une loi

$$\mathcal{P}_n \propto \exp(-\beta\epsilon_n), \quad (7.17)$$

et la valeur moyenne est

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega n \exp(-\beta\hbar\omega n)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega n)} = \hbar\omega \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}, \quad (7.18)$$

grâce aux identités

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (7.19)$$

la seconde découlant de la première par dérivation.

Si $\hbar\omega$ est petit par rapport à kT , le résultat classique $\langle \epsilon \rangle = kT$ est retrouvé, tandis que pour $\hbar\omega$ grand, ϵ tend vers zéro exponentiellement.

En résumé, les degrés de liberté dont l'énergie d'excitation typique ϵ est très grande par rapport à l'énergie thermique de référence kT disparaissent de la thermodynamique du système. Au contraire, si $\epsilon \gg kT$, on retombe sur le résultat classique.

7.3.4 Montée en régime des rotations

Ce paragraphe nécessite quelques développements de physique quantique qui ne seront pas exigibles dans le cadre de ce cours, mais pourront satisfaire la curiosité des étudiants soucieux de faire le lien avec leurs connaissances de chimie théorique.

Rappels sur l'oscillateur harmonique et les potentiels centraux L'oscillateur à une dimension, $h = p^2/(2\mu) + Kx^2/2$ a pour énergies $\epsilon_i = \hbar\omega(i + 1/2)$, où $i = 0, 1, 2, \dots$

L'oscillateur à trois dimensions, décrit par l'hamiltonien

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + \frac{K}{2}\mathbf{r}^2, \quad (7.20)$$

est la somme de trois oscillateurs $[p_x^2/(2\mu) + Kx^2/2] + [p_y^2/\dots] + [\dots z^2/2]$ indépendants (en M.Q., on dit qu'ils commutent, et l'énergie est simplement

$$\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k, \quad (7.21)$$

soit encore

$$E_N = \hbar\omega(N + 3/2), \quad N = 0, 1, 2, \dots, \quad (7.22)$$

avec une dégénérescence (on fera le calcul en TD)

$$g_N = (N + 1)(N + 2)/2, \quad (7.23)$$

qui correspond au nombre de façons d'écrire $N = i + j + k$.

Cet oscillateur est l'un des très rares modèles que l'on sache résoudre facilement en M.Q. Cependant, le problème à deux corps (une fois ôté le mouvement du centre de masse) avec un potentiel *central*

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(r), \quad (7.24)$$

se ramène ($\mathbf{p}^2 = p_r^2 + \mathbf{L}^2/r^2$) à l'hamiltonien radial (à une seule variable)

$$h = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (7.25)$$

pour chacune des valeurs possibles du carré du moment cinétique, qui sont

$$\mathbf{L}^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, \quad (7.26)$$

qui ont la dégénérescence $(2\ell + 1)$ correspondant aux valeurs possibles de $L_z = m\hbar$, avec $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, +\ell$.

En général, les énergies de (7.25), $E_{n,\ell}$ sont des fonctions compliquées du nombre quantique orbital et du nombre quantique radial. Une exception notable est l'atome d'hydrogène (voir cours de chimie) et le cas du potentiel harmonique $V(r) = Kr^2/2$, pour lequel on peut retrouver les énergies E_N et la multiplicité g_N ci-dessus.

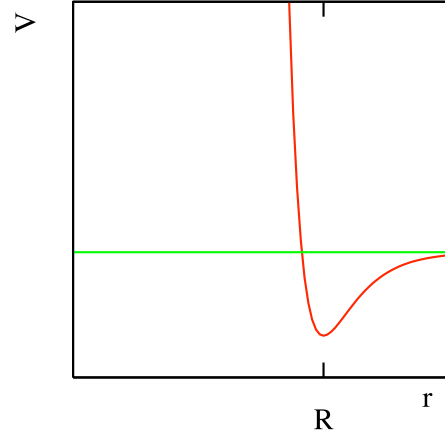
Le rotateur rigide Malheureusement, l'oscillateur harmonique, avec sa position d'équilibre à $r = 0$ ne décrit pas du tout la situation de deux atomes d'une molécule, qui se repoussent très fortement si on cherche à trop les rapprocher, et ont à l'équilibre une séparation

r_e qui est à peu près la somme des rayons individuels.

Un modèle presque exactement soluble, au moins pour les premiers niveaux, est celui du *rotateur rigide*, où le potentiel d'interaction, $V(r)$ est fortement piqué autour du point d'équilibre $r = R$. La figure donne l'exemple du potentiel de Morse

$$V(r) \propto \exp[-2a(r-R)] - 2 \exp[-a(r-R)], \quad (7.27)$$

parfois utilisé dans les modélisations.



L'approximation raisonnable du rotateur rigide consiste à considérer que si on connaît la séquence $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_n, \dots$ des énergies pour $\ell = 0$, les énergies pour $\ell > 0$ sont

$$\epsilon_{n,\ell} \simeq \epsilon_n + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu R^2}, \quad (7.28)$$

si bien que l'on retrouve l'énergie comme somme des termes de vibration et de rotation, et donc la probabilité comme un *produit* de deux facteurs de Boltzmann.

Pour simplifier encore (voir, cependant, par exemple dans le livre de Couture et Zitoun, la possibilité de corrections anharmoniques), on remplace le potentiel radial compliqué (par exemple le potentiel de Morse ci-dessus) par un développement autour du point d'équilibre, soit

$$V(r) = V(R) + \frac{K}{2}(r-R)^2. \quad (7.29)$$

Ajoutons qu'un petit exercice sur la théorie des barycentres et des masses réduites (voir TD) montre que $\mu R^2 = I$, le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe transverse passant par son centre de masse. Au total, l'énergie de la molécule dans le modèle du rotateur rigide est donnée par ($\omega^2 = K/\mu$)

$$[V(R) + \hbar\omega/2] + \frac{p_r^2}{2\mu} + n\hbar\omega + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}, \quad (7.30)$$

soit une énergie de point zéro, l'énergie de vibration et l'énergie de rotation, chaque niveau ayant une dégénérescence $(2\ell+1)$.

Pour le terme de vibration, on retrouve une énergie moyenne kT à haute température, et si kT est de l'ordre de $\hbar\omega$, ou inférieur, le résultat (7.18).

Calcul de l'énergie de rotation On prend ici au sérieux une énergie $\ell(\ell+1)\eta$ par niveau, avec $\eta = \hbar^2/(2I)$, bien que ce modèle ait un domaine limité de validité.

La fonction de partition est

$$Z = \sum_{\ell} (2\ell+1) \exp[-\beta\ell(\ell+1)\eta], \quad (7.31)$$

et l'énergie moyenne

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = \frac{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \ell(\ell + 1) \eta \exp[-\beta \ell(\ell + 1) \eta]}{\sum_{\ell} (2\ell + 1) \exp[-\beta \ell(\ell + 1) \eta]} . \quad (7.32)$$

Il n'est malheureusement pas possible de calculer Z exactement. Aux basses températures, la somme est dominée par les premiers termes, et on coupe la somme à $\ell = 1$ ou 2 , par exemple

$$Z \simeq 1 + 3 \exp(-2\beta\eta) + 5 \exp(-6\beta\eta) . \quad (7.33)$$

À haute température, on peut remplacer la somme par une intégrale, soit

$$Z \simeq \int_0^{\infty} (2x + 1) \exp[-x(x + 1)\eta\beta] dx = \frac{1}{\eta\beta} \exp(-u) du = \frac{1}{\beta\eta} , \quad (7.34)$$

ce qui donne l'énergie moyenne

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = kT , \quad (7.35)$$

déjà obtenue par des arguments empiriques. Par « haute température », on entend $kT \gg \eta$.

7.3.5 Autres modes d'excitation

Les modes de vibration et de rotation précédents correspondent au mouvement relatif des deux noyaux dans le potentiel dû à leur interaction directe et à l'action des électrons, lorsque les électrons sont dans l'état fondamental. Pour les experts de physique moléculaire, c'est l'esprit de l'approximation de Born, Oppenheimer, Heitler, London, etc. L'approximation, tout-à-fait justifiée, c'est que lorsque les deux noyaux bougent lentement, le nuage électronique se réajuste instantanément dans son état fondamental.

Mais, à haute température, il est possible d'exciter les électrons. C'est un fait paradoxal, mais que l'on peut justifier rigoureusement en mécanique quantique, que les particules légères (électrons) ont une énergie d'excitation supérieure à celle des particules lourdes (noyaux).

Pour en tenir compte, il faut inclure dans la fonction de partition un indice d'excitation des électrons, disons n_e . Les états $n_e = 0$ sont les états de vibration et de rotation précédents. À haute température, on inclut les états $n_e \geq 1$, avec un grand écart d'énergie par rapport aux précédents.

Enfin, à très haute température, il faut envisager la rupture de la liaison moléculaire. Alors, chaque mole de, par exemple, HD, donne naissance à une mole d'hydrogène léger monoatomique H et une mole d'hydrogène lourd D, soit $U = 3RT$.

7.3.6 Ordres de grandeur

Il est commode de tout convertir en termes de températures : T_v définie par $kT_v = \hbar\omega$ pour les vibrations, $T_r = \hbar/(2I)$ pour les rotations, T_e pour les excitations électroniques,

et, bien-sûr, T_ℓ la température à laquelle l'état gazeux apparaît à la pression atmosphérique normale.

Le tableau ci-dessous est emprunté à l'ouvrage déjà cité de Couture et Zitoun.

Espèce	T_ℓ	T_r	T_v	T_e
HD	22	66	5 500	132 000
CO	82	3	3 100	93 100
NO	120	2	2 700	170

Le cas le plus fréquent est celui de CO, avec une température de rotation inférieure à celle de liquéfaction, si bien que les rotations peuvent toujours être traitées classiquement.

HD est une exception intéressante, car HD étant gazeux à très basse température, on peut voir monter en régime la contribution des rotations.

NO est exceptionnel par la très basse température d'excitation électronique.

7.3.7 Cas des molécules homonucléaires

Jusqu'à présent, nous avons implicitement admis que la molécule était faite de deux atomes A et B différents, ce qu'on appelle une molécule *hétéronucléaire*. Si les atomes sont identiques, la molécule est dite *homonucléaire*. Il y alors des restrictions dues à la symétrie (pour des bosons) ou l'antisymétrie de la fonction d'onde. Pour une configuration donnée des spins, seuls les valeurs paires ou les valeurs impaires de ℓ peuvent contribuer.

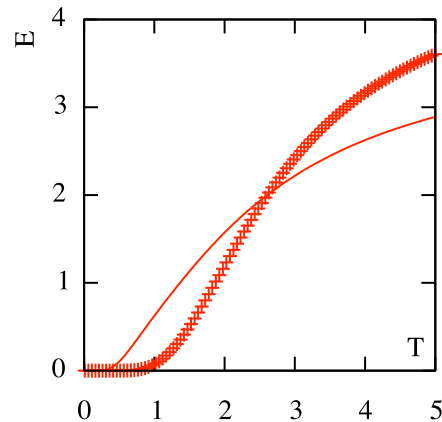
Dans la limite classique, on obtient une réduction d'un facteur 2 de la fonction de partition Z , mais quand on calcule $\bar{\epsilon} = -(dZ/d\beta)/Z$, on trouve le même résultat kT .

Mais aux basses températures, inclure ou non les états $\ell = 1$ ou bien passer directement de $\ell = 0$ à $\ell = 2$, par exemple, fait toute la différence. Imaginons par exemple une molécule diatomique dont les noyaux seraient des bosons de spin 0. Au lieu de (7.33), la fonction de partition à basse température serait

$$Z \simeq 1 + 5 \exp(-6\beta\eta) + \dots \quad (7.36)$$

La figure montre la différence, pour l'énergie de rotation par molécule à basse température, entre la fonction corrigée (trait épais) et le résultat obtenu sans tenir compte de la symétrisation (trait fin). Les unités sont telles que $\eta = k = 1$.

En pratique, c'est plus compliqué. Pour de l'hydrogène H_2 , l'état dit « para » a un spin total 0, ce qui correspond à un couplage antisymétrique des deux spins 1/2, et donc la fonction d'onde d'espace est symétrique avec des moments angulaires $\ell = 0, 2, \dots$ pairs. L'état dit « ortho » a un spin 1, ce qui est un arrangement symétrique des deux spins, et donc les rotations ont $\ell = 1, 3, \dots$, impair. Le poids statistique est 1/4 pour le parahydrogène et 3/4



pour l'orthohydrogène. La fonction de partition des rotations à basse température est donc

$$Z = \frac{1}{4} [1 + 5 \exp(-6\beta\eta) + \dots] + \frac{3}{4} [3 \exp(-2\beta\eta) + 7 \exp(-12\beta\eta) + \dots] . \quad (7.37)$$

7.4 Énergie des molécules polyatomiques

Le principe est le même, mais la mise en œuvre est plus délicate. Il faut énumérer les degrés de liberté, hiérarchiser les températures caractéristiques d'excitation, en partant des plus basses, et chercher à justifier des approximations de type rotateur rigide, où l'énergie est une *somme* de termes indépendants.

Par exemple, pour une molécule triatomique linéaire, le terme de rotation est analogue à celui des molécules diatomiques. Par contre, il y a deux excitations de vibrations indépendantes. À la limite classique, on aurait $C_v = 9R/2$ à haute température.

8 Ensemble grand canonique

8.1 Introduction

On se place dans la situation où le système n'échange pas seulement de l'énergie avec le « bain », qui impose une température, mais aussi des particules, et impose de fait un « potentiel chimique », μ . Par rapport à l'ensemble canonique, on ne travaille plus à T , V et N fixés, mais à T , V et μ fixés.

8.2 Probabilités et fonction de partition

On reprend la même démarche que pour l'ensemble canonique, en suivant à peu près les notations de Gould et Tobochnik.

Le tout formé par le système et son bain, ont une énergie, E , un volume et un nombre N de particules qui restent constants. La probabilité d'avoir le système dans un microétat d'étiquette n , avec une énergie E_n et un nombre de particules N_n est

$$p_n = \frac{1 \times \Omega_b(E - E_n, N - N_n)}{\sum_i \Omega_i(E - E_i, N - N_i)}, \quad (8.1)$$

où la probabilité de trouver un état du bain décroît très vite quand E_n ou N_n croît. On fait donc un développement de $\ln \Omega_b$, c'est-à-dire de $\ln p_n$, soit

$$\ln p_n = C^{\text{te}} - E_n \left(\frac{\partial \ln \Omega_b(E_b)}{\partial E_b} \right)_{E_b=E} - N_n \left(\frac{\partial \ln \Omega_b(N_b)}{\partial N_b} \right)_{N_b=N} + \dots \quad (8.2)$$

Le remplacement des dérivées par $\beta = (kT)^{-1} = \partial \ln \Omega(E) / \partial E$ et $\beta\mu = -\partial \ln \Omega(N) / \partial N$, ce qui constitue une définition du *potentiel chimique* μ , donne

$$\ln p_n \simeq C^{\text{te}} - \beta E_n + \beta\mu N_n, \quad (8.3)$$

soit

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)], \quad (8.4)$$

appelée la distribution de Gibbs. La *fonction de grande partition*, Z , est donnée par la condition de normalisation $\sum_n p_n = 1$, soit

$$Z = \sum_n \exp[-\beta(E_n - \mu N_n)]. \quad (8.5)$$

Elle est parfois notée Ξ pour la distinguer de la fonction de partition du cas canonique.

De même que l'équilibre vis-à-vis des échanges d'énergie se traduit par l'égalité des températures, l'équilibre des échanges de particules se reflète par l'égalité des potentiels chimiques des systèmes en contact.

8.3 Exemple

Imaginons un atome d'impureté dans un semi-conducteur. Il échange de l'énergie et de des électrons avec la bande de conduction, qui est le réservoir à la fois pour l'énergie et les électrons. Soit Δ l'énergie d'ionisation de cet atom. À cause des deux valeurs, \uparrow et \downarrow du spin de l'électron, on peut compter trois états, selon le nombre d'électrons détachés N . Les propriétés sont résumées dans le tableau

État n	Description	N	ϵ_n
1	électron détaché	0	$-\Delta$
2	électron attaché \uparrow	1	0
3	électron attaché \downarrow	1	0

La fonction de grande partition est donnée par

$$Z = \exp(\beta\Delta) + 2 \exp(\beta\mu) , \quad (8.6)$$

et, par exemple, la probabilité d'avoir un électron détaché est

$$p_1 = \frac{\exp(\beta\Delta)}{\exp(\beta\Delta) + 2 \exp(\beta\mu)} = \frac{1}{1 + \exp(-\beta(\Delta - \mu))} . \quad (8.7)$$

8.4 Potentiel de Landau

De la même façon que l'énergie libre, ou fonction d'Helmholtz, $F = U - TS$ était assez naturellement retrouvée par la statistique de l'ensemble canonique, la fonction

$$\Omega_L(T, V, \mu) = F - \mu N , \quad (8.8)$$

est associée à la description grand canonique. La notation Ω est un peu malheureuse, car elle désigne autre chose dans le contexte de ce cours, mais elle correspond à un certain usage. Cette fonction est appelée *grand potentiel* ou *potentiel de Landau*.

On peut montrer facilement que

$$d\Omega_L = -SdT - PdV - Nd\mu , \quad (8.9)$$

autrement dit

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \Omega_L}{\partial T} \right)_{V, \mu} , \\ P &= - \left(\frac{\partial \Omega_L}{\partial V} \right)_{T, \mu} , \\ N &= - \left(\frac{\partial \Omega_L}{\partial \mu} \right)_{T, V} . \end{aligned} \quad (8.10)$$

En raisonnant de manière analogue à la façon d'établir (6.21) dans l'ensemble canonique, on montre que

$$\boxed{\Omega_L = -kT \ln Z .} \quad (8.11)$$

9 Effets Quantiques

9.1 Introduction

Outre la confirmation de l'hypothèse atomique, l'unification de l'électricité et du magnétisme qui suggéra la relativité, un des grands bouleversements de la fin du dix-neuvième siècle fut la découverte des phénomènes quantiques, qui incitent à modifier notre description du monde à petite échelle.

La mécanique quantique se développa rapidement au vingtième siècle après les travaux de de Broglie, Schrödinger, etc. et une synthèse de la mécanique quantique et de la relativité fut même élaborée, la théorie quantique des champs⁴.

Les effets quantiques sont nécessaires pour interpréter les informations sur le corps noir (cavité en équilibre thermique avec le rayonnement lumineux qu'elle contient), l'effet photoélectrique, le caractère discret des raies d'émission des atomes excités, etc.

Il est intéressant de noter que les effets quantiques ne sont pas observés uniquement pour une particule sous l'effet d'un potentiel extérieur, dont les niveaux d'énergie sont quantifiés, ou pour les systèmes constitués d'un petit nombre de particules en interaction mutuelle. Dans les systèmes plus grands, comme un noyau fait d'un grand nombre de nucléons, la bande de conduction d'un métal avec un grand nombre d'électrons, l'Hélium liquide à très basse température, etc., il y a différence notable entre ce qui est observé et ce qui serait suggéré par un traitement statistique purement classique.

L'effet le plus radical est lié à la *symétrie* ou *antisymétrie* de la fonction d'onde, avec une différence entre les particules de spin zéro ou de spin entier, les *bosons* qui obéissent à la statistique de Bose–Einstein, et les particules de spin demi-entier, ou *fermions* régies par la statistique de Fermi–Dirac.

9.2 Fonction d'onde de deux particules identiques

En mécanique quantique, un état à une particule est décrit par une *fonction d'onde* $\Psi(x)$, à une dimension, $\Psi(x, y, z)$ à trois dimensions. L'interprétation de Born est que $|\Psi(x)|^2 dx$ est la probabilité de trouver la particule entre x et $x + dx$.

Si on a deux particules, la fonction d'onde est du type $\Psi(x_1, x_2)$. Son module carré (fois $dx_1 dx_2$) exprime la probabilité de trouver la première particule entre x_1 et $x_1 + dx_1$ et la seconde entre x_2 et $x_2 + dx_2$, avec les problèmes d'indépendance ou de corrélation évoqués dans un chapitre antérieur. Si les particules sont différentes, il n'y a pas de problème. Mais si elles sont identiques, rien ne distingue la particule #1 en x_1 et la particule #2 en x_2 de la particule #1 en x_2 et la particule #2 en x_1 . Autrement dit, $\Psi(x_1, x_2)$ et $\Psi'(x_1, x_2) = P_{12}\Psi(x_1, x_2) = \Psi(x_2, x_1)$ aboutissent au même résultat pour toute mesure.

Un conflit apparaît alors possible avec le principe de superposition, qui stipule que si Ψ et Ψ' sont solutions de l'équation de Schrödinger, il en est de même de toute combinaison

⁴Qu'on se rassure, bien des progrès sont encore à faire sur le front des interactions fondamentales, et il reste aussi à inventer un appareil vraiment efficace pour dénoyer les cerises sans perdre le jus.

linéaire,

$$\lambda\Psi + \mu\Psi' , \quad (9.1)$$

et malheureusement, on trouve que les prédictions sur les mesures dépendent de λ et μ , sauf quelques cas extrêmes ⁵. Il faut « donner un coup de pouce » à la mécanique quantique pour se sortir de cette difficulté, sous la forme d'un postulat supplémentaire. La justification rigoureuse (théorème « spin–statistique ») requiert un formalisme plus élaboré. Le résultat est :

1. pour les fermions, la fonction d'onde est *antisymétrique*,
soit $\Psi(x_2, s_2; x_1, s_1) = -\Psi(x_1, s_1; x_2, s_2)$,
ce qui implique en particulier que $\Psi(x, s; x, s) = 0$, i.e., que deux fermions ne peuvent être au même endroit avec la même projection de leurs spins.
2. pour des bosons, la fonction d'onde est *symétrique*.

Une réalisation explicite (mais pas obligatoire) est obtenue par les fonctions d'onde à particules indépendantes. Pour des bosons de spin nul, si φ_0 décrit l'état fondamental d'une particule, une fonction d'onde visiblement symétrique est

$$\Psi(x_1, \dots, x_n) = \varphi_0(x_1)\varphi_0(x_2) \dots \varphi_0(x_n) . \quad (9.2)$$

On dirait en chimie que les n bosons sont empilés dans un état $(1s)^n$.

Pour des fermions de spin 1/2, on construit une fonction d'onde en mettant au maximum deux électrons dans un état φ_i donné, l'un avec spin \uparrow , l'autre avec \downarrow . Par exemple, un atome hélium, dans l'état fondamental, peut être décrit en première approximation par une fonction d'onde

$$\begin{aligned} \Psi &= \mathcal{A}[\varphi_0(\mathbf{x}_1) \uparrow \varphi_0(\mathbf{x}_2) \downarrow] \\ &= \varphi_0(\mathbf{x}_1)\varphi_0(\mathbf{x}_2) \frac{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow}{\sqrt{2}} , \end{aligned} \quad (9.3)$$

où \mathcal{A} est l'opérateur d'antisymétrisation. La partie spatiale de la fonction d'onde est symétrique, mais la fonction d'onde de spin est antisymétrique.

Il faut insister sur le fait que cette factorisation n'est qu'une approximation. Pour les atomes hélium à deux électrons et de charge Z pour le noyau, l'approximation est bonne pour z grand (gros atome épluché qui n'a gardé que deux électrons), moyenne pour $z = 2$ (Hélium) et carrément mauvaise pour $Z = 1$ (ion H^- , qui existe). Mais cette factorisation est commode pour imposer l'antisymétrie et faire le décompte des états.

9.3 Formalisme général

L'expression générale de la fonction de partition est du type

$$Z = \sum_{\ell} \exp[\beta(-E_{\ell} + \mu N_{\ell})] , \quad (9.4)$$

⁵par exemple, une factorisation $\Psi(x_1, x_2) = f(x_1)g(x_2)$ sans recouvrement entre $f(x)$ et $g(x)$

Ici, ℓ dénote un état global du système. Soit α l'étiquette d'un état individuel, d'énergie ϵ_α et correspondant à une certaine orientation du spin. Pour des bosons de spin 0, on peut avoir un nombre arbitraire, n_α de particules dans cet état. Pour des fermions, on aura seulement les possibilités $n_\alpha = 0$ ou $n_\alpha = 1$. Remarquons qu'en absence de champ magnétique, l'état \downarrow sera dégénéré avec l'état \uparrow . Pour une particule de spin s , il y aurait $(2s + 1)$ valeurs possibles de la projection du spin, ce qui constituerait la dégénérescence de ce niveau. Mais nous convenons ici de donner une étiquette différente à ces états, même s'ils ont la même énergie.

La contribution de cet état microscopique à l'énergie et au nombre de particules sera donc

$$E_\ell = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha}, \quad N_\ell = \sum_{\alpha} n_{\alpha}. \quad (9.5)$$

9.3.1 Fermions

Considérons le sous-système composé des particules dans l'état α d'énergie ϵ_α . C'est un système ouvert, qui peut échanger des particules, et peut donc être décrit dans le formalisme grand canonique. (Notons cependant qu'il y a une corrélation entre l'énergie de ce sous-système, $n_\alpha \epsilon_\alpha$ et son nombre de particules n_α .)

La fonction de partition, pour des fermions est

$$Z_\alpha = \sum_{n_\alpha} \exp[-\beta n_\alpha (\epsilon_\alpha - \mu)] = 1 + \exp[-\beta (\epsilon_\alpha - \mu)], \quad (9.6)$$

soit un potentiel de Landau

$$\Omega_{L,\alpha} = -kT \ln Z_\alpha = -kT \ln \{1 + \exp[-\beta (\epsilon_\alpha - \mu)]\}, \quad (9.7)$$

et donc un nombre moyen de particules ⁶

$$\bar{n}_\alpha = -\frac{\partial \Omega_{L,\alpha}}{\partial \mu} = \frac{\exp[-\beta (\epsilon_\alpha - \mu)]}{1 + \exp[-\beta (\epsilon_\alpha - \mu)]}, \quad (9.8)$$

ou encore

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{\exp[\beta (\epsilon_\alpha - \mu)] + 1}, \quad (9.9)$$

connue comme *distribution de Fermi–Dirac*.

9.3.2 Bosons

Dans le cas de bosons, le calcul de la fonction de partition fait apparaître

$$Z_\alpha = \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} \exp[-\beta n_\alpha (\epsilon_\alpha - \mu)], \quad (9.10)$$

⁶On peut calculer plus simplement $\bar{n}_\alpha = \sum n_\alpha p(n_\alpha) = p(1)$.

et la convergence requiert que la raison de cette progression géométrique soit de module inférieur à 1. Pour que ce soit vrai pour toute énergie ϵ , il faut $\mu < 0$, ou plus précisément que μ soit inférieur à la première énergie individuelle, prise comme zéro d'énergie. On verra que cette restriction joue un rôle important à basse température. La sommation donne

$$Z_\alpha = \frac{1}{1 - \exp[-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)]}, \quad (9.11)$$

qui donne un un potentiel de Landau

$$\Omega_{L,\alpha} = -kT \ln Z_\alpha = -kT \ln\{1 - \exp[-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)]\}, \quad (9.12)$$

et donc un nombre moyen d'occupation du niveau ϵ_α

$$\bar{n}_\alpha = -\frac{\partial \Omega_{L,\alpha}}{\partial \mu} = \frac{\exp[-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)]}{1 - \exp[-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)]}, \quad (9.13)$$

ou encore

$$\boxed{\bar{n}_\alpha = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_\alpha - \mu)] - 1}}. \quad (9.14)$$

connue comme *distribution de Bose⁷–Einstein⁸*.

9.4 Limite classique

Supposons que le nombre moyen d'occupation soit très faible pour chaque niveau α . Dans ce cas $\exp[\beta(\epsilon_\alpha - \mu)] \gg 1$ et les distributions de Bose–Einstein et de Fermi–Dirac se ramènent toutes deux à

$$\bar{n}_\alpha = \exp[-\beta(\epsilon_\alpha - \mu)], \quad (9.15)$$

ce qui signifie que l'on retrouve la distribution de Maxwell–Boltzmann. C'est bien compréhensible : le principe d'exclusion ne joue que s'il y a un risque de sur-occupation d'une niveau donné.

⁷Physicien Indien loin d'être endormi. Il est remarquable que les premiers travaux de Bose précèdent la mécanique quantique

⁸Physicien, cousin du célèbre musicologue Alfred Einstein

10 Densité d'états

10.1 Introduction

On a vu apparaître dans les chapitres antérieurs les niveaux d'énergie ϵ_α , à remplir copieusement ou avec parcimonie selon qu'il s'agit de bosons ou de fermions.

Pour un grand système, ces énergies varient presque continûment. Ce qui compte, dès lors, c'est plutôt, la *densité* d'états, $g(\epsilon)$, qui peut être définie comme

$$\sum_{\alpha} X(\epsilon_{\alpha}) \simeq \int X(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon, \quad (10.1)$$

pour toute fonction X d'intérêt physique.

Par exemple, des niveaux d'énergie régulièrement et finement espacés peuvent être remplacés par un densité de niveau constante, mais en général, on obtient une fonction $g(\epsilon)$ plus compliquée.

On peut dire que $g(\epsilon)d\epsilon$ est le nombre de niveaux compris entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$. On peut identifier

$$g(\epsilon)d\epsilon = G(\epsilon + d\epsilon) - G(\epsilon), \quad g(\epsilon) = \frac{dG(\epsilon)}{d\epsilon}, \quad (10.2)$$

où $G(E)$ est le nombre de niveaux d'énergie inférieure ou égale à E , quantité souvent plus facile à évaluer.

10.2 Particule libre classique à une dimension

Imaginons une particule entre $x = 0$ et $x = L$, et une énergie maximale E , soit une quantité de mouvement comprise entre $-p_{\max}$ et $+p_{\max}$. L'aire de l'*espace de phase*, c'est-à-dire de la surface du plan $\{x, p\}$ est $2p_{\max}L$. Si une surface $\Delta x \Delta p$ est arbitrairement attribuée à chaque état, le nombre d'états est

$$G_{\text{cl}} = \frac{2p_{\max}L}{\Delta x \Delta p} = \frac{2L\sqrt{2mE}}{\Delta x \Delta p}, \quad (10.3)$$

et donc

$$g_{\text{cl}} = \frac{L\sqrt{2m}}{\Delta x \Delta p \sqrt{E}}. \quad (10.4)$$

10.3 Particule libre quantique à une dimension

En mécanique quantique, une particule libre est une onde plane, dont la longueur d'onde λ est reliée à la quantité de mouvement par la fameuse relation de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{p}, \quad (10.5)$$

où $h = 2\pi\hbar$, avec $\hbar \sim 10^{-34}$ J.s, est la constante de Planck.

Dans un intervalle de longueur L , seules sont permises les ondes de longueur d'onde $\lambda = 2L/n$, où $n = 0, 1, \dots$ est un entier. C'est exactement la même condition que pour les vibrations stationnaires d'une corde de violon.

La relation entre l'énergie et le nombre d'excitation est

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE}. \quad (10.6)$$

donc le nombre d'états G_q d'états d'énergie inférieure à E et, par suite, la densité d'états $g_q(E)$ sont donnés par

$$G_q(E) = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE}. \quad g_q(E) = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}}. \quad (10.7)$$

On voit que les expressions quantique et classique coïncident si on impose

$$\Delta p \Delta x = h, \quad (10.8)$$

ce qui évoque la relation d'incertitude de Heisenberg $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$.

10.4 Particule classique dans un puits harmonique

La conservation de l'énergie mécanique

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}, \quad (10.9)$$

montre que dans l'espace de phases $\{x, p\}$, chaque trajectoire d'énergie E correspond à une ellipse de demi-axes $a = \sqrt{2E/k}$ et $b = \sqrt{2mE}$, et donc de surface $\pi ab = 2\pi E/\omega$ avec la pulsation $\omega = \sqrt{k/m}$. Par conséquent

$$G(E) = \frac{2\pi E}{\omega \Delta x \Delta p}, \quad g(E) = \frac{2\pi}{\omega \Delta x \Delta p}. \quad (10.10)$$

10.5 Particule quantique dans un puits harmonique

En mécanique quantique, on montre que les niveaux d'énergie dans l'Hamiltonien

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}, \quad (10.11)$$

sont

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.12)$$

donc le nombre de niveaux d'énergie inférieure ou égale à E , et la densité associée, sont

$$G(E) = n + 1 = \frac{E}{\hbar\omega} + \frac{1}{2} \simeq \frac{2\pi E}{h\omega}, \quad g(E) = \frac{2\pi}{h\omega}, \quad (10.13)$$

que l'expression classique rejoint si, de nouveau, $\Delta x \Delta p = h$.

10.6 Particule libre quantique à deux dimensions

L'énergie est

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2), \quad (10.14)$$

avec pour une boîte rectangulaire

$$\begin{aligned} \lambda_x &= \frac{2L_x}{n_x}, & p_x &= \frac{hn_x}{2L_x}, \\ \lambda_y &= \frac{2L_y}{n_y}, & p_y &= \frac{hn_y}{2L_y}, \end{aligned} \quad (10.15)$$

soit en supposant pour simplifier une boîte carrée⁹, une énergie

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2), \quad (10.16)$$

si bien que si l'énergie est limitée par E le "vecteur" $\{n_x, n_y\}$ est limité par le quart de cercle (on a $n_x > 0$, $n_y > 0$)

$$n_x^2 + n_y^2 = R^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 (2mE), \quad (10.17)$$

de surface $\pi R^2/4$, au sein duquel chaque état occupe une surface unité, d'où

$$G(E) = 2mE\pi \frac{L^2}{h^2}, \quad g(E) = 2m\pi \frac{L^2}{h^2}. \quad (10.18)$$

10.7 Particule libre quantique à trois dimensions

Le raisonnement est le même. L'énergie est

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (10.19)$$

avec pour une boîte rectangulaire, cubique par simplicité,

$$\lambda_i = \frac{2L}{n_i}, \quad p_i = \frac{hn_i}{2L}, \quad (10.20)$$

soit une énergie

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (10.21)$$

si bien que si l'énergie est limitée par E , le "vecteur" $\{n_x, n_y, n_z\}$ est limité par le huitième de sphère ($n_i > 0$ pour $i = x, y$ ou z)

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = R^2 = \left(\frac{2L}{h}\right)^2 (2mE), \quad (10.22)$$

⁹Voir l'exercice proposé en TD, où l'on verra que si $L_x \neq L_y$, on trouve que $L^2 \rightarrow L_x L_y$ dans l'expression de G et g .

de volume $\pi R^3/6$, au sein duquel chaque état occupe un volume unité, d'où ($V = L^3$)

$$G(E) = \frac{4\pi V}{3h^3} (2mE)^{3/2}, \quad g(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (10.23)$$

10.8 Oscillateur harmonique à trois dimensions

On peut le traiter en coordonnées sphériques, ce qui permet d'identifier les états avec leur moment orbital, mais pour le décompte, il est plus simple de se placer en coordonnées cartésiennes. L'hamiltonien

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}kr^2, \quad (10.24)$$

est la somme de trois hamiltoniens d'oscillateur à une dimension, qui ajoutent leurs énergies en

$$E = \hbar\omega(3/2 + n_x + n_y + n_z), \quad (10.25)$$

si bien que les états d'énergie $\leq E$ correspondent à des nombres quantiques n_i à la fois positifs ou nuls et vérifiant

$$n_x + n_y + n_z \leq \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{3}{2} \equiv A, \quad (10.26)$$

qui correspond à un tétraèdre de volume $A^3/6$, d'où

$$G(E) = \frac{1}{6} \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{3}{2} \right)^3 \simeq \frac{E^3}{6\hbar^3\omega^3}, \quad g(E) \simeq \frac{E^2}{2(\hbar\omega)^3}. \quad (10.27)$$

10.9 Remarque

On peut faire un traitement des particules libres à trois dimensions qui retarde au maximum le moment de choisir entre dynamique non-relativiste et dynamique ultra-relativiste appropriée pour des photons.

La condition de quantification indique que la quantité de mouvement doit être de la forme $\mathbf{p} = \{n_x, n_y, n_z\}h/(2L)$, et que le nombre d'états de quantité de mouvement $\mathbf{p} \leq p_0$ sera 1/8 de la sphère de rayon p_0 , soit pour $\{n_x, n_y, n_z\}$ 1/8 de la sphère de rayon $2Lp_0/h$, et donc pour la variable p

$$G(p) = \frac{4\pi L^3}{3h^3} p_0^3, \quad (10.28)$$

et donc si $p = \sqrt{2mE}$, on retrouve

$$G(E) = \frac{4\pi L^3}{3h^3} (2mE)^{3/2}, \quad (10.29)$$

tandis que pour des photons, $p = E/c$, on aura

$$G(E) = \frac{4\pi L^3}{3h^3} \frac{E^3}{c^3}, \quad g(E) = \frac{4\pi L^3}{h^3} \frac{E^2}{c^3}. \quad (10.30)$$

On trouve cette formule parfois avec un facteur 2 supplémentaire, parce que l'on inclut déjà les deux choix possibles pour la polarisation du photon.

11 Systèmes de fermions

11.1 Propriétés générales

On appelle parfois « gaz de Fermi », un peu abusivement, tout système régi par la statistique de Fermi–Dirac. Le nombre moyen de particules est ¹⁰

$$\bar{N} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{1}{1 + \exp[\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)]} . \quad (11.1)$$

Si on arrive à évaluer cette expression pour un température T et un volume V donnés, on obtient une relation implicite entre le le nombre de particules et le potentiel chimique.

De même, l'énergie moyenne du système est

$$\bar{E} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} . \quad (11.2)$$

et le potentiel de Landau sera donné par

$$\Omega_L = -kT \ln Z = -kT \sum_{\alpha} \ln Z_{\alpha} = -kT \sum_{\alpha} \ln \{1 + \exp[-\beta(\epsilon_{\alpha} - \mu)]\} , \quad (11.3)$$

d'où on tire l'entropie

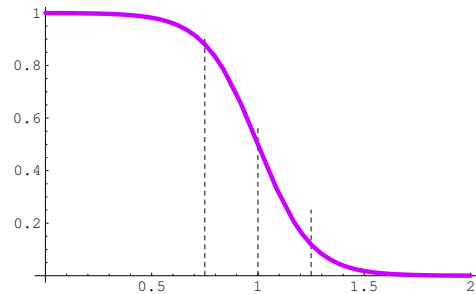
$$S = -k \sum_{\alpha} [\bar{n}_{\alpha} \ln \bar{n}_{\alpha} + (1 - \bar{n}_{\alpha}) \ln(1 - \bar{n}_{\alpha})] . \quad (11.4)$$

11.2 Courbe de Fermi

La fonction de Fermi est

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\epsilon - \mu)]} . \quad (11.5)$$

La figure représente la fonction f . Pour $\epsilon = \mu$, on a la mi-hauteur, $f = 1/2$, et la courbe est symétrique par rapport à ce point. La courbe est d'ailleurs une tangente hyperbolique décalée, car $f = [1 - \text{th } u]$ avec $u = \beta(\epsilon - \mu)/2$. La tangente coupe l'axe horizontal $f = 0$ en $\mu + 2kT$ et l'horizontale $f = 1$ en $\epsilon = \mu - 2kT$. Donc, le passage de $f = 1$ à $f = 0$ se fait *grosso modo* sur un intervalle $4kT$.



Courbe de Fermi pour $\mu = 1$ et $\beta = 8$. Les pointillés représentent les abscisses $\epsilon = \mu - 2kT$, μ et $\mu + 2kT$.

¹⁰Il y a un peu de flottement dans les manuels, et les présentes notes, pour incorporer ou non le facteur $(2s + 1)$ dans le décompte des états.

Dans la limite de température nulle, la courbe de Fermi tend vers une marche d'escalier ou fonction de Heaviside inversée, avec les niveaux d'énergie inférieurs à μ occupés, et ceux qui sont supérieurs inoccupés. C'est la situation familière d'un atome constitué d'électrons sur les couches basses, ou l'analogie pour un noyau composé de nucléons.

11.3 Limite de température nulle

Elle procure une grande simplification, parce que la fonction de Fermi se ramène à une marche d'escalier, avec un empilement parfait dans les niveaux les plus bas. On verra plus loin qu'à température non nulle, il y a un dépeuplement partiel des derniers niveaux remplis, avec un faible peuplement des premiers niveaux non remplis à $T = 0$.

Si s est le spin (demi-entier) de la particule, il y a $(2s + 1)\bar{n}(\epsilon)$ particules par niveau, avec

$$\bar{n}(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon < \mu, \\ 0 & \text{si } \epsilon > \mu. \end{cases} \quad (11.6)$$

soit

$$\frac{N}{2s + 1} = \int_0^\infty \bar{n}(\epsilon)g(\epsilon) = \int_0^\mu g(\epsilon)d\epsilon = G(\mu). \quad (11.7)$$

Pour des particules libres, on utilise la distribution (10.23) et on obtient

$$N = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (11.8)$$

où $\epsilon_F = \mu$ est le niveau occupé le plus élevé, appelé *niveau de Fermi*, et on l'associe au *moment de Fermi*, $p_F = \sqrt{2m\epsilon_F}$.

Comme $g(\epsilon) = A\sqrt{\epsilon}$ avec A assez compliqué ($A = 2\pi V/h^3(2m)^{3/2}$ fois $(2s + 1)$ selon que l'on inclut ou non ce facteur dans g), on peut remarquer que pour des particules libres $N = G(\mu) = 2\mu g(\mu)/3$, soit

$$g(\mu) = \frac{3N}{2\mu}, \quad (11.9)$$

ce qui s'avérera utile par la suite.

La relation (11.8) s'inverse en

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (6\pi^2 \varrho)^{2/3}, \quad (11.10)$$

où $\varrho = N/V$ est la densité de particules, soit encore

$$p_F = \hbar(6\pi^2 \varrho)^{1/3}. \quad (11.11)$$

La *surface de Fermi* délimite l'ensemble des valeurs possibles de \mathbf{p} . C'est donc une sphère de rayon p_F .

Noter que $\lambda \propto \varrho^{-1/3}$ est la distance moyenne entre deux particules et que la longueur d'onde de de Broglie associée au moment de Fermi est aussi $\lambda' = h/p_F \propto \varrho^{-1/3}$. Une séparation en $\varrho^{1/3}$ correspond à un empilement d'objets incompressibles.

On remarque que le *potentiel chimique* à $T = 0$ pour des fermions est $\mu = \epsilon_F$, et donc $\mu > 0$, ce qui ne sera pas toujours le cas dans d'autres situations. La quantité $T_F = \epsilon_F/k$ est appelée *température de Fermi*.

Le calcul de l'énergie moyenne par particule, pour un système de fermions libres, est

$$\bar{\epsilon} = \frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon} = \frac{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon}{\int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{1/2} d\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_F. \quad (11.12)$$

La thermodynamique à $T = 0$ se résume donc à d'une part

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F, \quad (11.13)$$

et d'autre part au très général

$$pV = \frac{2}{3} E, \quad (11.14)$$

pour une gaz de particules non relativistes sans interaction, ce qui conduit à

$$\boxed{p = \frac{2}{5} \rho \epsilon_F}, \quad (11.15)$$

où l'on remarque que la pression p est positive même à $T = 0$ parce qu'une seule particule (2 en tenant compte du spin) ont une énergie vraiment minimale.

11.4 Évolution du potentiel chimique

Nous étudions dans les deux prochaines sections comment évolue le système quand on passe de $T = 0$ à $T > 0$.

La courbe de Fermi est désormais adoucie. Si elle s'étendait de $\epsilon = -\infty$ à $\epsilon = +\infty$, la symétrie serait parfaite. Ce qu'on perdrait à gauche du point moyen $\{\epsilon = \mu, f = 1/2\}$ serait exactement compensé par ce qu'on gagnerait à droite, au moins pour une densité de niveau g constante.

En fait, même pour g constant, le fait que la courbe soit tronquée à $\epsilon = 0$ fait qu'on gagne un peu plus à droite. Pour compenser, et donc maintenir constante l'intégrale

$$\int_0^{\infty} \frac{g(\epsilon)}{1 + \exp[\beta(\epsilon - \mu)]} d\epsilon, \quad (11.16)$$

il faut décaler la courbe sur la gauche, très légèrement. Donc

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} \lesssim 0. \quad (11.17)$$

Si la densité n'est pas constante, comme dans le cas de fermions libres pour lequel $g(\epsilon) \propto \sqrt{E}$, s'ajoute un effet supplémentaire, plus significatif. Même en prenant $f(\epsilon)$ comme parfaitement symétrique, ce qui est presque vrai à basse température, on dépeuple à gauche en

faveur d'une région à droite plus dense en états. De nouveau, il faut décaler la courbe vers la gauche pour compenser, ce qui conforte (11. 17).

On peut montrer qu'avec une densité de particules libres, $g \propto \epsilon^{1/2}$, le potentiel chimique varie comme

$$\mu = \epsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2 T^2}{12 T_F^2} \right), \quad (11. 18)$$

et que simultanément, l'énergie varie comme

$$E = E_0 \left(1 + \frac{5\pi^2 T^2}{12 T_F^2} \right), \quad (11. 19)$$

11.5 Capacité calorifique d'un gaz de fermions libres

Il est remarquable dans l'expression précédente que E croît en T^2 et non en T . Autrement dit, la capacité calorifique, au lieu d'être constante, augmente linéairement avec T . Plus précisément

$$C_v = \frac{dE}{dT} = E_0 \frac{5\pi^2 T}{6T_F^2} = \frac{\pi^2 Nk}{2} \frac{T}{T_F}. \quad (11. 20)$$

11.6 Détails du calcul

Le problème est d'évaluer comment évolue une intégrale

$$I = \int_0^\infty h(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (11. 21)$$

quand la fonction de Fermi f passe de la marche d'escalier à la forme adoucie, et que simultanément, le potentiel chimique est modifié de μ_0 à $\mu_0 + d\mu$. Nous nous limiterons à des fonctions du type $h = \epsilon^n$, avec, pour des fermions libres, $n = 1/2$ pour le nombre de particules et $n = 3/2$ pour l'énergie, et nous noterons l'intégrale $I(n)$

À température nulle,

$$I_0(n) = \frac{\mu_0^{n+1}}{n+1}, \quad (11. 22)$$

Donc le changement de potentiel chimique donne une première variation $\delta I(n) = \mu_0^n d\mu$. S'y ajoute la variation à μ fixé

$$\delta' I(n) = \int_0^\infty \epsilon^n [f(\epsilon) - f_0(\epsilon)] d\epsilon, \quad (11. 23)$$

entre la fonction de Fermi f avec μ et la marche d'escalier avec le même μ . La différence entre f et f_0 est localisée autour de μ . On peut donc remplacer ϵ^n par

$$\epsilon^n = \mu^n + n\mu^{n-1}(\epsilon - \mu) + \dots \quad (11. 24)$$

Le premier terme, pair en $(\epsilon - \mu)$ ne donnera rien dans sa convolution avec la fonction impaire $f - f_0$ ¹¹. Reste le terme impair. Comme l'intégrale est symétrique, on double la contribution de μ à $+\infty$, soit

$$\begin{aligned} \delta' I(n) &= 2n\mu^{n-1} \int_{\mu}^{\infty} \frac{\epsilon - \mu}{1 + \exp[\beta(\epsilon - \mu)]} d\epsilon \\ &= \frac{2n\mu^{n-1}}{\beta^2} \int_0^{\infty} \frac{x}{1 + \exp x} dx = k^2 T^2 n \mu^{n-1} \frac{\pi^2}{6}. \end{aligned} \quad (11.25)$$

car l'intégrale vaut $\pi^2/12$ (voir TD).

On combine les deux variations, en faisant l'approximation $\mu = \mu_0$ dans le coefficient, car l'effet est du second ordre, pour obtenir

$$I(n) - I_0(n) = \mu_0^n d\mu + k^2 T^2 n \mu_0^{n-1} \frac{\pi^2}{6}. \quad (11.26)$$

Pour $n = 1/2$, on veut que $I - I_0 = 0$, pour assurer la conservation du nombre de particules, ce qui donne

$$\frac{d\mu}{\mu_0} = -\frac{\pi^2 T^2}{12 T_F^2}, \quad (11.27)$$

d'où (11.18).

Pour $n = 3/2$, on obtient

$$\begin{aligned} I - I_0 &= \mu_0^{3/2} d\mu + 3k^2 T^2 \mu_0^{1/2} \frac{\pi^2}{12}, \\ &= \mu_0^{5/2} \left[-\frac{\pi^2 T^2}{12 T_F^2} + \frac{3\pi^2 T^2}{12 T_F^2} \right] = \mu_0^{5/2} \frac{2\pi^2 T^2}{12 T_F^2}, \end{aligned} \quad (11.28)$$

d'où

$$\frac{I - I_0}{I_0} = \frac{5\pi^2 T^2}{12 T_F^2}, \quad (11.29)$$

d'où (11.19).

11.7 Magnétisme de Pauli

Voir par exemple, le livre de S. Vauclair. Considérons des fermions de spin 1/2, dotés d'une moment magnétique, et soumis à une champ magnétique uniforme, qui définit, bien-sûr, l'axe de quantification. L'énergie magnétique (on ne compte ici que l'énergie *supplémentaire* dûe au champ magnétique),

$$E = -MB(N_+ - N_-), \quad (11.30)$$

¹¹Comme tout se passe au voisinage de μ , on ne tient pas compte du fait que l'intervalle d'intégration n'est pas exactement symétrique.

où M est le moment magnétique, qui vaudrait par exemple

$$M = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2, \quad (11.31)$$

pour un électron. La statistique de Fermi donne

$$N_{\pm} = \sum_0^{\infty} \frac{g_{\pm}(\epsilon)d\epsilon}{1 + \exp[\beta(\epsilon - \mu)]}, \quad (11.32)$$

Si $B = 0$, les niveaux sont dégénérés, et on obtient $g_+ = g_- = g(\epsilon)$. Avec un champ non nul, les niveaux d'énergie sont décalés, ceux des moments magnétiques parallèles à B sont décalés vers le bas de MB , les autres vers le haut, de la même quantité. Donc¹²

$$g_{\pm}(\epsilon) = g(\epsilon \pm MB), \quad (11.33)$$

On peut donc calculer N_{\pm} , en se plaçant pour simplifier à température nulle. On obtient

$$\begin{aligned} N_+ &= \int_{-MB}^{\mu_0} g(\epsilon + MB)d\epsilon = \int_0^{\mu_0+MB} g(\epsilon')d\epsilon', \\ N_- &= \int_{+MB}^{\mu_0} g(\epsilon - MB)d\epsilon = \int_0^{\mu_0-MB} g(\epsilon')d\epsilon', \end{aligned} \quad (11.34)$$

si bien que

$$N_+ - N_- = \int_{\mu_0-MB}^{\mu_0+MB} g(\epsilon')d\epsilon' \simeq 2MBg(\mu_0). \quad (11.35)$$

En utilisant la relation (11.9), avec $N \rightarrow N/2$ car g ici représente la densité pour un spin donné, soit $g = 3N/(4\mu_0)$, on obtient

$$E = -3 \frac{NM^2B^2}{2\mu_0} = -3M^2B^2 \frac{N}{kT_F}. \quad (11.36)$$

On peut comparer ces fermions à température *nulle* à la limite de *haute* température (6.25) pour des particules non quantiques, pour lesquelles on avait obtenu

$$E = - \frac{NM^2B^2}{kT}, \quad (11.37)$$

et retrouver les mêmes facteurs, mais $T \rightarrow T_F$.

On voit surtout que le comportement est assez différent. Sans contrainte d'antisymétrisation, les moments magnétiques s'alignent avec le champ à $T = 0$. Mais les fermions saturent l'occupation des niveaux. On ne peut donc basculer un spin antiparallèle en spin parallèle. On joue simplement sur la différence d'énergie entre les moments magnétiques \uparrow et les \downarrow .

¹²Attention, se souvenir que si la courbe $f(x)$ est décalée de a vers la *droite*, son équation devient $y = f(x - a)$.

12 Systèmes de bosons

12.1 Introduction

Dans cet ultime chapitre, nous présentons quelques propriétés générales des systèmes de bosons, et discutons, titre d'exemple d'application, de la condensation de Bose–Einstein.

12.2 Distribution de Bose–Einstein

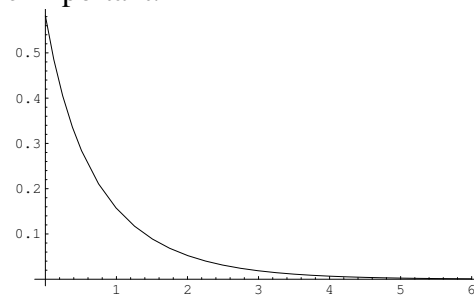
La version continue de (9.14) est

$$\bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1}, \quad (12.1)$$

avec la restriction $\mu < 0$ qui, on le verra joue un rôle important.

Cette limite $\mu = 0$ doit être précise. Si on revient à l'établissement de (9.14) au chapitre 9, elle se réfère au niveau fondamental, que l'on peut supposer être $\epsilon_0 = 0$.

L'allure est représentée ci contre, pour $\beta = 1$ et $\mu = -1$. On a une décroissance forte, qui privilégie l'occupation des niveaux les plus bas.



12.3 Condensation de Bose–Einstein

Il s'agit d'un phénomène prédit en 1924 par ces deux physiciens et contesté ou pas pris au sérieux par la plupart de leurs collègues. À partir de 1995, la condensation de Bose–Einstein a été mise en évidence par plusieurs groupes expérimentaux, et le phénomène est l'objet d'études très poussées.

Si on se réfère (10.21), le niveau fondamental est

$$\epsilon_1 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (12.2)$$

C'est une énergie très petite et nous prendrons $\epsilon_1 = 0$ désormais en décalant tout le spectre. En utilisant la densité (10.27), on obtient un nombre total de particules

$$\begin{aligned} N &= \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1} d\epsilon \\ &= \frac{(2m)^{3/2} V}{4\pi^2 \hbar^3} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{\exp(x - \beta\mu) - 1} dx. \end{aligned} \quad (12.3)$$

Supposons que l'on cherche obtenir une densité N/V donnée, et que l'on veuille maintenir cette densité en abaissant la température. Comme $T \searrow$, il faut que l'intégrale croisse, donc que $\beta\mu \nearrow$, soit $\beta|\mu| \searrow$ car $\mu < 0$. Comme $\beta \nearrow$, il faut que $|\mu| \searrow$. Mais on est limité $\mu = 0$.

On peut calculer la température, dite température de Bose, pour laquelle l'équation (12.3) est satisfaite $\mu = 0$. Elle vérifie

$$N = \frac{(2m)^{3/2}V}{4\pi^2\hbar^3}(kT_B)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{\exp(x) - 1} dx . \quad (12.4)$$

avec une intégrale qui vaut (voir TD)

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{\exp(x) - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2) = 2.612 \frac{\sqrt{\pi}}{2} , \quad (12.5)$$

ce qui donne

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{\zeta(3/2)m^{3/2}(kT_B)^{3/2}}{2^{3/2}\pi^{3/2}\hbar^3} , \quad (12.6)$$

ou encore

$$kT_B = \frac{2\pi\hbar^2\rho^{2/3}}{m\zeta(3/2)^{2/3}} . \quad (12.7)$$

Si on abaisse la température en dessous de T_B , on ne peut plus augmenter μ , qui deviendrait positif. La parade, c'est que μ reste en bute $\mu = 0$ et que le N obtenu par l'expression (12.3) devient inférieur au nombre de particules. Mais si N_0 est le nombre vrai de particules, on est passé le déficit $N_0 - N$?

La réponse, c'est qu'il n'y a plus un nombre *microscopique* de particules¹³ dans le niveau ϵ_1 , mais un nombre *macroscopique*, $N_0 - N$. Quand $T \rightarrow 0$, $N \rightarrow 0$ et toutes les particules peuplent l'état fondamental.

La condensation de Bose–Einstein est liée au phénomène de superfluidité, observé par exemple pour l'hélium (⁴He). Mais l'étude détaillée de la superfluidité requiert de tenir compte de l'interaction entre les atomes d'hélium. Elle explique aussi la supraconductivité, la propriété de certains matériaux de laisser passer le courant sans résistance basse température. Cela peut sembler paradoxal, car ce sont les électrons, c'est-à-dire des fermions, qui transportent le courant. L'explication est que les électrons se regroupent deux deux, avec leurs spins tête-bêche, de manière à former ce que l'on appelle des paires de Cooper. Ces paires se comportent comme des bosons et subissent le phénomène de condensation. Il s'agit là des supraconducteurs « habituels », qui exhibent cette propriété très basse température. La supraconductivité plus haute température de certains composés chimiques, découverte beaucoup plus récemment, est moins bien comprise.

12.4 Rayonnement du corps noir

C'est un problème de grande importance pratique. Il s'agit de comprendre comment les corps chauffés rayonnent pour dissiper leur énergie.

C'est aussi un phénomène qui a joué un rôle important dans la construction des théories quantiques. Il y avait un désaccord entre les observations sur l'énergie rayonnée en fonction de la température et la distribution spectrale de ce rayonnement, d'une part, et les calculs basés sur

¹³On remarque d'ailleurs que dans cette intégrale, la contribution du premier niveau, $\epsilon_1 = 0$, est neutralisée par le facteur $\epsilon^{1/2}$.

un quilibre entre le corps et le rayonnement l'intérieur de la cavit. Avec une description purement classique du champ lectromagnétique, une composante de frquence ν peut fournir ou prlever de l'nergie continment. Planck suggra que l'nergie ne soit change que par quanta $h\nu$, et en ajustant la constante h , put trouver un accord avec les donnes. Cette explication parut d'abord assez empirique, mais Einstein trouva que la mme quantification expliquait les mystres de l'effet photolectrique. La quantification du rayonnement est maintenant bien tablie. Une autre formulation, c'est que la lumire est la fois une onde, rgie par les quations de Maxwell, et une particule, le photon. Selon les circonstances, selon la gamme d'nergie, c'est l'aspect ondulatoire ou l'aspect corpusculaire qui domine.

Le *corps noir*, c'est une cavit ferme. Au sein de cette cavit des photons sont rgulirement mis ou absorbs, et un quilibre thermodynamique s'tablit entre la cavit et le rayonnement. En pratique, un petit trou dans la cavit permet de mesurer le rayonnement intrieur. On s'intresse l'nergie par unit de volume du champ lectromagnétique, et sa distribution spectrale. Les corps froids rayonnent principalement dans l'infra-rouge, mais un glissement vers le visible puis l'ultra-violet est observ quand la temprature augmente.

Le problme peut tre pris au commencement, dans le formalisme canonique appropri pour un systme en contact avec un rservoir infini qui impose une temprature. Soient $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ les nergies possibles pour les photons dans la cavit cubique de ct L et de volume L^3 . La probabilit de trouver n_1 photons d'nergie ϵ_1 , etc., est

$$p(n_1, n_2, \dots) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)], \quad (12.8)$$

avec une normalisation (fonction de partition)

$$Z = \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} \exp[-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)] = \frac{1}{1 - \exp(-\beta\epsilon_1)} \cdots \frac{1}{1 - \exp(-\beta\epsilon_i)} \cdots \quad (12.9)$$

car, comme il n'y a pas de contrainte sur le nombre total de photons, les facteurs sont indpendants. Le nombre moyen, \bar{n}_i de photons dans l'tat i s'obtient comme $\sum n_i p(n_1, n_2, \dots)$. L'occupation n_i apparat en drivant Z par rapport ϵ_i , avec simplification des autres facteurs, soit

$$\bar{n}_i = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_i} = \frac{1}{\beta(1 - \exp(-\beta\epsilon_i))} \frac{\partial[1 - \exp(-\beta\epsilon_i)]}{\partial \epsilon_i} = \frac{\exp(-\beta\epsilon_i)}{1 - \exp(-\beta\epsilon_i)}, \quad (12.10)$$

ou encore

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_i) - 1}, \quad (12.11)$$

qui correspond une distribution de Bose–Einstein avec un potentiel chimique nul, ce qui n'est pas surprenant car les photons sont des bosons.

Si la cavit est assez grande, les niveaux d'nergie sont trs resserrés et la limite continue est justifie. Les deux tats de polarisation possibles de chaque photon ont la mme nergie et peuvent tre regroupés, ce qui donne un facteur 2 dans la densit. En utilisant (10.30), on obtient le nombre de photons dans la bote avec une nergie entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$

$$\frac{8\pi L^3}{h^3} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{\exp(\beta\epsilon) - 1}, \quad (12.12)$$

soit une densité d'énergie par unité de volume

$$f(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi}{h^3c^3} \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{\exp(\beta\epsilon) - 1}. \quad (12.13)$$

L'énergie totale, en fonction de la température, et toujours par unité de volume, est

$$w(T) = \int_0^\infty f(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi^5}{15c^3h^3} k^4 T^4, \quad (12.14)$$

ce qui constitue la loi de Stephan–Boltzmann. Le résultat suivant a été utilisé (voir TD) :

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (12.15)$$

12.5 Autre approche

Une référence est le livre *Quantique, Rudiments*, de J.-M. Lvy-Leblond et F. Balibar. Soit $f^{(i)}$ un opérateur qui fait passer la i^{e} particule de l'état $|0\rangle$ à l'état $|1\rangle$, et $F = f^{(1)} + f^{(2)}$. Sur un système de deux particules dans l'état fondamental, soit $\varphi_i = |0\rangle|0\rangle$, l'action de F produira $\varphi_f = \eta[|1\rangle|0\rangle + |0\rangle|1\rangle]$, ce qui se lira selon les cas ainsi :

- pour deux particules différentes, mais ragissant sensiblement de la même façon cet opérateur (qui décrit une sollicitation extérieure), on aura une probabilité η^2 d'exciter la première particule, et une probabilité égale d'exciter la seconde, soit $2\eta^2$ d'exciter le système,
- pour deux bosons, $\varphi_f = \eta\sqrt{2}[(|1\rangle|0\rangle + |0\rangle|1\rangle)/\sqrt{2}]$, où le crochet est l'état excité proprement symétrisé. On lit une probabilité de transition toujours égale $2\eta^2$.

Reprenons le calcul pour passer de deux excitations. De $F|1\rangle|0\rangle = \eta|1\rangle|1\rangle + \dots$, on voit que la probabilité de tirer une deuxième excitation à partir d'une seule est η^2 . Donc

- Pour deux particules différentes, en partant d'un mélange statistique avec 50% d'excitation de la première, 50% de la seconde, on a une probabilité η^2 d'obtenir une double excitation,
- Pour deux bosons, en partant de l'excitation $(|1\rangle|0\rangle + |0\rangle|1\rangle)/\sqrt{2}$, on obtient l'état $\eta\sqrt{2}|1\rangle|1\rangle + \dots$, donc une probabilité *deux fois plus grande*, $2\eta^2$, d'obtenir une double excitation

La généralisation est que pour un système de plusieurs bosons, la probabilité de passer d'un état où n particules sont excitées à un état où $n + 1$ le sont, est de la forme

$$(n + 1)\eta^2, \quad (12.16)$$

où η^2 est la probabilité pour une particule isolée. Il y a donc un renforcement. On parle parfois (voir le livre cité) de la *généralité* des bosons.

Admettons –il faut sortir du cadre de la mécanique quantique– que cela reste vrai pour des photons, l'état $|0\rangle$ tant la forme disparue et $|1\rangle$ la forme réelle du photon d'énergie $h\nu = \hbar\nu$. Reprenons le corps noir. Chaque instant des photons sont mis par les atomes excités, en nombre

\mathcal{N}_e et absorbs par les atomes l'état fondamental, en nombre \mathcal{N}_f . L'équilibre de cette population de photons est atteint si les émissions sont compensées par les absorptions.

Les photons mis par unit de temps sont au nombre de

$$(n + 1)\mathcal{N}_e p, \quad (12.17)$$

où p est la probabilité d'émission d'un atome excité isol, qui est aussi par symétrie de renversement du temps, la probabilité qu'un atome l'état fondamental absorbe un photon et devienne excité. Donc le nombre de photons absorbs sera

$$n\mathcal{N}_f p. \quad (12.18)$$

L'égalité de ces deux taux donne

$$n = \frac{1}{\mathcal{N}_f/\mathcal{N}_e - 1}, \quad (12.19)$$

avec d'après la statistique de Boltzmann

$$\mathcal{N}_e/\mathcal{N}_f = \exp(-\beta\epsilon), \quad (12.20)$$

où $\epsilon = h\omega$ est l'énergie d'excitation. On retrouve la distribution (12.11).