

Diplôme d'ingénieur - 2ème année

Benjamin Vest, d'après le cours de Jean-Jacques Greffet

6 octobre 2024

Institut d'Optique *Graduate School*

"Ludwig Boltzman, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics. Perhaps it will be wise to approach the subject cautiously."

– David L. Goodstein in "States of Matter"

Table des matières

Table des matières	v
LA THERMODYNAMIQUE RETROUVÉE	1
0 De la thermodynamique à la physique statistique	3
0.1 La thermodynamique de Carnot et Clausius et ses deux premiers principes	3
Le premier principe et l'équivalence chaleur-travail	3
Second principe - irréversibilité et réversibilité à la lumière du cycle de Carnot	4
Second principe - vers une formulation mathématique quantitative	7
Les difficultés du second principe	8
0.2 Théorie atomique et théorie cinétique des gaz : les premières briques d'une interprétation microscopique de la thermodynamique	9
Une interprétation microscopique de la pression et de la température	9
La distribution des vitesses de Maxwell	10
Le théorème d'équipartition et les capacités calorifiques	11
Le démon de Maxwell, et les violations du second principe	14
1 Principe fondamental de la physique statistique	19
1.1 Que cherche à nous dire la physique statistique ?	19
Éléments de motivation derrière l'approche statistique	20
1.2 Description d'un système en physique statistique	21
Quelques concepts clés	21
Interprétation microscopique et modélisation mathématique des systèmes à l'équilibre	25
Ensembles statistiques	29
Remarques sur la validité de l'hypothèse ergodique	30
1.3 Principe fondamental de la physique statistique	31
Interprétation statistique du second principe de la thermodynamique	31
Premier-énoncé du principe fondamental - Entropie de Boltzmann	34
Généralisation de l'entropie de Boltzmann : l'entropie statistique (ou entropie de Gibbs)	35
Reformulation du principe fondamental (dans sa forme plus courante actuellement)	36
Compatibilité des deux énoncés - multiplicateurs de Lagrange	37
Entropie et théorie de l'information	38

1.4	Résoudre un problème de physique statistique en pratique	39
1.5	Qu'est-ce qu'un gaz en physique ?	41
	Notion de particules.	41
	Volume	41
	Particules <i>en mouvement</i>	41
	Interactions et mouvement libre ou quasi-libre.	42
2	Ensemble canonique	45
2.1	Système en contact avec un thermostat. Ensemble canonique	45
	Loi de probabilité canonique	46
	Valeur moyenne	47
	Fluctuations statistiques	47
	Entropie et identification avec la thermodynamique classique	48
2.2	Application à l'étude du modèle du gaz parfait monoatomique	49
	Explicitation du modèle et du cadre du problème	49
	Approche quantique du calcul : nombres quantiques et valeurs propres de l'hamiltonien	50
	Approche de la mécanique classique : variables continues et espace des phases	53
	Approximation classique	57
	Calcul explicite de la fonction de partition	58
	Calcul des grandeurs thermodynamiques - capacité calorifique	59
3	Ensemble grand canonique. Limite thermodynamique	63
3.1	Système échangeant de l'énergie et des particules avec un réservoir. En- semble grand canonique.	63
	Loi de probabilité	63
	Valeurs moyennes	64
	Fluctuations	65
	Identification de α au potentiel chimique - calcul de l'entropie	65
3.2	Généralisation à des échanges d'énergie et d'une grandeur X	66
	Loi de probabilité	66
	Entropie et identification de α_X	67
	Valeurs moyennes et fluctuations	67
	Susceptibilité - la réponse d'un système linéaire	67
3.3	Limite thermodynamique. Équivalence entre ensembles représentatifs	68
	Contraintes des différents ensembles et fluctuations relatives	68
	Calcul des fluctuations relatives à l'équilibre	69
	Limite thermodynamique	70
	Température et potentiel chimique d'un système isolé	71
	STATISTIQUES ET GAZ QUANTIQUES	75
4	Statistiques quantiques.	77
4.1	Le paradoxe de Gibbs	77
4.2	Statistiques quantiques	79
	Particules identiques, (in)discernables	79
	Principe de Pauli. Bosons et fermions.	81
	Influence de l'indiscernabilité dans la description d'un micro-état r d'un système de N particules	82

	Méthode de dénombrement et énumération des états avec des particules indiscernables	84
	Fonction de partition	85
	Achèvement du calcul par passage équivalent à l'ensemble grand-canonique (dans la limite thermodynamique).	86
	Nombre moyen d'occupation. Statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein	87
4.3	Limite classique des statistiques quantiques. Statistique de Maxwell- Boltzmann.	91
	Convergence vers la statistique de Maxwell-Boltzmann	91
	Conséquences de la limite classique sur la fonction de partition	92
	Domaine de validité et autres formulations	93
5	Gaz de fermions : électrons dans un métal ou dans un semi-conducteur.	97
5.1	Rappel : quelques calculs sur les gaz	97
5.2	Fermions indépendants à température nulle. Énergie de Fermi.	98
	Distribution de Fermi-Dirac	98
	Énergie de Fermi	99
	Énergie moyenne d'un gaz de fermions	101
	Pression d'un gaz de fermions	102
5.3	Électron dans un cristal. Conductivité des matériaux	103
	Mise en place de l'hamiltonien du problème	103
	Bandes d'énergie et vecteurs de Bloch	103
	Cas d'une chaîne finie de N atomes	103
	Remplissage des bandes	103
	Conductivité : exemples	103
	Densité d'électrons de conduction ou de trous de valence d'un semi- conducteur	103
6	La lumière en physique statistique : du corps noir aux photons comme gaz de bosons	105
6.1	Rayonnement du corps noir : approche classique.	105
	Position du problème	105
	États du système	105
	Énergie d'un micro-état r . Énergie d'un mode.	106
	Dénombrement des modes	109
	Densité spectrale dans l'approximation classique : régime de Rayleigh-Jeans	110
6.2	Rayonnement du corps noir : approche quantique	111
	Énergie quantifiée d'un oscillateur harmonique	111
	Fonction de partition d'un mode quantifié	112
	Énergie moyenne d'un mode quantifié	112
	Densité spectrale du rayonnement quantifié	113
	Comportement de la densité spectrale $u(\omega)$	113
6.3	Le corps noir comme un gaz de bosons	114
	Reformulation du problème	114
	Potentiel chimique d'un gaz de bosons	115
	Les photons comme un gaz de bosons de potentiel chimique nul	116
	Autre calcul instructif : fluctuations du nombre de photons dans chaque mode \mathbf{k}	118
6.4	Photométrie du rayonnement du corps noir	119
	Luminance d'équilibre - luminance du corps noir	119
	Équilibre radiatif. Loi de Kirchhoff.	120

Loi de Stefan-Boltzmann	121
6.5 Thermodynamique d'un gaz de photons	121
Pression de radiation	121
Entropie	123
Bibliographie	125

LA THERMODYNAMIQUE RETROUVÉE

De la thermodynamique à la physique statistique

0

Ce chapitre « zéro » introductif a pour ambition de retracer brièvement l'histoire des idées qui ont précédé l'élaboration de la physique statistique et de ses principes fondateurs par Ludwig Boltzmann.

Reparcourir cette histoire, c'est faire face à une des très surprenantes convergences entre domaines que d'apparence, tout sépare, et qui révolutionnent l'histoire de la physique.

D'une part, la **thermodynamique**, science élaborée pour améliorer l'efficacité des machines thermiques, et qui grâce aux apports de Carnot et Clausius, se retrouve formulée sur la base de principes qui semblent inviolables et pourtant à la formulation fuyante et intangible.

D'autre part, la **théorie cinétique des gaz**, un échafaudage qui repose sur l'application des lois de la mécanique newtonienne à une hypothèse, celle de **l'existence des atomes**, pour expliquer sur la base d'un modèle microscopique, les grandeurs usuelles des gaz : d'où vient la pression ? Qu'est-ce que la température ? La vérification expérimentale directe de l'hypothèse atomique est techniquement inconcevable à l'époque que la question de l'existence des atomes relève pour certains d'un pari. Elle se transformera très lentement en certitude au long des vérifications expérimentales toujours plus nombreuses et convaincantes des prédictions de la théorie cinétique des gaz.

L'histoire de la physique statistique, c'est celle de la lente construction des passerelles qui permettront de réconcilier ces deux mondes, le macroscopique et le microscopique, dans une vision commune et compatible.

La conclusion de ce chapitre consistera en un résumé des résultats considérés comme établis et des questions encore en suspens au moment où Ludwig Boltzmann échafaude plus concrètement la formulation mathématique de la physique statistique.

0.1 La thermodynamique de Carnot et Clausius et ses deux premiers principes

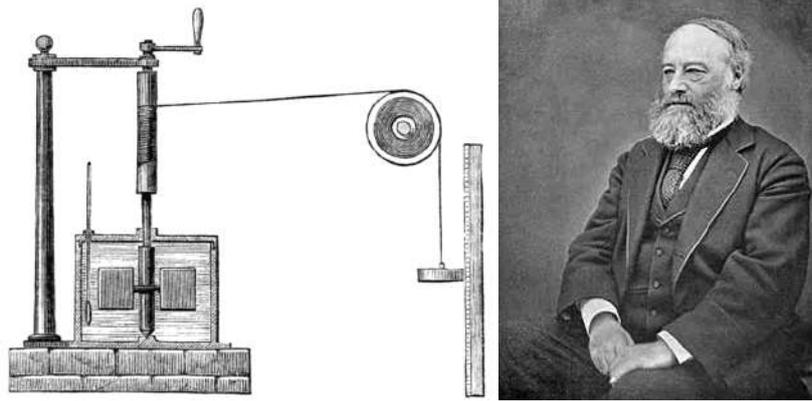
Le premier principe et l'équivalence chaleur-travail

La **thermodynamique** est la science historiquement associée au développement des **machines thermiques** et des **moteurs**. Les premières idées fondamentales derrière cette science sont purement empiriques, mais essentielles.

Une première observation : Des corps de température différentes sont susceptibles d'échanger une grandeur : de la **chaleur**. Le premier intérêt historique des travaux de la thermodynamique est d'avoir montré qu'un transfert de chaleur d'un corps chaud vers un corps froid peut être exploité

0.1 La thermodynamique de Carnot et Clausius et ses deux premiers principes	3
0.2 Théorie atomique et théorie cinétique des gaz : les premières briques d'une interprétation microscopique de la thermodynamique	9

FIGURE 1 – James Joule et l'équivalence chaleur-travail.(a) L'expérience de conversion chaleur-travail de James Joule. Le travail d'une force de poids est mesuré via le déplacement vertical d'une masse accrochée à une poulie. Ce déplacement entraîne la rotation d'une roue dans un récipient d'eau. La friction de la roue dans l'eau et le retour à l'équilibre du fluide se traduisent par une augmentation de la température du fluide, permettant d'établir l'équivalence. (b) Portrait de James Prescott Joule, tiré de l'ouvrage de Arthur Shuster et Arthur E. Shipley : *Britain's Heritage of Science*. London, 1917/



pour générer une autre grandeur : le **travail**, susceptible d'induire des déplacements. La vision initiale du fondateur de la thermodynamique, Sadi Carnot (1796-1832), était celle d'un fluide calorique, qui, à la manière d'une cascade chutant d'un point élevé vers un point bas, produisait un travail.

Une expérience de James Prescott Joule (1818-1889) basée sur le frottement établit l'équivalence entre le travail mécanique et la chaleur : ils se traduisent tous les deux par un **échange d'énergie**.

Ceci indique que dans une transformation, il est possible de générer un travail mécanique parce qu'un échange de chaleur est *converti* en échange d'énergie sous la forme d'un travail. Ce point affine la vision de la cascade de Carnot, dans laquelle, tout le fluide calorique passait intégralement d'une source à l'autre et le travail était créé sans échange équivalent, en quelque sorte de nulle part.

L'équivalence travail-chaleur est une formulation du **premier principe de la thermodynamique**, que l'on connaît sous la forme :

$$\Delta U = \delta W + \delta Q$$

La chaleur et le travail ne sont pas eux-mêmes des formes d'énergie, mais des "modes" distincts de communication de l'énergie.

Ce premier principe suggère donc que travail et chaleur partagent une description - peut-être microscopique - commune qui expliquerait leur équivalence, bien que ces deux grandeurs se traduisent par des effets observables différents à l'échelle macroscopique.

Second principe - irréversibilité et réversibilité à la lumière du cycle de Carnot

La chaleur passe *spontanément* des corps chauds vers les corps froids et tend à équilibrer leur température. Ce transfert peut être exploité pour fournir du travail. A l'inverse, le transfert de chaleur ne se fait jamais spontanément dans l'autre sens, tendant à augmenter la différence de température. L'apport de travail est *nécessaire* pour cela.

C'est de cette observation simple que Carnot élabore plusieurs idées qui seront à la base du concept pour la première fois la notion d'**irréversibilité**

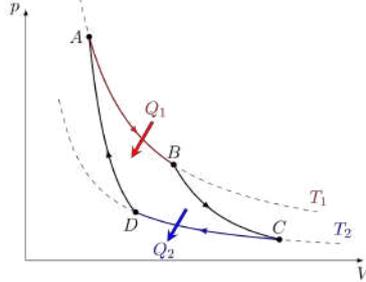


FIGURE 2 – Carnot et la réversibilité des cycles thermodynamiques. (a) Louis-Léopold Boilly, Sadi Carnot en uniforme de polytechnicien (1813). (b) Schéma de la machine de Carnot, figurant dans son mémoire *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. (c) Le gaz contenu dans la machine subit un cycle de 4 transformations, deux isothermes et deux adiabatiques. Les isothermes sont isoénergétiques, $\Delta U = C_v \Delta T = 0$, ce qui assure une conversion optimale de chaleur en travail, $W = -Q$. Les adiabatiques permettent de boucler le cycle sans flux de chaleur externe. Carnot remarque que ce cycle est réversible et démontre que l'efficacité de ce cycle ne dépend que des températures des sources et est optimale : elle forme une borne max atteignable par tout cycle à deux sources.

des processus. « *Il n'y a pas de travail sans chute de chaleur.* », tel que le signale Carnot : c'est une formulation encore imprécise du **second principe de la thermodynamique**, qui sera progressivement affiné.

L'un des enjeux des réflexions de Carnot est de fabriquer le meilleur moteur possible : c'est à dire un cycle moteur capable de fournir un travail le plus élevé possible pour une énergie fournie donnée. Il a donc l'intuition que cette efficacité est liée à la capacité du cycle d'utiliser tout le transfert de chaleur sans "pertes", de manière optimale.

Les situations où ce transfert n'est pas optimal sont nombreuses et faciles à observer. Ainsi, si le transfert de chaleur se produit spontanément du chaud vers le froid... il est tout à fait possible et même courant de n'en rien tirer très peu, voire aucun travail du tout. Ainsi, un simple transfert de chaleur entre corps chaud et corps froid par conduction non seulement se produit spontanément sans générer aucun travail !

Autre exemple : une force de contact, comme une poussée appliquée grâce au travail fourni par une machine, mais avec une certaine friction : une partie du travail est alors dégradée en chaleur. Au bilan de la machine, le transfert de chaleur initialement exploité pour fournir le travail est transformé pour partie en ce travail utile mais aussi en chaleur, et la conversion n'est *pas* optimale.

En d'autres termes, les flux de chaleur qui contribuent uniquement au réchauffage d'un corps sont inutiles du point de vue de la génération d'un travail. Hélas, ils sont inévitables dès lors que des corps de température différentes sont susceptibles d'échanger de la chaleur.

Carnot a donc l'intuition qu'une transformation sans flux de chaleur inutile doit être menée à **température constante**, ou plus précisément entre corps de températures infinitésimalement différentes, de telle sorte que de la chaleur puisse être échangée sans que jamais elle ne se traduise par une évolution macroscopique de la température.

Ces idées l'amènent à décrire un moteur théorique, idéal, qu'on appelle encore le **cycle de Carnot**. Succession de transformations **isothermes** et **adiabatiques**, ce cycle maximise l'efficacité en obtenant un travail par un transfert global de chaleur de la source chaude vers la source froide par des procédés n'induisant **aucun flux de chaleur inutile**. Il

démontre que pour ce cycle, l'efficacité est maximale ne dépend que des températures des deux sources et donc pas de la nature du fluide utilisé. C'est le **théorème de Carnot**.

Carnot met le doigt sur une condition essentielle au reste de toute notre discussion : son moteur idéal est **réversible** : c'est à dire que l'évolution de son cycle est une **succession d'états d'équilibres** du fluide utilisé, qui peuvent être parcourus successivement, sans restrictions apparentes selon le sens d'actionnement usuel du moteur (le moteur fournit alors du travail en échange du transfert de chaleur de la source chaude vers la source froide)...ou en sens inverse (le moteur transfère de l'énergie est transférée de la source froide vers la source chaude en prélevant du travail).

Résumons la situation telle qu'elle est visualisée par Carnot ;

- On peut imaginer un système évoluer tout en restant à chaque instant à **l'équilibre** avec son environnement. L'évolution devient alors **réversible**, c'est à dire pouvant s'effectuer librement, aussi facilement et spontanément dans les deux sens (un fluide à la même température qu'une source chaude reçoit et fournit en moyenne librement de la chaleur à cette source : les flux nets sont nuls ou en tout cas infinitésimaux à tout instant)...A l'échelle d'un cycle moteur, ces transformations permettent de convertir aussi efficacement de la chaleur en travail que l'inverse et de manière optimale : *une transformation réversible est donc quelque part, une transformation qui maximise quelque chose. Et ce quelque chose ne dépend pas exactement de la nature du fluide utilisé.*
- Réciproquement, certaines transformations se déroulent par des processus de mise **hors d'équilibre** de l'état du fluide, que cela soit souhaité ou subi (pertes). Le fluide devient alors le siège de **flux** nets permettant un retour à l'équilibre (un fluide à température ambiante en contact avec une source chaude reçoit en bilan net de la chaleur jusqu'à atteindre la température de la source et se mettre à l'équilibre). Le retour à l'équilibre est orienté : les flux nets et les transformations s'effectuent spontanément dans un sens et jamais dans l'autre : on obtient un processus **irréversible** - de facto, **l'irréversibilité des processus est un moyen de définir la flèche du temps**. Ces transformations limitent l'efficacité de conversion chaleur-travail, et peuvent être intuitivement être identifiées dans toutes les situations de pertes de chaleur.

En quelques travaux, Carnot a pointé toute l'ambiguïté des fondements et des principes de la thermodynamique : des effets macroscopiques, qui suggèrent que les dimensions microscopiques du problème disparaissent dans les grandes largeurs, et qui pourtant manipulent des notions, des grandeurs qui semblent profondément liées à ce qu'il se passe microscopiquement.

Second principe - vers une formulation mathématique quantitative

Les travaux de Carnot ont ceci d'incomplet que les formulations qu'il utilise sont souvent qualitatives, et qu'il manque d'un véritable édifice mathématique permettant d'effectuer des calculs quantitatifs notamment quant à la conversion entre chaleur et travail.

La deuxième étape importante de l'évolution des idées entourant le second principe est celui de la construction d'une formulation mathématique du second principe. Elle trouve son origine dans une autre expérience de pensée, celle de **Rudolf Clausius** (1822-1888).

Clausius essaye de trouver *la* relation mathématique reliant le transfert de chaleur à la production de travail. Il construit processus cyclique **réversible** spécifique de plusieurs transformations, qui peut se résumer à la combinaison de deux transformations[1] :

- une détente isotherme, qui fournit du travail en prélevant une quantité de chaleur Q à une source T ; Dans ce cas, le flux Q est intégralement converti en travail W .
- une seconde transformation qui consiste en le transfert d'une autre quantité de chaleur Q_1 d'une source chaude T_1 à une source froide T_2 . Cette seconde transformation est nécessaire pour boucler le cycle de la machine.

La succession de ces deux transformations correspond peu ou prou à la situation évoquée par le principe de Carnot : on ne peut fournir un travail qu'en l'échange d'une quantité de chaleur d'une source chaude vers une source froide. La machine de Clausius étant réversible, la conversion chaleur-travail est optimale. L'idée de Clausius son idée est de chercher **une relation entre les flux de chaleur et les températures** qui représenterait sous une **forme mathématique analytique la condition de la réversibilité et de l'efficacité optimale**.

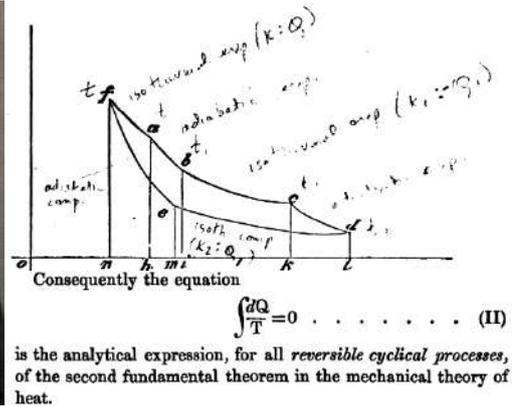
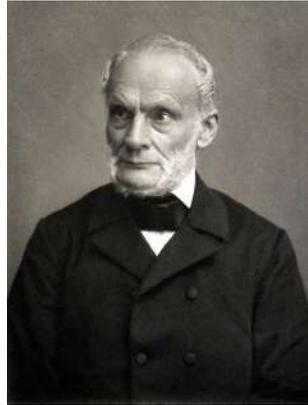
Le raisonnement est le suivant : La machine idéale de Clausius est cyclique, de telle sorte que le bilan d'évolution des fonctions d'état du système est nul. Clausius va donc chercher à identifier et à attribuer une grandeur physique, une valeur à ces deux transformations - grandeur qui permettrait d'écrire mathématiquement la compensation, l'**équivalence** de leurs effets à l'échelle d'un cycle.

Après divers raisonnements portant sur des modifications de son cycle et sur les gaz parfaits, Clausius finit par identifier pour chacune des deux transformations qu'il considère les grandeurs Q/T et $Q_1(1/T_1 - 1/T_2)$, qu'il appelle les **valeurs d'équivalences**.

En notant que pour des cycles irréversibles, tout le flux de chaleur entrant n'est pas converti en travail, on aboutit à l'**inégalité de Clausius Carnot** :

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

FIGURE 3 – Rudolf Clausius et le second principe de la thermodynamique. Clausius est le premier à formaliser mathématiquement le second principe de la thermodynamique. Il conçoit un cycle thermodynamique théorique où il est possible d'associer génération de travail et transfert de chaleur d'une source chaude vers une source froide comme des processus complémentaires au cours du cycle. Il en déduit que le bilan des échanges de la quantité $\frac{\delta Q}{T}$, appelée valeur d'équivalence, doit être nul ou positif au cours d'un cycle. C'est l'identification de l'entropie thermodynamique.



où l'égalité tient pour des **cycles réversibles**. Bien évidemment, ce que Clausius vient d'identifier, c'est **l'entropie** : une grandeur extensive dont l'échange permet de tirer la quantité de travail exploitable d'un flux de chaleur donné. On aboutit bientôt à la formulation contemporaine du second principe :

« Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit alors qu'il y a création d'entropie »

Les difficultés du second principe

Les différents énoncés du second principe...assez perturbants. L'un des problèmes de la formulation du second principe est ce sentiment qu'il laisse d'échapper à une formulation claire, autour d'un concept intuitif - de fait, Clausius n'a pas véritablement expliqué en quoi consistait *physiquement* cette entropie.

Maxwell en dira :

« It is probably impossible to reduce the second law of thermodynamics to a form as axiomatic as that of the first law, for we have reason to believe that though true, its truth is not of the same order as that of the first law. » [2]

Et pour cause, l'introduction de la notion d'entropie aux débuts de la thermodynamique, est son caractère profondément empirique, lié à des notions familières, d'expérience quotidienne (l'irréversibilité de la fonte d'un glaçon), mais pourtant terriblement profondes (que nous dit la thermodynamique du sens d'écoulement du temps?).

En reparcourant les étapes scientifiques franchies précédemment, l'entropie, laisse des indices sur quant aux pistes qu'il faudrait explorer pour comprendre davantage cette notion.

Considérons deux transformations, l'une réversible et l'autre irréversible, transformant toutes deux un système d'un même point A à un point même B. Si ces points de départ et d'arrivée sont identiques, alors toutes les fonctions d'état sont les mêmes au point d'arrivée, quelque soient les transformations : c'est à dire que l'état macroscopique est le même. Pour autant, les deux systèmes ont un bilan d'échange différent en terme de

chaleur et de travail. Il semblerait donc que **l'entropie soit une mesure d'un quelque chose relié à la différence profonde de nature entre travail et chaleur**, qui doit pouvoir se comprendre par des paramètres microscopiques.

Mais de quel paramètre microscopique parle-t-on ? A l'aune du principe de Carnot, si tant est que plusieurs fluides obéissent à des lois macroscopiques semblables (comme la loi des gaz parfaits), alors leurs grandeurs macroscopiques évolueront de manière similaire ; autrement dit, ce que mesure l'entropie n'a pas nécessairement à voir avec la nature chimique microscopique du milieu, mais avec autre chose.

Ainsi entre ces lignes se cache l'idée que le secret derrière la notion d'entropie et l'irréversibilité est peut-être lié à une grandeur, une notion, un concept qui se définit à l'échelle microscopique pour finalement régir l'évolution macroscopique d'un système.

0.2 Théorie atomique et théorie cinétique des gaz : les premières briques d'une interprétation microscopique de la thermodynamique

Une interprétation microscopique de la pression et de la température

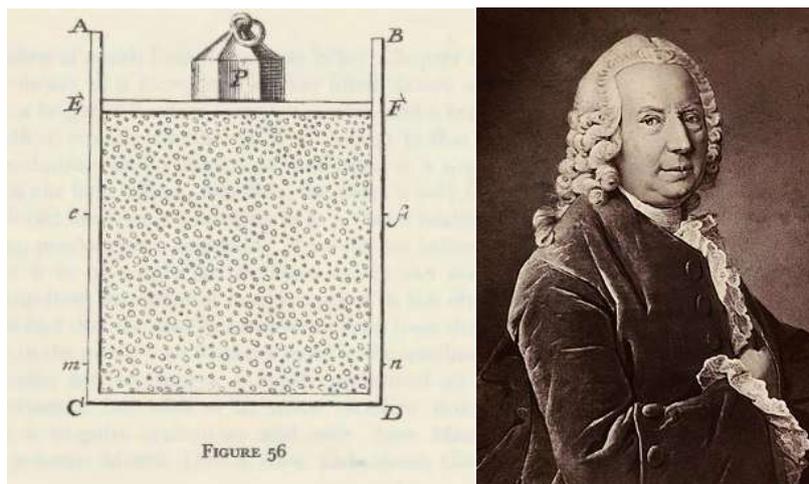
Les physiciens du 19^{ème} siècle ont à traiter de la question : comment interpréter l'entropie en termes plus microscopiques ? Et pour cela, il faut répondre à la question : **qu'est-ce que la matière ?**

Problème : les physiciens de l'époque n'en savent rien, et surtout, ne savent pas qu'ils sont encore loin de disposer des moyens expérimentaux pour observer directement ce qu'il en est. L'essentiel de la communauté scientifique doit se contenter de construire la science par des méthodes éprouvées bien qu'indirectes : formuler des hypothèses, faire des prédictions, et comparer avec l'expérience.

Daniel Bernoulli (1700-1782) a été le premier à émettre l'hypothèse de l'origine moléculaire de la pression, à savoir que l'air soit constitué de particules en mouvement rapide et que la force de pression soit due aux chocs des molécules de l'air sur les parois d'un contenant[3].

Ces arguments seront repris par plusieurs... et notamment par Clausius. En utilisant un modèle simple de collision élastique basé sur la loi de Newton, Clausius relie la pression au nombre d'impacts et au transfert de quantité de mouvement par unité de temps des particules du gaz à la paroi d'un contenant, c'est la théorie cinétique de la pression. Il en déduit une estimation de la vitesse des particules d'un gaz, et montre que l'énergie cinétique des particules d'un gaz, la **vis viva**, est directement proportionnelle à la température. En d'autres termes, **il montre que la température, notion macroscopique, est reliée au mouvement de translation des constituants microscopiques de la matière.**

FIGURE 4 – Daniel Bernoulli et la théorie atomiste. (a) Représentation d'un volume de gaz comme ensemble de petites particules en mouvement, exerçant de fait une pression sur les parois d'un contenant, tiré de [3] (b) Portrait de Daniel Bernoulli, tiré des archives de la bibliothèque de l'ETH



En comparant son modèle avec les mesures expérimentales des chaleurs spécifiques (quelle énergie nécessaire pour augmenter de 1 degré la température d'un corps), Il observe un écart : il faut beaucoup plus d'énergie que ce qu'il estimait avec la translation des particules pour augmenter la température. Il introduira bientôt la possibilité que les particules du fluide puissent être mis en mouvement selon des degrés de liberté rotationnels et vibrationnels, consommant une partie de l'énergie fournie au système sous forme de chaleur sans que cela ne contribue à l'augmentation de la pression, qui est liée aux chocs des particules contre la paroi, donc à l'énergie de translation[4].

C'est le début des passerelles entre grandeurs macroscopiques et descriptions microscopiques d'un gaz. Une conséquence simple à appréhender de la description de Clausius est de devoir répondre à une observation : si les molécules d'un gaz vont si vite, pourquoi un gaz ne s'étend-il pas en volume à une vitesse folle? Clausius répond que des collisions entre molécules doivent exister dans le gaz, de telle sorte que les vitesses des particules sont redistribuées dans l'espace, et il introduit la notion de libre parcours moyen[5].

La distribution des vitesses de Maxwell

Les premières idées de Clausius déclenchent beaucoup d'intérêts d'autres physiciens touchent à tout, comme **James Clerk Maxwell** (1831-1879). Par des arguments simples de symétrie et de conservation de la matière, Maxwell établit la **distribution de vitesse de particules d'un gaz parfait**, que l'on appellera bientôt **distribution de Maxwell-Boltzmann**.

L'argument est particulièrement simple et élégant et introduit dans un article de 1859[6]. On considère un gaz à l'équilibre, et il est entendu pour Maxwell qu'il s'agit d'un système contenant un grand nombre de particules ayant subi aléatoirement un grand nombre de collisions élastiques. L'objectif est d'identifier une distribution donnant le nombre moyen de particules dont la vitesse est contenue dans un intervalle de valeurs données.

Soit N le nombre total de particules et v_i la composante de vitesse selon la direction $i = x, y, z$. On cherche une fonction f telle que, par

exemple $Nf(v_x)dv_x$ soit le nombre de particules possédant une vitesse selon x comprise dans l'intervalle $[v_x, v_x + dv_x]$ (quelles que soient les valeurs de composantes selon y et z). Les trois directions du repère étant orthogonales, le nombre de particules dont les composantes sont comprises dans les intervalles $[v_x, v_x + dv_x]$, $[v_y, v_y + dv_y]$ et $[v_z, v_z + dv_z]$ est donné par :

$$Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$$

c'est à dire que le nombre de particules par unité de "volume" dans cet espace des vitesses est $Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)$. Maxwell note que le choix des directions x, y, z du repère est parfaitement arbitraire (tant qu'elles forment un repère orthogonal), de telle sorte que le nombre de particules par unité de volume ne peut dépendre que de la distance à l'origine de cet espace : il n'y a pas de dépendance angulaire, juste une dépendance radiale. Maxwell en arrive à l'équation fonctionnelle :

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \phi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

dont il note une solution simple, exponentielle, qui permet de transformer des produits en somme d'arguments :

$$f(v_x) = Ce^{Av_x^2} \quad \phi(v^2) = C^3e^{Av^2}$$

avec $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, le carré de la vitesse d'une particule.

Il faut que la constante A soit négative pour que la convergence opère, Maxwell note donc $A = -1/a^2$. Le nombre total de particules est lié à l'intégrale de la fonction f , comme noté plus haut, ce qui permet d'obtenir la constante C :

$$NC \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v_x^2/a^2} dv_x = NCa\sqrt{\pi} = N \longrightarrow C = \frac{1}{a\sqrt{\pi}}$$

et finalement :

$$f(v_x) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-\frac{v_x^2}{a^2}}$$

La forme actuelle de la distribution des vitesses de Maxwell s'obtient en prenant $a = \frac{2k_B T}{m}$, faisant notamment apparaître la constante de Boltzmann qui sera introduite bien plus tard. La constante a était laissée telle quelle, et sa valeur obtenue par des expériences.

C'est un des premiers calculs de physique statistique, le résultat partant d'un modèle microscopique (un ensemble de sphères subissant des collisions élastiques) mais se désintéressant du détail microscopique des réalisations pour tirer seulement une grandeur macroscopique statistique (la distribution), suffisante pour élaborer des prédictions et les comparer aux expériences [7].

Le théorème d'équipartition et les capacités calorifiques

Dans le même long article qui consiste en une série de démonstrations, Maxwell, considérant cette fois explicitement la géométrie de sphères

dans le gaz, fait le calcul explicite des relations entre vitesses de translation et de rotation de deux sphères avant et après leur collision. (voir *PROP. XXIII. To find the relations between the average velocities of translation and rotation after many collisions among many bodies.* dans : *ILLUSTRATIONS OF THE DYNAMICAL THEORY OF GASES*)[6]. Il en déduit une relation entre les carrés des vitesses de translation et des vitesses angulaires, puis entre les moyennes des carrés des vitesses de translation et des vitesses angulaires : c'est à dire entre les énergies moyennes de translation et de rotation selon les différents axes et pour des systèmes de particules différentes

The final state, therefore, of any number of systems of moving particles of any form is that in which the average *vis viva* of translation along each of the three axes is the same in all the systems, and equal to the average *vis viva* of rotation about each of the three principal axes of each particle. Adding the *vires vivae* with respect to the other axes, we find that the whole *vis viva* of translation is equal to that of rotation in each system of particles, and is also the same for different systems, as was proved in Prop. VI.

C'est une des premières formulations du théorème d'équipartition : l'énergie cinétique moyenne d'une particule est partagée équitablement selon ses différents degrés de liberté de translation et de rotation. La valeur de cette énergie est la même, quelles que soient les particules composant le gaz (tant que l'on en reste à un système de sphères en collision élastique).

A l'heure où Maxwell publie ses articles en théorie cinétique des gaz au cours des années 1860, un jeune étudiant qui ne lit pas l'anglais mais en décrypte les mots à l'aide d'un dictionnaire lit les articles du physicien écossais, affine ses résultats en théorie cinétique et des gaz, possède la conviction absolue de la validité de la théorie atomiste et partage les mêmes intuitions que Maxwell : c'est Ludwig Boltzmann (1844-1906). Le premier, il apportera une démonstration plus générale du théorème d'équipartition généralisé à tout type de coordonnées ; dans le vocabulaire de l'époque, on parlera de partage d'énergie de Maxwell-Boltzmann. Le lien étant par ailleurs fait entre l'énergie cinétique et la température, Maxwell proposera bientôt une autre formulation du même principe, plus proche de celle connue actuellement[8] :

« [...]Hence at a given temperature the total kinetic energy of a material system must be the product of the number of degrees of freedom of that system into a constant which is the same for all substances at that temperature, being in fact the temperature of the thermodynamic scale multiplied by an absolute constant. »

C'est à dire que l'énergie moyenne des particules d'un gaz peut s'écrire $U = n_{dl}kT$, avec n_{dl} le nombre de degrés de liberté mécaniques d'une particule du gaz. La constante k en question n'est alors pas explicitée : on montrera plus tard qu'elle fait intervenir une constante fondamentale identifiée plus tard, la **constante de Boltzmann**.

Des phénomènes simples sur la diffusion des gaz ou la viscosité des fluides valideront ces modèles : en d'autres termes, la théorie atomiste commence à être très sérieusement validées par des expériences incontestables[9].

Parmi les plus probantes, celles sur les capacités calorifiques de différentes espèces chimiques. Une capacité calorifique représente la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un système (par exemple une mole d'un gaz donné) pour élever sa température d'un degré. On la définit donc comme la dérivée de l'énergie par rapport à la température : $C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$, soit au sens du théorème d'équipartition de Maxwell :

$$C_v = n_v k$$

Ce qui permet de souligner 2 éléments importants :

1. La capacité calorifique prévue par le théorème d'équipartition est indépendante de la température
2. Sa valeur dépend des degrés de liberté de déplacement des particules du système, donc de la manière dont on modélise mécaniquement une particule et son mouvement.

La confrontation expérimentale de ce théorème d'équipartition est assez paradoxale.

D'une part, pour un certain nombre de gaz, notamment les gaz nobles (Hélium, Néon...), on obtient bien des capacités calorifiques toutes égales entre elles quelles que soient les espèces chimiques, et indépendantes de la température. De même dans des solides, en considérant que les degrés de liberté des atomes correspondent à des mouvements de vibration autour d'une position d'équilibre, il est possible d'expliquer les mesures obtenues pour un grand nombre de solides à température ambiante.

D'autre part, la capacité calorifique de ces mêmes solides dépend de la température et le théorème d'équipartition ne semble dans ce cas fonctionner que pour les hautes températures. De même pour certains gaz (déjà identifiés comme diatomiques) : la capacité calorifique dépend de la température, selon des paliers, et seul les valeurs à haute température semblent coller avec le théorème d'équipartition.

Enfin, l'échec le plus historiquement est l'incapacité du même théorème à prédire la loi de rayonnement du corps noir. A l'aide du formalisme de la physique statistique, il est en effet possible de décrire des situations physiques dépassant largement le cas des particules : en l'occurrence, les physiciens montrent qu'il est possible de décrire les ondes électromagnétiques se propageant dans une cavité fermée comme un ensemble discret mais infini de modes du champ électromagnétique. L'application du théorème d'équipartition à cet ensemble de modes prédit une divergence de l'énergie rayonnée dans la cavité aux courtes longueurs d'ondes, une prédiction spectaculairement absente des observations, alors que là encore, le spectre du rayonnement est correctement prédit dans une autre limite, celle des basses fréquences. Pourquoi la partition de Maxwell-Boltzmann présente-t-elle là encore un régime de validité limitée ?

Les limites patentées de certains outils dans l'étude de certains systèmes posent aux physiciens la question des limites de validité de leurs descriptions. Au premier rang de ces outils, le théorème d'équipartition, dont les raisons de l'échec resteront parfaitement obscurs pendant plus de trente ans, tant et si bien qu'ils constituent un des deux "nuages" que Kelvin liste comme obscurcissant la compréhension réelle par les physiciens de la physique classique.

« The beauty and clarity of the dynamical theory, which states that heat and light are modes of motion, are at present obscured by two clouds. The first was born with the wave theory of light and was tackled by Fresnel and Dr. Thomas Young; it involves the question : how could the earth move through an elastic solid, such as essentially is the luminiferous ether? The second is the Maxwell-Boltzmann doctrine of the partition of energy. »

Et pour cause, comme nous le verrons dans le cours, l'élément clé permettant de construire un modèle prédictif des capacités calorifiques est en réalité la physique quantique. Le théorème d'équipartition n'est valable que pour des régimes bien décrits par la physique classique.

Pour autant, à replacer les choses dans leurs contextes, les quelques pièces manquant au puzzle sont à l'époque régulièrement perçues comme émanant de petites corrections à l'état de l'art qui finiront bien par être identifiées. Maxwell et Boltzmann ont permis le succès de ce nouveau champ de la théorie cinétique des gaz : au sens large l'application des lois de la mécanique newtonienne à des systèmes considérés comme ensembles de particules en mouvement permet des prédictions très solidement confirmées par des données expérimentales : l'hypothèse de l'existence des atomes fait un pas de géant, et ancre une interprétation microscopique de grandeurs macroscopiques comme la température, la pression, les capacités calorifiques en les reliant à des valeurs calculables comme la vitesse quadratique moyenne, l'énergie cinétique... Ces succès fondent le début de la **physique moléculaire**.

Le démon de Maxwell, et les violations du second principe

Au tournant des années 1860-1870, ce que Maxwell percevait, c'est qu'il y a suffisamment d'éléments crédibles pour désormais discuter de l'insaisissabilité des énoncés du second principe avec cette approche nouvelle de la **physique moléculaire**. Il décide de revisiter la notion d'irréversibilité avec cette approche, et l'un des éléments phares de ces discussions est **le démon de Maxwell**, un concept qu'il formule en 1867 (dans une lettre citée dans [10]).

Dans cette expérience de pensée, Maxwell imagine un conteneur séparé en deux compartiments étanches contenant du gaz : un conteneur est à température élevée, l'autre à plus basse température. Maxwell imagine la possibilité qu'un mécanisme microscopique soit en mesure de laisser passer sur commande une particule du gaz d'un compartiment à l'autre. La température étant affaire de vitesse quadratique moyenne, il imagine ce qu'il se produirait s'il laissait, côté chaud, les particules de vitesse les plus lentes passer du côté froid, et à l'inverse, côté froid, les particules

les plus rapides passer du côté chaud. Alors macroscopiquement, et sans travail fourni, on transporterait en moyenne de l'énergie du corps froid vers le corps chaud...*ce qui est en contradiction avec le second principe.*

Le problème est posé : les physiciens disposent d'une part, des lois newtoniennes de la dynamique, appliquées à des modèles microscopiques de la matière, lois parfaitement réversibles ; d'autre part, les principes de la thermodynamique, et notamment le second, introduisent la notion d'irréversibilité, et donnent des résultats tout aussi valides appliqués à l'échelle macroscopiques aux succès tout aussi éclatants : ils ont permis l'élaboration de nombreuses machines fonctionnant conformément à ces principes !

Les résultats de Maxwell en théorie cinétique des gaz et son intuition lui suggèrent deux choses : qu'il n'y a *aucune différence fondamentale des lois de la physique entre ces deux mondes*, mais juste une *question d'échelle* que nous pouvons ou non appréhender ; et que la manière pratique de réconcilier ces deux mondes, plus exactement d'expliquer le fonctionnement macroscopique à partir des lois microscopiques, est à chercher du côté des méthodes qu'il a employées : **des méthodes statistiques.**

Ludwig Boltzmann, qui comme nous l'avons déjà évoqué, a lu de manière approfondie les écrits de Maxwell autour de la théorie cinétique des gaz, poursuivra cette lancée en la faisant reposer sur une idée : au cœur de notre compréhension et de notre formulation du second principe se trouve notre capacité à comprendre le concept d'entropie ; et la clé de cette compréhension est indissociable de notre capacité à élaborer un **modèle microscopique de l'entropie.**

Nous le verrons bientôt, cette expression de l'entropie, c'est :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω représente le nombre de configurations microscopiques accessibles à un système pour un même état macroscopique donné ; nous déchiffrons cette expression au cours des chapitres suivants.

Peu ou prou l'année où Boltzmann aboutira à ses plus frappants résultats fondant de facto la **physique statistique**, Maxwell résume son point de vue dans un article de revue d'un ouvrage scientifique pour la revue Nature, que je reproduis en partie ci-dessous [2] :

« [...] The second law relates to that kind of communication of energy which we call transfer of heat as distinguished from another communication of energy which we call work. According to the molecular theory, the only difference between these two kinds of communication of energy is that the motions and displacements which are concerned in the communication of heat are those of molecules, and are so numerous, so small individually and so irregular in their distribution that they quite escape all our methods of observation ; whereas when the motions and displacements are those of visible bodies consisting of great number of molecules moving all together, the communication of energy is called work.

Hence we have only to suppose our senses sharpened to such a degree that we could trace the motions of molecules as easily as we now trace those of large bodies, and the distinction between work and heat would vanish, for the communication would be seen to be a communication of energy of the same kind as that which we call work.

The second law must either be founded on our actual experience in dealing with real bodies of sensible magnitude, or else deduced from the molecular theory of these bodies, on the hypothesis that the behaviour of bodies consisting of millions of molecules may be deduced from the theory of the encounters of pairs of molecules, by supposing the relative frequency of different kinds of encounters to be distributed according to the law of probability.

The truth of the second law is therefore a statistical, not a mathematical, truth, for it depends on the fact that the bodies we deal with consist of millions of molecules, and that we never can get hold of single molecules.

[...]

If we restrict our attention to any one molecule of the system, we shall find its motion changing at every encounter in a most irregular manner.

If we go on to consider a finite number of molecules, even if the system to which they belong contains an infinite number, the average properties of this group, though subject to smaller variations than those of a single molecule, are still every now and then deviating very considerably from the theoretical mean of the whole system, because the molecules which form the group do not submit their procedure as individuals to the laws which prescribe the behaviour of the average or mean molecule.

Hence the second law of thermodynamics is continually being violated, and that to a considerable extent, in any sufficiently small group of molecules belonging to a real body. As the number of molecules in the group is increased, the deviations from the mean of the whole become smaller and less frequent; and when the group is increased till the group includes a sensible portion of the body, the probability of a measurable variation from the mean occurring in a finite number of years becomes so small that it may be regarded as practically an impossibility. »

Il dira de manière plus concise :

« The second law of Thermodynamics has the same degree of truth as the statement that if you throw a cup of water into the sea, you cannot get the same cup of water out again. » [11]

L'introduction historique se termine ici, à l'heure où la physique classique de la deuxième moitié du 19^{ème} siècle attend une percée conceptuelle qui permettra de mettre enfin une signification physique préhensible

sur la notion d'entropie et de comprendre l'émergence de l'irréversibilité macroscopique depuis la réversibilité microscopique. Le reste du polycopié prend le parti de ne plus suivre d'approche historique, mais de présenter une introduction la physique statistique dans une forme aboutie, reprenant sa structure et ses énoncés dans leur forme moderne et couramment acceptée de nos jours.

Principe fondamental de la physique statistique

1

La **thermodynamique classique** est la science qui étudie les **transferts d'énergie**. Ce-faisant, elle s'intéresse à la modification, aux transformations que subissent les systèmes macroscopiques, définis par un certain nombre de grandeurs caractéristiques (la température, la pression, le volume, etc...).

C'est une science dite "**phénoménologique**" : les lois et les principes qui la définissent sont déduits d'**observations expérimentales**, toujours répétées sans être mises en défaut.

La **physique statistique** émerge du besoin de réécrire et justifier ces principes à l'aide d'une assise théorique solide, basée sur des arguments portant sur **la nature et la physique de la matière à l'échelle microscopique**.

Ainsi, la physique statistique est une discipline qui décrit **le passage d'une description microscopique de la matière à une description macroscopique**.

Au final, la physique statistique est un édifice théorique de portée scientifique très générale : elle permet de traiter des questions de rayonnement, de la stabilité des étoiles, des réactions chimiques...mais ses principes peuvent être appliqués à des concepts en économie ou en sciences sociales.

1.1 Que cherche à nous dire la physique statistique ?

La physique statistique est une des théories fondatrices de la science moderne, aux côtés de la mécanique quantique et de la relativité.

Une partie des ambitions de la physique statistique découle directement de son positionnement historique succédant à la thermodynamique et cherchant à la dépasser.

Ainsi, dans un premier temps la physique statistique utilise une approche statistique pour **donner un sens physique aux grandeurs et phénomènes issus de la thermodynamique classique** (comme la température, la pression...), et pour établir et interpréter ses principes, le premier principe et l'équivalence travail-chaleur d'une part, le second principe, l'entropie et l'irréversibilité d'autre part.

La physique statistique permet de **comprendre l'évolution des systèmes macroscopiques à partir des comportements à l'échelle microscopique**, décrits à l'aide de la mécanique quantique (la mécanique classique en étant une approximation). Ce-faisant, elle permet d'expliquer **l'émergence de propriétés et phénomènes typiquement macroscopiques**. L'un des exemples les plus parlant est celui des **transitions de phase** : une

1.1 Que cherche à nous dire la physique statistique ?	19
1.2 Description d'un système en physique statistique	21
1.3 Principe fondamental de la physique statistique	31
1.4 Résoudre un problème de physique statistique en pratique . .	39
1.5 Qu'est-ce qu'un gaz en physique ?	41

molécule est toujours une molécule d'eau, qu'elle se présente dans un milieu en phase gazeuse, liquide ou solide. Pourtant, ces trois phases de la matière présentent des propriétés radicalement différentes à notre échelle.

La physique statistique a été élaborée pour être véritable **théorie prédictive, et quantitative**, dont les résultats peuvent être comparés à ceux d'expériences. Le succès éclatant de la physique statistique comme théorie, est la conséquence de plusieurs éléments :

- la qualité et de la précision de ses prédictions, qui en font, aux côtés de la mécanique quantique une des théories les plus fructueuses et les moins mises en défaut par l'expérience ;
- Le fait que ses résultats soient obtenus à l'aide de **méthodes et de concepts de portée très générales** (symétries, transition de phase, marche aléatoire, simulation Monte-Carlo, ergodicité, groupe de renormalisation etc.), permettant à cette **théorie de dépasser largement le cadre de la thermodynamique historique et à vrai dire de la physique tout court** ;
- Enfin, que cette envergure faramineuse de succès repose sur un nombre extrêmement limités de principe (pour l'essentiel, un principe fondamental) en faisant une illustration éclatante du **principe de parcimonie** en sciences.

Dans ce cours, nous traiterons de la physique des systèmes à l'équilibre. L'objectif de ce cours est de reconstruire les résultats et relations de la thermodynamique classique phénoménologique à l'aide de la physique statistique, puis d'étendre et généraliser ces résultats au-delà, notamment en traitant de systèmes quantiques.

Éléments de motivation derrière l'approche statistique

L'essentiel de la physique vue jusqu'au niveau licence suit une approche **déterministe** : c'est-à-dire qu'un système est décrit par un **état initial** précis, puis évolue selon un ensemble de **lois** vers un **état final** tout aussi déterminé. Toutefois, en adoptant cette approche avec une description microscopique de la matière, on se heurte parfois à des problèmes pratiques très concrets.

1. Prenons, par exemple, un volume macroscopique de gaz : la description microscopique complète d'un état de ce système consisterait à spécifier la donnée de toutes les positions et toutes les impulsions des quelques 10^{23} particules constituant ce gaz et d'en calculer l'évolution. Il est bien sûr impossible de traiter autant de paramètres, ne serait-ce que parce qu'il est déjà matériellement impossible de les écrire ! L'approche statistique apparaît donc parfois comme une **nécessité de simplification raisonnable du problème** : tout simplement, une partie de l'idée est de **modéliser le système à l'aide du nombre le plus réduit possible de paramètres**.

2. De forts indices tendent par ailleurs à montrer que **la connaissance microscopique détaillée du système n'est pas nécessaire pour en déduire des comportements reproductibles et des lois physiques** ! C'est tout le travail effectué par la thermodynamique classique, réduisant la description de système à des paramètres macroscopiques (température, pression, volume...). L'expérience montre que les propriétés d'un gaz macroscopique à l'équilibre, par exemple les relations unissant température, pression, volume, etc... ne dépendent bien entendu pas de notre capacité à contrôler précisément l'état de chacune des particules constituant le gaz.

3. Enfin, une troisième raison : au-delà du nombre important de paramètres à décrire, il est extrêmement **difficile d'avoir une connaissance précise de l'état d'un système**, à la fois l'état initial et celui au cours de l'évolution du système - c'est d'ailleurs une limite fondamentale inscrite dans le principe d'indétermination d'Heisenberg. Or, l'évolution des systèmes dont nous parlons s'avère particulièrement sensible aux conditions initiales : ils sont souvent **chaotiques**. Pour un état initial défini avec la meilleure précision possible, il est généralement possible d'avoir une vision suffisamment fidèle de l'évolution d'un gaz, particule par particule, à un horizon de moins de 1 microseconde ; au-delà, l'évolution du système, qui inclut d'innombrables collisions moléculaires est susceptible d'emprunter des trajectoires innombrables et complètement différentes ; il faudrait à nouveau mesurer l'état précis du système pour affiner la prédiction à un degré raisonnable, là encore avec une limite imposée par le principe d'Heisenberg. En d'autres termes, après une poignée de microsecondes, **la mémoire de l'état initial d'un système est perdue** ce qui annihile tout intérêt d'une approche déterministe à la Newton.

1.2 Description d'un système en physique statistique

Quelques concepts clés

Système à l'équilibre

La physique statistique propose d'étudier les *systèmes à l'équilibre*.

Le **système** est l'objet que l'on étudie, distinct de son environnement. L'**état** d'un système est défini par des grandeurs macroscopiques, qu'on appelle également **variables d'état**. Ces variables peuvent être mécaniques (pression P , volume V), électriques (charge Q , potentiel V_q), thermique (température T), etc... Ce sont des grandeurs **macroscopiques** : elles n'ont pas forcément de sens à l'échelle microscopique. L'état ainsi défini par ces variables d'états macroscopiques est appelé...un **macro-état**.

Définition d'un système à l'équilibre

Un système à l'équilibre est un système stationnaire caractérisé par

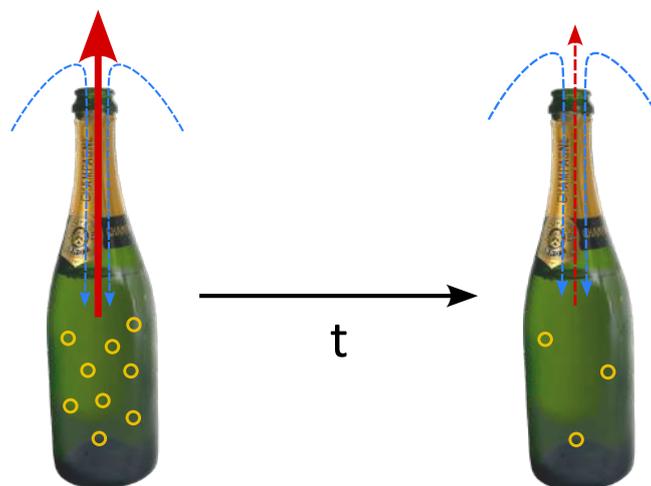


FIGURE 1.1 – Illustration de la notion d'équilibre. Une bouteille de champagne tout juste ouverte évacue plus de dioxyde de carbone qu'elle n'en dissout en provenance de l'extérieur. Après un certain temps, la situation devient stationnaire. D'autre part, les échanges se poursuivent mais s'équilibrent, de telle sorte que le bilan des flux est nul : l'équilibre est atteint.

des grandeurs intensives homogènes.

La notion d'équilibre est une notion purement macroscopique.

On a souvent en tête la condition de stationnarité pour définir l'équilibre ("la situation n'évolue plus dans le temps") mais il est intéressant de s'intéresser à la condition d'homogénéité des grandeurs macroscopiques intensives, qui recèle des subtilités. Prenons un exemple pour essayer d'appréhender plus finement cette notion.

Prenons une bouteille de champagne sortie d'une cave, donc à température inférieure à celle de la pièce environnante et débouchons là. Le système considéré est le liquide dans la bouteille (voir Figure 1.1).

Dans ce problème, il y a, d'une part, des échanges de matière : du gaz carbonique, initialement dissous dans le liquide, est peu à peu libéré sous forme gazeuse en formant des bulles qui s'échappent dans l'atmosphère. Réciproquement, une partie du gaz carbonique atmosphérique peut se dissoudre dans le liquide. D'autre part, il y a des échanges thermiques qui amènent peu à peu la bouteille et son contenu à se rapprocher de la température de l'air de la pièce.

Juste après le débouchage, ces échanges sont très dissymétriques. Il y a ainsi initialement un flux net de matière du liquide vers l'environnement. Après plusieurs jours, la quantité de gaz carbonique dissous dans le liquide a beaucoup chuté mais la situation en termes de flux est différente : la partie de gaz carbonique libérée par le liquide dans l'air, et celle provenant de l'air et se dissolvant dans le liquide sont globalement équivalentes : il n'y a pas de flux *net* entre le système et son environnement à la surface du liquide, même si *des échanges existent*.

Au niveau des parois, les échanges de matière sont nuls car la paroi est imperméable, mais des échanges thermiques sont bien présents. Là encore, juste après avoir sorti la bouteille de la cave, l'échange est en moyenne dissymétrique, le flux de chaleur étant essentiellement entrant, et la bouteille se réchauffant. Après un certain temps, la bouteille atteint la température de la pièce. Le flux sortant compense le flux entrant. Le système a atteint un état d'équilibre, défini par une température, et une quantité de gaz carbonique dans le liquide (en pratique, un potentiel chimique - nous reviendrons sur cette notion plus tard...).

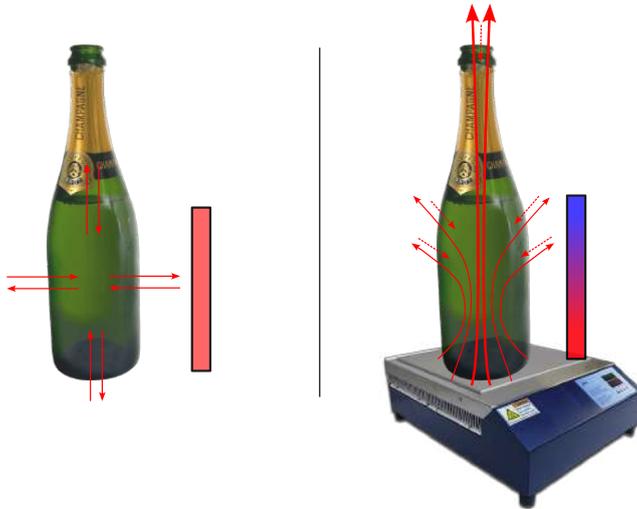


FIGURE 1.2 – Etat d'équilibre et condition sur les flux. A gauche, la bouteille de champagne laissée ouverte à l'air libre depuis plusieurs jours a atteint un état stationnaire, et d'autre part, tous les flux la traversant en moyenne sont nuls. A droite, illustration d'un système à l'état stationnaire, mais hors-équilibre : la bouteille sur une plaque chauffante présente un gradient de température, qui reflète les flux d'énergie qui traversent la bouteille : aux différents points de la frontière entre le système et l'interface, les flux ne sont pas nuls. Le système est maintenu hors-équilibre. En retirant la plaque chauffante, la bouteille mettrait un certain temps à se thermaliser pour retrouver la situation d'équilibre de gauche, caractérisée par une distribution homogène de température.

On dit parfois que le système a atteint ici un **équilibre dynamique** pour souligner qu'au niveau microscopique, à chaque instant des molécules sont dissoutes tandis que d'autres s'échappent du liquide, mais de sorte que le nombre moyen de molécules de CO₂ dissoutes reste constant, de même pour les échanges d'énergie.

Pour souligner l'importance de cette discussions sur les flux, discutons d'une situation d'apparence proche, mais considérée comme une situation hors-équilibre.

On place la bouteille sur une plaque chauffante (voir Figure 1.2). Après un certain temps, la situation est clairement stationnaire : il n'y a plus d'évolution macroscopique du système. Toutefois, le liquide est plus chaud à proximité de la plaque qu'en haut de la bouteille, et ceci empêche de définir "la" température du système : de fait, elle est clairement **inhomogène** à travers la bouteille ! Ceci est en contradiction avec la définition de l'équilibre exposée plus haut et on considère donc cette situation comme **hors-équilibre**.

Cette seconde situation diffère de la première quand on s'intéresse aux flux traversant le système. En effet ici il y a clairement un flux d'énergie net entrant depuis la paroi inférieure, et un flux net sortant des autres parois. Une partie de l'énergie va ainsi traverser le système, créant un flux macroscopique non-nul.

Si on ne peut pas définir "la" température du système, on peut en pratique définir un **champ (inhomogène) de température** dans le volume du système. Un système caractérisé par des grandeurs intensives inhomogènes, représentées donc par un champ, sont l'objet de **phénomènes de transport**. On vient ici d'illustrer l'exemple d'un transport d'énergie thermique, mais on peut mentionner par exemple le courant électrique, qui est un transport de charge relié à un champ de potentiel électrique inhomogène. L'étude des phénomènes de transport est l'objet de la physique statistique hors-équilibre, que vous aborderez plus tard.

En résumé, on dit qu'un système est à l'équilibre si deux conditions sont remplies :

Systeme à l'équilibre

1. Le système est à l'état **stationnaire** : les variables macroscopiques qui le définissent n'évoluent pas.
2. **Tous les flux macroscopiques nets autour et au sein du système sont nuls.** Cela revient à dire que **les grandeurs macroscopiques intensives qui définissent le système sont homogènes.**

Micro-état (ou configuration)

Le développement de la physique statistique est indissociable des débats ayant entourés l'hypothèse atomique, dans les milieux scientifiques du XIX^{ème} siècle. La physique statistique est une théorie en grande partie due aux travaux de Boltzmann, (et dont l'amorce fut la théorie cinétique des gaz) fervent défenseur de cette hypothèse; dès lors, il est entendu qu'un système macroscopique est un système comportant un grand nombre de particules (typiquement de l'ordre du nombre d'Avogadro), à chacune desquelles on peut associer un état "individuel" microscopique.

Un **micro-état** est la donnée de tous les paramètres **microscopiques** de chacun des composants du système.

La forme et le nombre de ces paramètres dépend d'un **choix** : celui de la manière dont on va modéliser microscopiquement notre système.

Concrètement, là où les variables macroscopiques d'un système sont systématiquement empruntées à la thermodynamique, on rencontrera généralement deux situations dans ce qui nous intéressera :

- On pourra choisir de décrire les composants d'un système à l'aide de la **mécanique classique**. Dans le cas des particules d'un gaz évoluant dans un volume 3D, un micro-état décrit dans ce cadre serait défini par la donnée de tous les couples de vecteur position et impulsion (\mathbf{r}, \mathbf{p}) associées aux particules.
- Si on choisit de décrire le système à l'aide de la **mécanique quantique**, alors un micro-état serait défini par la liste des nombres quantiques de chacune des particules dans un *Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (ECOC)* du système.

Quelle que soit la théorie physique de description choisie :

A un macro-état d'équilibre (défini par la donnée de paramètres macroscopiques stationnaires), correspondent potentiellement de nombreux micro-état possibles.

Par exemple, un système à l'équilibre défini comme un litre de gaz de pression et température donnée peut nécessairement correspondre à d'innombrables micro-états, dont les particules ont des positions, et des impulsions sont différentes.

Interprétation microscopique et modélisation mathématique des systèmes à l'équilibre

Observables à l'équilibre

On rappelle qu'un des objectifs de la physique statistique est de **calculer les valeurs d'équilibre** atteintes par les grandeurs macroscopiques associées au système, cela à l'aide notamment d'une description microscopique.

Considérons une observable comme l'énergie E . On introduit la définition de sa moyenne temporelle :

$$\langle E(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(t) dt \quad \text{Moyenne temporelle}$$

Il est entendu que pour un système à l'équilibre, cette grandeur est définie et stationnaire.

En termes plus mathématiques, l'objectif de notre démarche est ainsi d'obtenir un moyen de calculer théoriquement $\langle E(t) \rangle$ afin de prédire les résultats d'expériences (macroscopiques); et que ce moyen soit basé sur des considérations microscopiques.

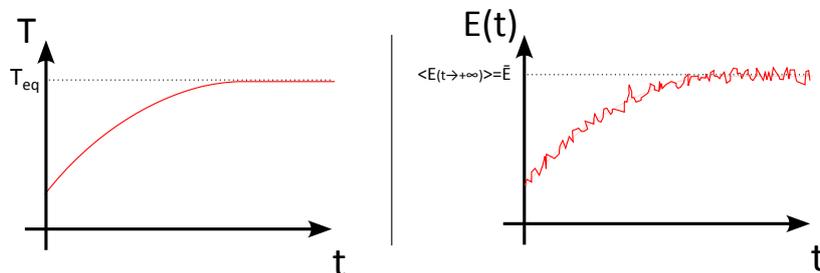
Fluctuations microscopiques à l'équilibre

Pour obtenir la valeur de $\langle E(t) \rangle$, on cherche donc aussi à créer une passerelle entre le macroscopique et le microscopique. En physique statistique, l'idée fondamentale derrière cette passerelle est la suivante : notre expérience de physicien ne est faite d'observations, toujours répétées et jamais démenties d'expériences aux résultats macroscopiques identiques, quand bien même aucun contrôle sur l'état microscopique du système n'est possible ou envisageable.

Ainsi, il faut pouvoir considérer que **chaque réalisation** d'un système donné dans un même état macroscopique d'équilibre correspond nécessairement à **des états microscopiques différents**. En d'autres termes, chaque fois que l'on prépare un système dans un état macroscopique donné, on le prépare aléatoirement dans un des nombreux micro-états qui décrivent le même macro-état.

Cette idée se transpose dans l'évolution dynamique du système. Si les grandeurs macroscopiques sont stables à l'équilibre, nous savons que les grandeurs microscopiques du système évoluent au cours du temps. Par exemple, les particules d'un gaz sont en mouvement et interagissent avec les parois du récipient qui le contient; par ailleurs, c'est bien parce que des échanges d'énergie sont microscopiquement possibles qu'une bouteille sortant du réfrigérateur se réchauffe progressivement à la température ambiante. Ces échanges ne disparaissent pas une fois l'équilibre macroscopique atteint, car les contraintes autour du système sont strictement inchangées : le système reste l'objet d'échanges microscopiques. Il y a

FIGURE 1.3 – Évolution irréversible vers l'équilibre de la température et de l'énergie interne d'un fluide. A gauche, la température du système évolue de manière progressive vers une valeur d'équilibre qu'elle ne quitte plus. A droite, l'énergie interne, qui est en permanence échangée par le système avec son thermostat, évolue tout en fluctuant. Ces fluctuations sont, à l'image d'un signal entaché de bruit, modélisées par un processus aléatoire. A l'équilibre, l'énergie continue de fluctuer autour d'une valeur moyenne temporelle. La physique statistique, à l'aide de l'hypothèse ergodique, propose de calculer valeur moyenne et fluctuations en les identifiant aux valeurs moyennes et variance de l'ensemble statistique de travail.



donc bien une évolution dynamique d'un système à l'équilibre, mais se traduit par des **fluctuations microscopiques** de grandeurs d'échange autour d'une valeur d'équilibre. Ces échanges font passer le système en permanence d'un micro-état à un autre (voir Figure 1.3). Hors-équilibre, par exemple lorsque notre bouteille se réchauffe, les différents micro-états successifs correspondent à des macro-états différents. A l'équilibre, les différents micro-états qui se succèdent correspondent au même macro-état, et nous n'observons plus d'évolution du système.

Processus aléatoires

Demandons nous comment un modèle mathématique basé sur des grandeurs microscopiques pourraient rendre compte de la physique d'un système dans un état d'équilibre macroscopique.

L'approche microscopique naïve consisterait à calculer l'évolution temporelle du système en appliquant les lois de la mécanique. Il est permis de penser que les fluctuations apparaîtraient ainsi comme une évolution extrêmement complexe, mais déterministe, du système. Toutefois, nous en avons déjà parlé : calculer cette évolution en insérant le nombre démesuré de paramètres microscopiques dans les lois de la mécanique est matériellement impossible - et par ailleurs, le besoin même d'amorcer le calcul depuis un état initial nécessite de pouvoir le définir, ce qui est tout aussi matériellement impossible.

Il faut donc trouver une autre approche qui puisse tout de même rendre compte du principe des fluctuations microscopiques observables à l'équilibre tout en se débarrassant d'une description complète du système. L'idée est de modéliser la grandeur fluctuante que l'on étudie par un **processus aléatoire**.

Les lois de probabilité sont un moyen commode de modéliser des systèmes à l'évolution potentiellement trop complexe pour être accessibles par le calcul, sans perte de sens sur l'évolution de certaines grandeurs, pour peu qu'on les aborde alors de manière statistique. C'est par exemple ce que l'on fait lorsqu'on modélise un bruit en traitement du signal, comme le bruit électrique dans un circuit ou le bruit de photon d'un flux lumineux. On définit un certain nombre de ses caractéristiques (notamment temporelles et statistiques) pour discuter de son impact sur

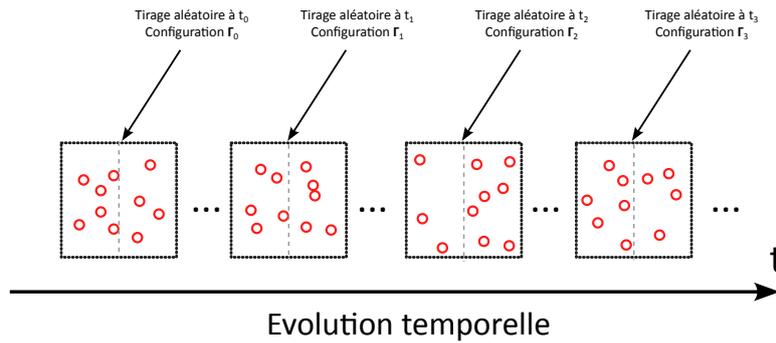


FIGURE 1.4 – Évolution microscopique d'un système à l'équilibre, illustrée avec un gaz de particules. A chaque instant du temps, les particules du gaz bougent selon un mouvement déterminé par les lois de la mécanique mais formant une évolution temporelle très complexe. La succession de ces configurations est modélisée comme le résultat d'un tirage aléatoire sur l'ensemble des configurations accessibles à chaque instant du temps. A l'équilibre, les fluctuations des paramètres du système sont interprétées comme une exploration de l'espace des micro-états accessibles.

les performances d'un système, sans jamais se lancer dans une analyse quantique du transport de chaque particule. En d'autres termes, le mot "complexe" fait souvent allusion à l'idée qu'il faut une quantité très importante d'informations pour modéliser fidèlement le système. C'est systématiquement le cas pour des systèmes dits "macroscopiques" qui renvoient ç un ordre de grandeur clair de cette information à acquérir : elle est reliée au nombre d'Avogadro, soit le nombre colossal de $6,02 \cdot 10^{24}$. L'utilisation de probabilité reflète notre manque de connaissances sur le système, et non pas le caractère intrinsèquement aléatoire d'un mécanisme physique.

Nous en venons à la manière explicite dont les probabilités sont introduites dans la description de l'évolution dynamique des systèmes. L'exemple précédent de la bouteille illustre que des échanges ont lieu entre le liquide et son environnement : ces échanges provoquent un changement continu du micro-état du système. Introduisons Γ , un vecteur qui parcourt l'ensemble de l'espace des configurations, c'est-à-dire qu'il peut prendre toutes les valeurs possibles de paramètres définissant les micro-états du système.

L'approche statistique consiste à considérer que le micro-état effectivement réalisé par le système étudié pour une réalisation donnée et à un instant donné est celui réalisé par un **tirage aléatoire sur une loi de probabilité** $\rho_{\Gamma}(\Gamma)$ (voir Figure 1.4).

Un exemple courant d'évolution temporelle d'observable représentée comme un processus aléatoire dans les pages à venir sera celui de l'énergie E . L'énergie du liquide peut être représentée par une fonction fluctuant au cours du temps, $E(t)$. Plutôt qu'un signal déterministe, on en fait un processus aléatoire. A chaque instant, l'énergie du système est celle du micro-état aléatoirement réalisé après tirage sur sa loi de probabilité. On s'intéresse dans cette partie du cours aux systèmes à l'équilibre, ayant donc atteint un état stationnaire. On définit une moyenne statistique de l'observable (ici l'énergie), calculée sur l'ensemble des configurations accessibles au système dans cet état d'équilibre :

$$\bar{E} = \int E(\Gamma) \rho_{\Gamma}(\Gamma) d\Gamma \quad \text{Moyenne statistique}$$

On modélise bien plus souvent un dé à 6 faces par une loi de probabilité uniforme donnant 1/6 de chance de tomber sur chacune de ses faces, plutôt que par un système mécanique déterministe dont on calcule exactement le mouvement à chaque lancer. Ce faisant, on peut calculer la moyenne des lancers, les fluctuations des résultats, en admettant l'impossibilité de déterminer le résultat d'un lancer donné.

Des micro-états distincts peuvent avoir une même énergie E . Cela peut parfois justifier, afin d'effectuer les calculs de moyenne statistique, de définir une *autre* densité de probabilité $\rho_E(E)$, parcourant cette fois non pas les différents états mais les différentes valeurs d'énergie accessibles, tel que l'on peut écrire :

$$\bar{E} = \int E \rho_E(E) dE \quad \text{Moyenne statistique bis}$$

Les fluctuations microscopiques temporelles d'une observable ont vues ici comme une succession de processus aléatoires ; les densités de probabilité $\rho_\Gamma(\Gamma)$ ou $\rho_E(E)$ sont reliées aux probabilités d'occurrence des différents micro-états du système, qui tous correspondent à un même macro-état : l'état d'équilibre du système que nous étudions.

L'hypothèse ergodique

Pour que cette description statistique puisse correctement reproduire l'observation expérimentale et permette de faire des prédictions utiles, un certain nombre de propriétés et d'hypothèses doivent être considérées comme vérifiées par notre système.

La première condition que nous *postulerons* comme vérifiée par le système étudié est **l'hypothèse ergodique**.

Un système ergodique vérifie $\langle E(t) \rangle = \bar{E}$. La valeur moyenne temporelle d'une observable à l'équilibre est égale à sa moyenne statistique.

Très prosaïquement, l'hypothèse ergodique permet de ramener le calcul théorique de $\langle E(t) \rangle$, la quantité que l'on cherche, à celui de \bar{E} .

Prenons un peu plus de recul pour souligner davantage l'intérêt de ce postulat.

La moyenne temporelle $\langle E(t) \rangle$ est calculée en suivant au cours du temps la réalisation nécessairement unique de la dynamique d'un système. Comme évoqué déjà plusieurs fois, **le calcul théorique de l'évolution temporelle du système est matériellement impossible**, car trop complexe. Toutefois, cette **moyenne temporelle** d'une observable **peut se mesurer expérimentalement**, en laissant le système évoluer librement au cours du temps à l'équilibre, et en prenant des points de mesure.

La moyenne statistique \bar{E} est effectuée à l'aide de la loi de probabilité $\rho(E)$: **elle est donc calculable théoriquement si l'on dispose de principes permettant d'obtenir et de définir cette fonction $\rho(E)$** .

C'est le chemin qu'empruntera la physique statistique, en utilisant notamment des modèles microscopiques de la matière combinée à des principes fondamentaux. A l'inverse, il faut noter que la moyenne statistique n'est par principe pas matériellement accessible par l'expérience : il faudrait disposer d'un nombre démesuré de systèmes tous bien préparés dans des conditions identiques pour en tirer expérimentalement $\rho(E)$.

Ensemble statistique

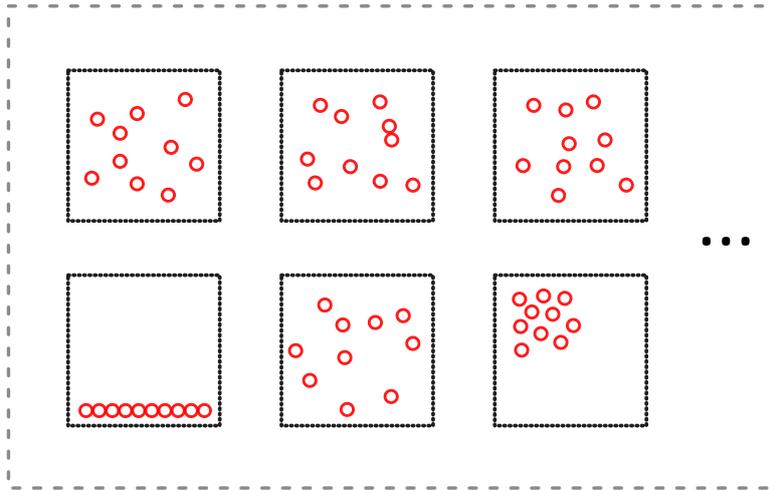


FIGURE 1.5 – Ensemble statistique. Un ensemble statistique est la collection imaginaire de systèmes, chacun placé dans un des micro-états autorisés par les contraintes appliquées au système. Sur cette figure, les différents systèmes possèdent le même nombre N de particules au sein d'un même volume V . En admettant que chaque système possède la même énergie totale E (pas vraiment représentable), l'ensemble suggéré ci-contre serait un ensemble dit **micro-canonique**.

En résumé, le postulat de l'ergodicité du système établit l'égalité entre la quantité \bar{E} calculable théoriquement, mais pas expérimentalement avec la quantité que l'on recherche, $\langle E(t) \rangle$, mesurable expérimentalement mais inaccessible par le calcul direct.

Par ailleurs, l'égalité $\langle E(t) \rangle = \bar{E}$ est la relation établissant la passerelle entre le monde macroscopique des états d'équilibre observables et mesurables, et le monde microscopique qui définit $\rho(E)$.

Les fluctuations des observables suivent le même principe. On peut donc écrire pour la variance d'une observable :

$$\sigma_E(t)^2 = \langle E^2(t) \rangle - (\langle E(t) \rangle)^2 = \sigma_{\bar{E}}^2 = \bar{E}^2 - \bar{E}^2$$

Ensembles statistiques

En physique statistique, les calculs statistiques de moyennes ou de variance s'effectuent sur l'ensemble (fictif, car non nécessairement réalisé expérimentalement) de toutes les réalisations du même système macroscopique sous les mêmes contraintes.

Cette collection imaginaire de système est appelé "**ensemble statistique**", et selon les contraintes que nous considérerons, on dira qu'on travaille dans l'ensemble microcanonique, canonique, ou grand canonique... (voir Figure 1.5)

Il est important de noter que l'approche statistique utilisant les ensembles reste valable même si le nombre de particules du système est faible. L'ensemble statistique regroupe les différentes réalisations microscopiques du système, qui peuvent être innombrables même dans le cas d'un système à une seule particule. Mais à vrai dire le nombre d'états accessibles n'a pas besoin d'être gigantesque non plus pour suivre l'approche. Par exemple, on peut utiliser la physique statistique pour étudier la longueur d'une protéine à l'équilibre, sans que les différents états d'allongement de la protéine ne représente un nombre macroscopique de configurations.

En d'autres termes, le caractère statistique de la physique statistique ne vient pas des "grands nombres", comme dans le cas de systèmes à grand nombre de particules ou de degrés de liberté : il vient de la manière dont on traite les différents états accessibles à un système, indépendamment de leur nombre. Cela n'enlève pas le fait qu'une des motivations spécifiques derrière la physique statistique ainsi que ses réussites parfois spectaculaire sont intrinsèquement liées à sa capacité à traiter des problèmes dont le nombre de degrés de liberté paraît inextricable.

Remarques sur la validité de l'hypothèse ergodique

Il est légitime de se demander dans quelle mesure la moyenne statistique donnerait effectivement le même résultat que la moyenne temporelle mesurée expérimentalement.

En effet, l'estimation de la moyenne temporelle $\langle E(t) \rangle$ ne s'effectue que sur un nombre nécessairement limité de réalisations "particulières", celles obtenues en pratique entre l'instant du début des mesures $t = 0$ et celui de la fin de l'expérience $t = T$.

A l'inverse, la moyenne statistique \bar{E} se calcule par une intégrale effectuée sur *tous* les micro-états décrits dans la loi de probabilité, c'est à dire *tous les micro-états accessibles...même ceux qui ne correspondent pas à l'état d'équilibre macroscopique observé!* *

Il est clair que l'évolution libre d'un système macroscopique à l'équilibre est généralement loin d'explorer l'intégralité des configurations qui lui sont accessibles. On peut prendre l'exemple d'un volume d'un litre de gaz à l'équilibre dans une boîte, observé pendant des années : bien que le mouvement des particules du gaz soit libre, jamais on ne passerait par certaines configurations très particulières, comme une configuration où toutes les particules se retrouveraient dans une même moitié du récipient. En pratique, jamais on observe un gaz dont le volume diminuerait spontanément de moitié, par le simple mouvement aléatoire de ses particules s'arrangeant dans une configuration aussi exotique. Pourtant, l'existence de cette configuration est prise en compte dans le calcul des moyennes statistiques.

L'intuition nous dit, légitimement, que cette configuration est infiniment peu probable, de telle sorte que son poids statistique dans le calcul des valeurs moyennes d'observable - le volume ici - est ridicule. Autrement dit, l'existence de cette configuration dans le support de l'intégrale n'a aucune chance d'affecter quantitativement le résultat de l'intégrale et donc de la moyenne statistique du volume. La question de les inclure ou non dans le calcul devient alors pour l'essentiel une question pratique : il est souvent plus aisé de calculer des intégrales sur l'ensemble des configurations accessibles, plutôt qu'en retranchant sélectivement celles dont on pense qu'elles ne seront pas réalisées.

* Les intégrales dans les moyennes statistiques du paragraphe précédent montrent que les calculs font intervenir par exemple des états de très haute ou très basse énergie, qui ne sont pas forcément réalisés expérimentalement en laissant le système à l'équilibre évoluer et fluctuer.

Ce raisonnement nous suggère une réciproque ; une réalisation expérimentale du système évoluant à l'équilibre explore librement des micro-états, mais un nombre incroyablement grand d'entre eux correspond à un même macro-état : celui qu'on observe à l'équilibre.

Cette population de micro-états hyper-majoritaires (qui serait ici celle des micro-états dans lesquels les particules sont réparties à peu près équitablement dans tout le volume du récipient) est macroscopiquement plus importante que les configurations exotiques que nous venons d'évoquer. Leur nombre leur confère un poids statistique gigantesque dans le calcul des valeurs moyennes d'observables.

Ainsi, pour que l'approche statistique fonctionne, il faut du côté expérimental choisir un temps de mesure T tel que, dans l'intervalle de temps $[0, T]$, on puisse faire l'hypothèse que les micro-états effectivement réalisés par le système sont toujours statistiquement représentatifs pour reproduire l'essentiel des lois de probabilité associées aux observables du système. Dans ce cas, le système parcourt une fraction seulement des états accessibles, mais tous représentatifs de l'équilibre. En parallèle, le calcul des moyennes statistiques bien que portant sur tout l'espace des configurations, n'est affecté quantitativement que par cette même population de micro-états correspondant au macro-état d'équilibre.

Hypothèses ergodiques forte et faible

1.3 Principe fondamental de la physique statistique

Interprétation statistique du second principe de la thermodynamique

Le cœur de la formulation des préceptes de la physique statistique réside en l'interprétation de l'évolution d'un système hors d'équilibre jusqu'à sa position d'équilibre, autrement dit, une interprétation de l'irréversibilité, de l'entropie et du second principe de la thermodynamique.

A la suite des travaux et des premiers succès de Maxwell en théorie cinétique des gaz, Boltzmann emprunte le chemin qui sera fructueux : celui d'une approche statistique de l'évolution d'un système composé de particules en mouvement : la rencontre de la théorie des probabilités et de la physique moléculaire. Boltzmann justifie ses méthodes dans des articles de théorie cinétique des gaz en 1872 [12] :

« The mechanical theory of heat assumes that the molecules of a gas are not at rest, but rather are in the liveliest motion. Hence, even though the body does not change its state, its individual molecules are always changing their states of motion, and the various molecules take up many different positions with respect to each other. The fact that we nevertheless observe completely definite laws of behaviour of warm bodies is to be attributed to the circumstance that the most random events, when they occur in the same proportions, give the same average value. For the molecules of the

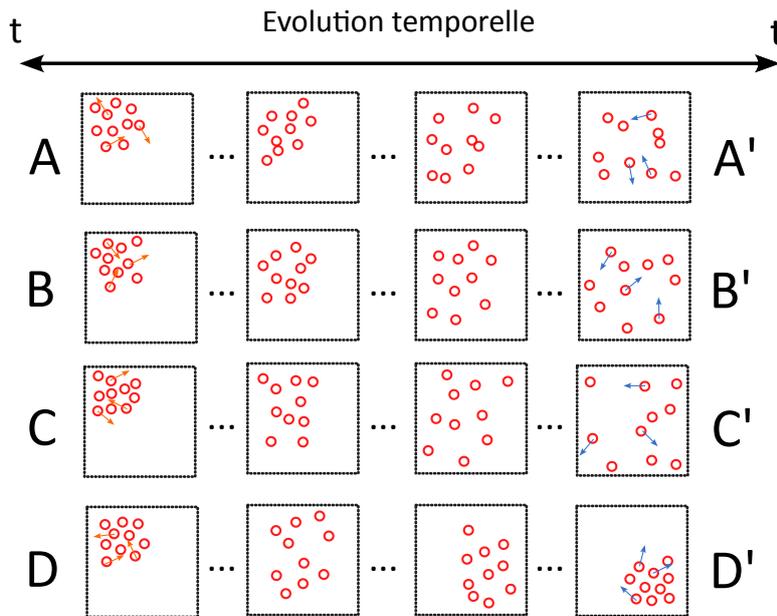
body are indeed so numerous, and their motion is so rapid, that we can perceive nothing more than average values. One might compare the regularity of these average values with the amazing constancy of the average numbers provided by statistics, which are also derived from processes each of which is determined by a completely unpredictable interaction with many other factors. The molecules are likewise just so many individuals having the most varied states of motion, and it is only because the number of them that have, on the average, a particular state of motion is constant, that the properties of the gas remain unchanged. The determination of average values is the task of probability theory. Hence, the problems of the mechanical theory of heat are also problems of probability theory. It would, however, be erroneous to believe that the mechanical theory of heat is therefore afflicted with some uncertainty because the principles of probability theory are used. One must not confuse an incompletely known law, whose validity is therefore in doubt, with a completely known law of the calculus of probabilities; the latter, like the result of any other calculus, is a necessary consequence of definite premises, and is confirmed, insofar as these are correct, by experiment, provided sufficiently many observations have been made, which is always the case in the mechanical theory of heat because of the enormous number of molecules involved »

La vision de Boltzmann est la suivante : considérons un ensemble de sphères parfaitement élastiques enfermées dans un volume donné, sans interactions ou forces extérieures, se déplaçant librement.

Si les sphères sont initialement dans un coin de la boîte puis relâchées (formant une distribution *non-uniforme* dans le volume de la boîte), après un temps court, elles rempliront de manière *uniforme* la boîte. C'est l'évolution attendue, et conforme au second principe. Pour autant, Boltzmann note que rien n'empêche de choisir une autre condition initiale, partant de la distribution uniforme précisément atteinte à la fin de l'exemple précédent, et parcourue en inversant les vitesses des particules. On obtiendrait rapidement une distribution non-uniforme, les sphères regroupées dans un coin de la boîte, ce qui violerait le second principe (voir Figure 1.6).

Une preuve du second principe reposant sur les lois de la mécanique devrait démontrer qu'obtenir un état non-uniforme après mélange de particules est quelque chose d'interdit par les lois mêmes de la physique. Boltzmann note donc qu'il est impossible de formuler une telle démonstration, car tout aussi improbables soient-elles, ces distributions non-uniformes existent bel et bien. Le second principe de peut-être vrai que de manière statistique, et cela est lié à notre capacité à choisir des conditions initiales plutôt que d'autres.

« [...]Indeed it is clear that any individual uniform distribution, which might arise after a certain time from some particular initial state, is just as improbable as an individual non-uniform distribution; just as in the game of Lotto, any individual set of five numbers is as improbable as the set 1,



2, 3, 4, 5. It is only because there are many more uniform distributions than non-uniform ones that the distribution of states will become uniform in the course of time. » [13]

Boltzmann décrit l'irréversibilité de l'évolution d'un système vers l'équilibre, la flèche du temps, comme une évolution progressive depuis des états moins probables vers des états plus probables.

Notre manque de contrôle des particularités microscopiques d'un système implique que quelque soit l'expérience réalisée, les conditions initiales que nous appliquons au système revêtent toujours un caractère un tant soit peu quelconque, c'est à dire qu'il peut y avoir une part d'aléatoire dans le micro-état préparé initialement.

Depuis ces conditions initiales, le système évolue en explorant des micro-états de proche en proche. A chaque instant, le macro-état atteint par le système nous apparaît statistiquement comme celui auquel correspond le plus de micro-états accessibles, c'est à dire le plus probable au sens des différentes configurations microscopiques réalisables.

Par ailleurs, toutes les expériences macroscopiques impliquent un

FIGURE 1.6 – Interprétation statistique de l'irréversibilité. Prenons l'exemple d'un ensemble de particules regroupées dans le coin d'une boîte qu'on laisse se propager. Dans la pratique, notre manque de contrôle des conditions initiales du problème peut être représenté comme un tirage aléatoire parmi d'innombrables configurations initiales (ici A,B,C,D...), dont l'évolution suit les lois déterministes du monde microscopique. Le poids statistique des trajectoires aboutissant à des distributions uniformes de particules (A', B', C') est démesuré par rapport à celles aboutissant à une distribution non-uniforme (D'). L'irréversibilité est le reflet de ce déséquilibre : le seul macro-état observé en pratique est le seul statistiquement probable, car il est associé à d'innombrables micro-états possibles. En regard la trajectoire D-D' est physiquement valable et associée à des micro-états possiblement accessibles, mais repose sur des conditions initiales uniques, donc dont le poids statistique est faible. Ces conditions sont tellement précises qu'elles sont très difficiles à fabriquer précisément et abyssalement improbables à générer en préparant l'expérience au hasard : les expériences dans le sens temporel inverse (de A' vers A etc...) aboutissent aussi à des distributions non-uniformes, mais là encore, il faudrait contrôler parfaitement les positions et vitesses pour préparer précisément l'état initial dans A', B', C'; alors qu'en pratique, préparer le système à notre échelle consiste à nouveau en un tirage au sort entre d'innombrables configurations microscopiques.

nombre de particules si grand qu'en pratique, il existe un unique macro-état pour lequel le nombre de micro-états correspondant est démesurément grand par rapport à tous les autres macro-états. Cet état est l'état d'équilibre.

Ainsi, si l'expérience montre qu'un même état d'équilibre est systématiquement irréversiblement atteint, c'est une question d'apparence statistique : interprété de cette manière, ce principe d'évolution des systèmes n'interdit à aucun moment l'existence de micro-états particuliers, mais affirme que si tous sont possibles, une population démesurée d'entre eux contribuent statistiquement à faire émerger un seul état macroscopique probable, qui dès lors devient l'état d'équilibre certain.

Premier-énoncé du principe fondamental - Entropie de Boltzmann

A la fin de ses travaux de 1877, Boltzmann suggère [13] :

« One could even calculate, from the relative numbers of the different state distributions, their probabilities, which might lead to an interesting method for the calculation of thermal equilibrium. »

L'interprétation de Boltzmann associe **nombre de micro-états, probabilité d'observer un macro-état, et sens de l'évolution d'une transformation**, qui est associée depuis la formulation du second principe de Clausius à l'augmentation de l'entropie.

Boltzmann comprend donc qu'il y a un **lien entre entropie et nombre d'états accessibles à un système**, et probabilité d'obtenir un état donné. La première étape de son raisonnement est de se donner une règle pour attribuer une probabilité à un micro-état donné :

- Pour un système isolé, par définition, toutes les grandeurs extensives comme l'énergie E , le volume V ou le nombre N de particules sont fixées.
- L'ensemble des micro-états accessibles sont donc associés à des grandeurs extensives de même valeur, et il est impossible de les distinguer ou de les différencier par des mesures globales portant sur ces grandeurs.
- Le système étant isolé, il est raisonnable de conclure qu'il n'existe aucune influence extérieure et aucune autre information n'est susceptible de favoriser l'observation d'un micro-état particulier plutôt qu'un autre.

Principe fondamental de la physique statistique (version Boltzmann)

Le principe fondamental de la physique statistique postule :

Pour un système isolé à l'équilibre, tous les micro-états accessibles

sont équiprobables.

On en déduit ainsi directement

$$P_r = \frac{1}{\Omega} \quad (1.1)$$

avec Ω le nombre total de micro-états accessibles.

Ce principe étant...un principe, son énoncé ne découle pas d'une démonstration. Toutefois, il repose sur des arguments raisonnables, dont les conséquences, comme nous le verrons, n'ont jamais été contredites par l'expérience.

Boltzmann présentera dans un autre article les premiers éléments sa méthode de calcul du lien entre entropie et probabilité, (traduit ici [14]) qui sera raffinée et plus formellement mis en équation par Max Planck. On en retient la forme proposée par Boltzmann pour l'entropie :

Entropie de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1.2)$$

L'entropie d'un système dans un macro-état donné est proportionnelle au nombre Ω de micro-états qui lui correspondent à ce même macro-état. La constante k_B est la constante de Boltzmann et vaut $1.380649 \cdot 10^{-23} \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$.

C'est une fonction croissante du nombre d'états accessibles. C'est par ailleurs, grâce aux propriétés du logarithme, une fonction extensive. En combinant un premier système isolé, dont le nombre d'états accessibles Ω_1 donne une entropie S_1 , et un second système isolé indépendant à Ω_2 états accessibles et d'entropie S_2 , on obtient bien un système total dont le nombre d'états accessibles est $\Omega_1 \times \Omega_2$ et l'entropie totale $S_1 + S_2$.

Si l'entropie évolue au cours d'une transformation, c'est le reflet d'une évolution macroscopique du système qui parcourt des états de plus en plus probables, c'est à dire dont le poids statistique relatif du nombre de micro-états qui leur correspondent est croissant.

Généralisation de l'entropie de Boltzmann : l'entropie statistique (ou entropie de Gibbs)

L'expression de l'entropie de Boltzmann a été définie dans l'ensemble microcanonique. Le propre de la physique statistique sera de s'intéresser à des systèmes non-isolés, pour lesquels les différents micro-états ne sont pas équiprobables.

On utilisera pour l'essentiel du cours la définition suivante de l'entropie, formulée par Gibbs. Elle fait apparaître explicitement la distribution de probabilité des états et sera donc généralisable aux différents ensembles statistiques. Cette formulation de l'entropie est appelée **entropie statistique** :

Définition de l'entropie statistique

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r \quad (1.3)$$

Calculons l'entropie d'un système isolé :

$$\begin{aligned} S_{\text{isole}} &= -k_B \sum_r \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \\ &= -k_B \Omega \left(\frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \right) \\ &= k_B \ln \Omega \end{aligned}$$

Cette expression converge donc bien vers l'entropie de Boltzmann dans l'ensemble micro canonique.

Reformulation du principe fondamental (dans sa forme plus courante actuellement)

Le principe fondamental de la physique statistique est initialement une manière de ré-exprimer le second principe de la thermodynamique. Maintenant que l'entropie est une grandeur bien définie et généralisée, le principe fondamental de la physique statistique prend la forme du **principe d'entropie maximale**, qui est celui que nous utiliserons en pratique pour établir les résultats du cours.

Il affirme :

Principe fondamental - Principe d'Entropie Maximale

La loi de probabilité P_r des micro-états r accessibles à un système à l'équilibre, *isolé ou non*, est la loi de probabilité P_r qui maximise l'entropie $S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$ en étant compatible avec les contraintes appliquées au système.

Le terme de **contrainte** est important : formellement, il s'agira de relations liant les probabilités des micro-états. Ainsi, la première contrainte dont il faut systématiquement tenir compte est la relation de fermeture :

Relation de fermeture

$$\sum_r P_r = 1 \quad (1.4)$$

Nous reviendrons plus tard sur les différentes formes que peuvent revêtir les autres contraintes appliquées au système : en pratique, les différents ensembles statistiques dans lesquels nous allons travailler sont associés à différents jeux de contraintes subies par le système.

Compatibilité des deux énoncés - multiplicateurs de Lagrange

Nous allons démontrer ici que le principe d'entropie maximale permet de retrouver la condition d'équiprobabilité des micro-états pour un système isolé. Commençons par mettre en équation la condition de maximisation de l'entropie.

$$\forall r_0, \quad \frac{\partial S}{\partial P_{r_0}} = 0 \text{ et } \sum_r P_r = 1$$

De là, on utilise la **méthode des multiplicateurs de Lagrange**. Cette méthode a exactement pour but de trouver le maximum d'une fonction définie par plusieurs paramètres en présence de relations contraignant les valeurs mutuelles de ces différents paramètres.

Le fondement de la méthode des multiplicateurs de Lagrange repose sur le fait que la maximum d'une fonction $S(P_{r_0}, P_{r_1}, \dots, P_{r_N})$ en présence de contrainte est le même que celui d'une autre fonction de variables similaires f :

$$f(P_{r_0}, P_{r_1}, \dots) = S(P_{r_0}, P_{r_1}, \dots) + \lambda \left(\sum_r P_r - 1 \right) = -k_B \sum_r P_r \ln P_r + \lambda \left(\sum_r P_r - 1 \right)$$

où nous avons introduit un le scalaire λ qui est le multiplicateur de Lagrange donnant son nom à la méthode. Ce multiplicateur vient en facteur du dernier terme entre parenthèses, dont on sait qu'il vaut 0 lorsque la contrainte de la relation de fermeture est vérifiée. Nous le laissons explicitement dans l'expression, c'est à dire que nous écrivons la fonction f comme si cette contrainte était relâchée. Cherchons le maximum :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial P_{r_0}} = 0 &\longrightarrow -k_B (\ln P_{r_0} + 1) + \lambda \\ &\longrightarrow P_{r_0} = \exp \left[\frac{\lambda}{k_B} - 1 \right] \end{aligned}$$

On obtient que la valeur de la probabilité d'un micro-état r_0 est indépendante de r_0 ! En d'autres termes, P_{r_0} est une constante. Considérant qu'il y a un nombre Ω de micro-états r accessibles, la relation de fermeture impose alors :

$$P_r = \text{constante} \longrightarrow \sum_r P_r = \Omega P_{r_0} = 1 \longrightarrow P_{r_0} = \frac{1}{\Omega}$$

Ainsi, le principe d'équiprobabilité des micro-états d'un système isolé s'avère être une condition de maximisation de l'entropie.

On notera que la valeur du paramètre λ n'a en vérité pas d'importance très particulière ici, mais est un artifice de calcul pour parvenir à notre conclusion.

Entropie et théorie de l'information

L'entropie peut-être interprétée du point de vue de la théorie de l'information, ce qui permet une construction raisonnée de la notion d'entropie statistique, et permet d'interpréter en quoi une distribution de probabilité donnée peut correspondre à une maximisation de l'entropie.

La question de base de la théorie de l'information est d'introduire une mesure de la quantité d'information d'un événement. Pour préciser ce que nous entendons par événement, nous prenons deux exemples. Tout d'abord, nous considérons un lancer de dés répété quatre fois. L'événement est alors une liste ordonnée telle que 1, 6, 4, 2. Un deuxième exemple est un système physique quantique qui peut occuper plusieurs états quantiques notés r . L'événement est le résultat de la mesure qui fournit l'état r dans lequel se trouve le système. Le but de la discussion est d'illustrer l'idée que l'entropie est une mesure de la quantité d'information manquante sur le système.

Considérons le cas d'un système physique pour lequel nous savons qu'il est dans l'état r_0 de sorte que $P_{r_0} = 1$ et $P_r = 0$ pour tous les autres états r . Dans ce cas, il n'y a pas d'information manquante. On peut constater que la formule de l'entropie statistique donne 0. Pour toute autre distribution de la loi des P_r , la formule montre que l'entropie est positive. Ce premier exemple montre que l'entropie croît avec l'information manquante. Ici, l'information manquante est le fait de ne pas savoir avec certitude quel est l'état dans lequel se trouve le système. Si le nombre d'états possibles augmente, alors l'entropie augmente.

Revenons maintenant en arrière et examinons le lien entre information et probabilité. Supposons que l'on effectue 600 lancers de dés et que l'on trouve que le résultat est toujours 1. C'est un résultat extrêmement peu probable. C'est si peu probable que si cela arrivait, vous penseriez que les dés sont pipés et vous demanderiez à examiner les dés de près. A contrario, si l'on trouve 100 fois le 1, 99 fois le 2, 101 fois le 3, etc, vous ne serez pas surpris et ne prêterez pas grande attention aux dés. Dans le premier cas, un événement rare attire votre attention. L'événement rare contient de l'information : le dé est pipé. Le second cas est très probable et contient peu d'information. Prenons un second exemple. L'événement est la liste des températures à Paris pendant un an. Si les températures sont dans la fourchette [0C,25C], les événements sont probables et vous ne vous attendez pas à ce que les télévisions étrangères en fassent état. Si la liste contient -40C, c'est une valeur très peu probable. Il est vraisemblable que l'on en parlera dans la presse. On voit donc que les événements rares contiennent de l'information. L'information est ainsi une fonction de croissante de la probabilité.

Revenons à la discussion initiale. Nous considérons un système qui peut être dans plusieurs états r . Ne pas savoir dans quel état se trouve le système est une information manquante. On cherche à introduire une fonction $H(P_r)$ qui mesure la quantité d'information manquante. La discussion qui précède montre que la fonction H est décroissante. Nous ajoutons maintenant une hypothèse et considérons le cas d'un événement A constitué de deux événements indépendants B et C. Par exemple, quatre jets de dé est le résultat de deux premiers jets de dés suivi de deux autres jets de dés. Comme les jets de dés sont indépendants, on peut écrire :

$P(A) = P(B \text{ et } C) = P(B)P(C)$. Il s'en suit que $H[P(A)] = H[P(B)P(C)]$. Nous cherchons une fonction qui mesure l'information et qui soit additive de sorte que $H[P(B)P(C)] = H[P(B)] + H[P(C)]$. La seule fonction qui vérifie $f(xy) = f(x) + f(y)$ est le logarithme. Ceci entraîne $H(P) \ln(P)$ où K est une constante arbitraire positive. Le signe négatif provient du fait que la fonction doit être décroissante. Nous avons donc trouvé que la mesure de la quantité d'information manquante est donnée par $-K \ln P$ si l'on veut satisfaire aux deux contraintes : fonction décroissante de P_r et fonction additive. Il ne nous reste plus qu'à introduire la valeur moyenne de cette quantité et à l'appeler entropie :

$$= -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

1.4 Résoudre un problème de physique statistique en pratique

Dans cette partie, on aborde les aspects pratiques du calcul des grandeurs statistiques qui nous intéresseront pendant tout le cours. Prenons un système dont les micro-états ont pour variable E par exemple. La moyenne statistique de l'énergie s'écrit alors :

Moyenne statistique

$$\bar{E} = \sum_r E_r P_r$$

où r désigne un micro)état accessible ; P_r est la probabilité d'occurrence associée à ce micro-état r ; et E_r est l'énergie du micro-état r .

La variance s'écrit de manière analogue :

Variance statistique

$$\sigma_{\bar{E}}^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \sum_r E_r^2 P_r - \left(\sum_r E_r P_r \right)^2$$

Aboutir à une forme explicite de ce calcul applicable aux différents problèmes que nous rencontrerons consiste en un certain nombre d'étapes de modélisation :

1. **Définir et modéliser les micro-états r** : c'est-à-dire associer des paramètres et des variables à ces micro-états et fixer les bornes de ces variables.

Plusieurs possibilités existent :

- En mécanique quantique, un micro-état r est défini par une liste $\{n, l, m\}$ de nombres quantiques pour chacune des particules du système.

Dans le cas de l'état électronique d'un atome d'hydrogène, n est le nombre quantique principal, qui est un entier naturel, l un entier relatif compris entre $-n$ et $+n$, etc...

- En mécanique classique, un micro-état r est donné par une liste de sextuplets $\{\mathbf{r}_0, \mathbf{p}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1\}$ avec $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$, $\mathbf{p}_0 = (p_{x_0}, p_{y_0}, p_{z_0})$, donnant la position et l'impulsion de toutes les particules du système.

Dans le cas d'une particule confinée dans une boîte de volume L^3 mais se déplaçant librement sans limite relativiste, on a par exemple $x_0 \in [-L/2; L/2]$, $p_{x_0} \in]-\infty; +\infty[$.

- Enfin, on peut bien sûr adopter tout modèle librement conçu, faisant intervenir des paramètres qui semblent pratiques ou pertinents pour définir et différencier les micro-états d'un système : orientation d'une particule, nombre de particules à un emplacement donné d'un système, taille... tout est imaginable et on n'oubliera pas que les méthodes de la physique statistique peuvent s'appliquer bien au-delà de la seule physique.

On retiendra avant tout qu'un micro-état r est défini par une liste de valeurs de paramètres parmi toutes les listes possibles pouvant être générées par l'ensemble de ces mêmes paramètres.

2. Établir les relations entre les grandeurs à calculer et les paramètres définissant les micro-états r .

Prenons l'exemple d'un oscillateur harmonique 1D. Un micro-état r est donné par le couple $\{x_r, p_{x_r}\}$. L'énergie du micro-état s'écrit alors $E_r = \frac{kx_r^2}{2} + \frac{p_{x_r}^2}{2m}$ avec $x_r \in]-\infty; +\infty[$ et $p_{x_r} \in]-\infty; +\infty[$.

3. Calculer la loi de probabilité P_r associée aux micro-états r .

La loi de probabilité peut être tirée du principe fondamental de la physique statistique et prend des formes différentes selon l'ensemble statistique de travail. La définition de ces lois de probabilités est l'objet des sections et chapitres suivants.

4. Effectuer la ou les sommes apparaissant dans les calculs.

Cette étape revêt parfois quelques aspects mathématiques d'ordre technique que nous aborderons notamment en TD.

1.5 Qu'est-ce qu'un gaz en physique ?

Le concept de gaz en physique théorique désigne un ensemble très vaste de situations physiques dépassant largement l'image traditionnelle de l'air emplissant un ballon.

Un gaz est un ensemble de particules, en interaction ou non, se déplaçant (quasi-)librement selon un mouvement aléatoire, au sein du volume auquel elles ont accès.

Notion de particules.

L'utilisation du mot particules n'est pas anodine : on peut tout à fait parler de gaz *atomique*[†], de gaz de molécules (comme le gaz carbonique, contenant du CO₂), mais on peut aussi tout à fait parler de **gaz d'électrons**, ou de **gaz de photons**.

Dans ces deux derniers cas, la nature quantique de ces particules élémentaires fait qu'on parlera de ces gaz comme des **gaz quantiques**, respectivement un **gaz de fermions** et un **gaz de bosons**.

Volume

Un aspect important d'un gaz est qu'il occupe intégralement le volume de son conteneur, les particules étant généralement très éloignées les unes des autres, suffisamment en tout cas pour que leurs interactions soient limitées et pour que le mouvement reste quasi-libre[‡].

En ce sens, un gaz se distingue d'un liquide car un liquide, bien qu'il n'ait pas de forme définie, possède un volume précis, lié au fait que les particules qui le composent sont proches et interagissent fortement.

Un cran plus loin, le solide possède une forme et un volume précis : les particules qui le composent ne peuvent bouger librement ; elles sont fortement contraintes par les interactions qui donnent lieu aux liaisons solides et ne bougent en moyenne qu'autour d'une position d'équilibre.

Particules en mouvement

Dire que les particules sont en mouvement, c'est dire que chaque particule du gaz possède une énergie propre qui est en premier lieu et pour partie l'**énergie cinétique** associée à ce mouvement.

Selon les degrés de liberté de la particule et sa géométrie, cette énergie peut se limiter à celle de **translation** (qui existe toujours pour des particules massives, qu'elles soient considérées comme ponctuelles ou non), ou posséder d'autres termes comme l'énergie cinétique de **rotation**

[†] (Ils se résument aux gaz nobles dans les conditions normales de température et de pression), mais peuvent être formés à partir d'autres éléments de la classification périodique dans des conditions plus extrêmes, comme les vapeurs atomiques de rubidium utilisées en physique quantique

[‡] On peut donc fixer arbitrairement le volume d'un gaz de N particules, ce qui peut bien sûr avoir des conséquences sur le reste des grandeurs qui le définissent.

(dès lors que la particule possède un moment d'inertie non nul), ou une énergie cinétique de **vibration** (dès lors que la particule n'est pas considérée comme un objet rigide mais possède des degrés de liberté de mouvement internes ; la vibration serait ici l'oscillation de deux atomes liés au sein d'une molécule autour de leur position d'équilibre). Parler d'un gaz, c'est donc déjà invoquer des pistes pour **modéliser l'énergie des micro-états d'un système**.

Interactions et mouvement libre ou quasi-libre.

La notion de "liberté" du mouvement fait référence à l'existence ou non d'**interactions** au sein du système qui affecteraient au sens large le mouvement des particules.

Lorsque les particules sont indépendantes et n'ont pas d'interaction mutuelles (et que le système n'est pas soumis à des interactions extérieures), **le mouvement est libre. Alors, l'énergie du système se limite à l'énergie cinétique des particules qui composent le gaz.**

A l'inverse, on peut écrire le modèle d'un gaz en choisissant de tenir compte d'interactions. Cela fait généralement référence à des forces existant entre particules et susceptibles d'affecter leur mouvement[§]. Tant que l'on parle d'un gaz, il est entendu que ces interactions restent faibles : elles ne vont pas contraindre les particules à se lier entre elles, auquel cas on aurait une transition de phase du système. Le mouvement des particules n'est alors plus libre, mais "quasi"-libre. Les interactions que l'on considère dépendent de la position (absolue ou relative) des particules au sein du système. Pour les modéliser, on fait donc appel au concept de potentiel (et de champ de potentiel). Cela se traduit très concrètement dans la modélisation de l'énergie de chaque particule du gaz par l'apparition d'un terme d'**énergie potentielle** qui s'additionne à l'énergie cinétique.

Modèles de gaz

Pour désigner un modèle précis de gaz, on adjoint généralement au terme "gaz" un certain nombre d'adjectifs qui désignent un certain nombre d'**hypothèses** concernant la **nature des particules**, leur **géométrie**, et les **interactions** mutuelles qu'elles subissent ou non.

Un gaz parfait désigne ainsi un gaz de particules massives considérées comme ponctuelles, sans interactions mutuelles. C'est un modèle très pratique, car il permet d'obtenir facilement et analytiquement des lois physiques, comme la loi des gaz parfaits, qui permet d'effectuer des prédictions théoriques de précision satisfaisante pour de très nombreuses situations et applications. **Dire que l'on va appliquer le modèle du gaz parfait à un système est la manière que le physicien a de dire que**

[§] L'exemple le plus notable est celui des interactions de Van der Waals dans des gaz moléculaires. Bien que globalement neutres, une molécule reste une distribution de charges positives et négatives. Les distributions de charges de molécules peuvent s'influencer mutuellement. A l'aide de calculs classiques d'électrostatique, il est possible de montrer que l'interaction entre les moments dipolaires de deux molécules en interaction résulte en une faible force attractive entre les deux molécules

L'énergie cinétique de chaque particule est une énergie cinétique de translation libre dans le volume V .

Comme tout modèle, celui des gaz parfaits reste une simplification : la réalité expérimentale fait que de nombreux gaz ne vérifient pas la loi des gaz parfaits au-delà d'un certain degré de précision, et la recherche de prédictions théoriques plus fidèles peut nécessiter de modéliser plus finement le système. On peut faire alors appel à un modèle de gaz réel. Ce terme renvoie vers différents modèles théoriques - on parle par exemple de gaz de Van der Waals pour un modèle gaz prenant en compte les interactions de Van der Waals, par le biais de paramètres *ad hoc* dans l'équation d'état ou pour des approches plus poussées.

Concepts et idées clés du chapitre

Concepts fondamentaux de la physique statistique

- Notion de système à l'équilibre, de micro-état.
- Description des fluctuations à l'équilibre comme une suite de micro-états.
- Modélisation mathématique : moyennes, variances d'observables, calculées sur des ensembles statistiques.
- Interprétation de l'entropie comme une mesure du nombre de micro-états - et de manière complémentaire, comme une mesure du manque d'informations sur un système.
- Principe fondamental de la physique statistique sous la forme d'un principe d'entropie maximale.
- Interprétation qualitative du second principe de la thermodynamique comme une évolution temporelle vers les états macroscopiques les plus probables au regard de la quantité de micro-état associés.
- Interprétation de la notion de gaz en physique pour comprendre la modélisation d'un problème.

L'objectif de ce chapitre est d'introduire une méthode générale de calcul de la loi de probabilité P_r , de la moyenne et des fluctuations de grandeurs propres à un système, dans un des cas les plus courants rencontrés en physique statistique : un système sujet à des échanges d'énergie. Cela nous permettra d'exposer un premier ensemble de résultats généraux de la physique statistique. Nous appliquerons explicitement le formalisme et effectuerons les calculs de l'étude des gaz parfaits, ce qui nous permettra de retrouver les résultats connus de la thermodynamique.

2.1 Système en contact avec un thermostat. Ensemble canonique . .	45
2.2 Application à l'étude du modèle du gaz parfait monoatomique .	49

2.1 Système en contact avec un thermostat. Ensemble canonique

On considère cette fois un système *non* isolé, mais échangeant de l'énergie avec un **réservoir**.

Un réservoir est un second système en contact avec celui étudié, et qui est considéré à l'équilibre et suffisamment grand pour que les échanges qu'il effectue avec le système étudié ne soient jamais en mesure d'affecter son état macroscopique. Un exemple : une canette de liquide placée dans un grand réfrigérateur est un système en contact avec un réservoir.

Dans cette situation, l'énergie des micro-états du système n'est *pas* fixée : elle fluctue au cours du temps, puisqu'à tout moment, le réservoir peut lui céder un peu d'énergie, ou au contraire, en recevoir de la part du système. A l'équilibre, l'énergie du système possède une moyenne et ses fluctuations sont associées à une variance. On introduit l'énergie E_r d'un micro-état r : elle n'est plus identique pour tous les micro-états.

Comme exposé lors du chapitre introductif, nous allons approcher l'évolution à l'équilibre de l'énergie du système d'un point de vue statistique : l'ensemble statistique qui correspond à cette situation est appelé **l'ensemble canonique**.

L'équilibre macroscopique est réalisable : nous savons, à la fois intuitivement et grâce aux apports de la thermodynamique classique, que cet équilibre est défini à une condition : la température du système doit être égale à celle du réservoir. Cette température est alors la température d'équilibre, et elle reste constante. A l'échelle microscopique, des échanges d'énergie existent et les fluctuations se poursuivent.

L'objectif de l'approche statistique est en premier lieu le calcul de la moyenne statistique \bar{E} , la grandeur d'équilibre qui fait le pont entre le microscopique et le macroscopique.

Loi de probabilité canonique

Notre objectif est de trouver la loi de probabilité des P_r en introduisant l'énergie E_r dans le problème comme paramètre (car l'énergie n'est plus fixée).

On applique le principe d'entropie maximale, c'est à dire que notre objectif est de :

$$\begin{aligned} \text{Maximiser } S(P_{r_0}, \dots, P_{r_N}) &= -k_B \sum_r P_r \ln P_r \\ \text{avec les contraintes : } \sum_r P_r &= 1 \\ \text{et } \sum_r P_r E_r &= \bar{E} \end{aligned}$$

On applique la méthode des multiplicateurs de Lagrange, c'est à dire que le problème précédent revient à trouver le maximum de la fonction :

$$f = S \lambda_1 \left(\left(\sum_r P_r \right) - 1 \right) + \lambda_2 \left(\left(\sum_r E_r P_r \right) - \bar{E} \right)$$

On recherche donc à satisfaire $\forall r, \frac{\partial f}{\partial P_r} = 0$. Ecrivons cette condition pour un micro-état r_0 donné :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial P_{r_0}} &= -k_B \ln P_{r_0} - k_B + \lambda_1 + \lambda_2 E_{r_0} = 0 \\ \longrightarrow P_{r_0} &= \exp \left(\frac{\lambda_1}{k_B} + \frac{\lambda_2}{k_B} E_{r_0} - 1 \right) \\ &= \exp \left(\frac{\lambda_1}{k_B} - 1 \right) \exp \left(\frac{\lambda_2}{k_B} E_{r_0} \right) \end{aligned}$$

La probabilité d'occurrence d'un micro-état donné r_0 est le produit du terme $\exp \left(\frac{\lambda_1}{k_B} - 1 \right)$ qui est constant par rapport à r_0 , et d'un second terme $\exp \left(\frac{\lambda_2}{k_B} E_{r_0} \right)$ qui dépend de r_0 via l'énergie E_{r_0} du micro-état. Pour des aspects pratiques que nous allons voir immédiatement, nous réécrivons les multiplicateurs de Lagrange et la probabilité obtenue précédemment en posant $\exp \left(\frac{\lambda_1}{k_B} - 1 \right) = 1/Z$ et $\exp \left(\frac{\lambda_2}{k_B} E_{r_0} \right) = \exp(-\beta E_{r_0})$. On obtient :

Probabilité canonique associée à un micro-état r_0 - fonction de partition canonique

$$P_{r_0} = \frac{\exp(-\beta E_{r_0})}{Z} \quad (2.1)$$

β est appelée la température statistique^a.

Z est un nombre réel. On vérifie aisément que la relation de fermeture $\sum_r P_r = 1$ donne une expression explicite de Z :

$$Z = \sum_r \exp(-\beta E_r) \quad (2.2)$$

Z est communément appelée la fonction de partition^b. Sous cette dernière forme, on voit que la fonction de partition peut-être interprété comme un facteur de normalisation de la loi de probabilité :

$$P_{r_0} = \frac{\exp(-\beta E_{r_0})}{\sum_r \exp(-\beta E_r)} \quad (2.3)$$

^a Pour le moment, ce paramètre est arbitrairement introduit sous la forme $\beta = -\frac{\lambda_2}{k_B}$. Nous verrons bientôt que cela facilitera un travail d'identification avec les résultats de la thermodynamique (et on verra bientôt que $\beta = \frac{1}{k_B T}$).

^b La notation usuelle Z vient du terme allemand *Zustandsumme*, « somme sur les états » en français, qui fait directement référence à l'expression précédente.

Valeur moyenne

\bar{E} est fixée à l'équilibre, et par définition :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_r P_r E_r \\ &= \sum_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} E_r \end{aligned}$$

Or

$$\begin{aligned} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} &= \sum_r -\frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_r}) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{\partial Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

On obtient finalement :

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \left(= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \quad (2.4)$$

l'énergie \bar{E} peut être déduite par dérivation du logarithme de la fonction de partition. En ce sens, on interprète parfois $\ln Z$ comme un potentiel.

Nous venons d'obtenir les premiers résultat majeur du cours. Rappelons que selon nos postulats, \bar{E} correspond à la valeur prise par l'énergie d'un système à l'équilibre. Il sera donc possible de comparer directement cette valeur à celle obtenue par la thermodynamique classique (qui permet par exemple de calculer l'énergie interne de l'état final d'un système ayant subi une transformation vers un nouvel état d'équilibre).

Fluctuations statistiques

Le formalisme de la physique statistique permet de calculer les fluctuations statistiques de grandeurs, qui, par suite de l'hypothèse ergodique,

correspondent aux fluctuations temporelles autour de l'équilibre observables expérimentalement.

Il est important de noter qu'à ce stade, nous dépassons les possibilités offertes par la thermodynamique, qui ne contient pas d'outil de modélisation des fluctuations.

Partons de la définition de la variance des fluctuations :

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - (\overline{E})^2$$

La partie précédente nous permet de démontrer que $(\overline{E})^2 = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2$. On calcule séparément $\overline{E^2}$:

$$\begin{aligned} \overline{E^2} &= \sum_r E_r^2 P_r \\ &= \sum_r E_r^2 \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (e^{-\beta E_r}) \\ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_r e^{-\beta E_r} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \end{aligned}$$

On obtient ainsi :

Variance statistique de l'énergie dans l'ensemble canonique

$$\sigma_E^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (2.5)$$

Souvenons-nous que $\overline{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$: la moyenne de l'énergie apparaît comme la dérivée première d'un potentiel $\ln Z$.

La variance apparaît elle comme la dérivée seconde du même potentiel (au signe près).

Entropie et identification avec la thermodynamique classique

Calculons l'entropie dans l'ensemble canonique à l'aide de la loi de probabilité obtenue précédemment :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_r P_r \ln P_r \\ &= -k_B \sum_r P_r [-\beta E_r - \ln Z] \\ &= -k_B [(-\beta) \underbrace{\sum_r P_r E_r}_{=\overline{E}} - \ln Z \underbrace{\sum_r P_r}_{=1}] \\ &= k_B \beta \overline{E} - k_B \ln Z \end{aligned}$$

$\ln Z$ est une fonction explicite de β mais ne dépend pas de \bar{E} . On en déduit $\frac{\partial S}{\partial \bar{E}} = k_B \beta$.

Or, en thermodynamique classique, les identités thermodynamiques permettaient notamment d'obtenir $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$.

Par identification entre la physique statistique et la thermodynamique classique, on pose :

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.6)$$

ce qui justifie l'appellation courante de β comme température statistique...bien que formellement, β est relié à l'inverse de la température thermodynamique!

2.2 Application à l'étude du modèle du gaz parfait monoatomique

Dans cette section, on applique les résultats de l'ensemble canonique à un exemple précis pour d'une part, illustrer et approfondir les éléments de démarche générale de résolution des problèmes en physique statistique, et d'autre part, obtenir de premiers résultats physiques essentiels.

Le problème est le suivant. On considère un gaz parfait monoatomique de N particules à l'équilibre, décrit dans l'ensemble canonique. **Quelle est la valeur de son énergie à l'équilibre, et la variance des fluctuations d'énergie, la capacité calorifique de ce gaz ?**

Explicitation du modèle et du cadre du problème

La première étape est l'interprétation de l'énoncé du problème afin de lister toutes les hypothèses qui permettront de décrire précisément le système.

Le système considéré est un **gaz parfait monoatomique** : ce terme nous donne les hypothèses avec lesquelles nous devons travailler pour modéliser le système, à savoir que nous travaillerons avec un gaz de N particules, considérées comme des particules ponctuelles et massives, sans interactions entre elles, en mouvement libre dans un volume V .

Le système est à l'équilibre, en contact avec un thermostat à la température T .

Les particules en mouvement étant ponctuelles, leur énergie cinétique se résume à une énergie cinétique de translation. En plus de l'absence d'interactions. Il n'y a pas de champ externe, de force appliquée au système : il n'y a donc pas d'énergie potentielle à prendre en compte.

La deuxième étape est de formaliser la modélisation du problème d'un point de vue mathématique, c'est-à-dire notamment identifier les paramètres pertinents et mettre en place des notations pour désigner et lister de manière systématique les micro-états accessibles du système, et

d'initier le calcul explicite de l'énergie de chacun des micro-états, avec en point de mire le calcul de la fonction de partition.

Approche quantique du calcul : nombres quantiques et valeurs propres de l'hamiltonien

Description quantique des états

La physique statistique appliquée à des systèmes physiques est pour l'essentiel une théorie de la mécanique : il s'agit bien d'étudier le mouvement des particules. Or, le mouvement libre de particules dans une boîte de volume V porte usuellement un autre nom en mécanique quantique : on parle de particule dans un puits de potentiel infini 3D, manière de dire qu'une particule quantique est confinée de manière définitive à l'intérieur du volume.

En mécanique, décrire le mouvement des particules, c'est résoudre les équations du mouvement. En mécanique quantique, l'objet dont on étudie le mouvement est représenté par une fonction d'onde Φ et l'équation du mouvement est l'équation de Schrödinger appliquée à un hamiltonien H :

$$H\Phi = E\Phi$$

Résoudre l'équation de Schrödinger, c'est identifier les "mouvements possibles" des particules, en identifiant les états possibles de cette particule : il s'agit donc d'identifier les vecteurs propres et les valeurs propres de cette équation, respectivement les vecteurs d'ondes propres et les énergies propres des états du mouvement que l'on recherche.

L'hamiltonien représente l'énergie du système, qui est la somme de l'énergie cinétique de chacune des particules. Ici l'hamiltonien est une somme de N opérateurs, chacun des termes étant l'opérateur associé à la translation libre de chacune des particules :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$$

Pour simplifier les calculs, on va s'intéresser avant tout à l'hamiltonien d'une seule particule, dont on peut expliciter l'action en tant qu'opérateur :

$$h = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = h_x + h_y + h_z$$

On peut alors chercher les solutions de l'équation aux valeurs propres de l'énergie par séparation des variables, en posant $\Phi(x,y,z) = \Phi_x(x)\Phi_y(y)\Phi_z(z)$. On obtient alors :

$$h\phi = (h_x + h_y + h_z)\phi_x\phi_y\phi_z = E\phi_x\phi_y\phi_z$$

$$\frac{h_x \phi_x(x)}{\phi_x} + \frac{h_y \phi_y}{\phi_y} + \frac{h_z \phi_z}{\phi_z} = E$$

Et l'on est amené à résoudre $h_i \phi_i = E_i \phi$ pour $i = x, y, z$ et avec $E = E_x + E_y + E_z$.

Les conditions aux limites de la boîte sont données par $\phi_i(0) = \phi_i(L) = 0$ et la condition de normalisation est donnée par $\int |\phi_x(x)|^2 dx = 1$.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi_x(x)}{\partial x^2} = E_x \phi_x(x)$$

La solution générale s'écrit :

$$\phi_x(x) = A \sin(k_x x) + B \cos(k_x x) \quad \text{avec} \quad E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$$

Les conditions aux limites donnent $B = 0$ et $k_x = \frac{n_x \pi}{L}$. La condition de normalisation donne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi_x(x)|^2 dx = |A|^2 \int_0^L \sin^2(k_x x) dx = |A|^2 \frac{L}{2} = 1$$

Soit au final pour la dimension x :

$$\phi_x(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \quad E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \quad k_x = \frac{n_x \pi}{L}$$

Dans les trois dimensions, on a simplement :

$$\phi(x, y, z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

$$\text{et} \quad E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_i \in \mathbb{N}^*$$

On peut également définir le vecteur d'onde $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ tel que $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Ainsi, l'état d'une particule quantique i dans une boîte, disons rectangulaire, de volume $V = L^3$ est donné par une liste de trois nombres quantiques, trois entiers naturels $n_{i,x}, n_{i,y}, n_{i,z} \in \mathbb{N}$, chacun associé à un des degrés de liberté. Un micro-état du système global peut s'écrire symboliquement :

$$r = \{n_{1,x}, n_{1,y}, n_{1,z}, n_{2,x}, n_{2,y}, n_{2,z}, \dots\}$$

c'est à dire à l'aide d'une liste de $3N$ nombres quantiques.

L'énergie E_r du système s'obtient en calculant les valeurs propres de l'hamiltonien du système.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m}$$

avec m la masse d'une particule du gaz. On peut montrer que les énergies propres de ce système s'écrivent :

$$E_r = \sum_{i=1}^N E_{i,r} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_{i,x,r}^2 + n_{i,y,r}^2 + n_{i,z,r}^2]$$

Fonction de partition : sommations discrètes

En mécanique quantique, la transcription de l'expression générique de la fonction de partition est directe, en reprenant les expressions identifiées plus haut :

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_r e^{-\beta(\sum_{i=1}^N E_{i,r})} = \sum_{\{n_{1,x}, n_{1,y}, n_{1,z}, \dots\}} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_{i,x}^2 + n_{i,y}^2 + n_{i,z}^2]\right)$$

Cette écriture, indique simplement que chacun des différents termes de la somme correspond à un micro-état différent, donc à une combinaison différente de nombres quantiques ; la somme parcourt au total l'intégralité des combinaisons accessibles.

On peut expliciter ce que pourraient être arbitrairement quelques termes de cette somme (qui en contient une infinité!) pour clarifier les choses :

- Un terme correspond au micro-état $\{n_{1,x} = 1, n_{1,y} = 0, n_{1,z} = 0, \dots\}$, dont l'énergie est $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$.
- Un autre terme correspond au micro-état $\{n_{1,x} = 2, n_{1,y} = 0, n_{1,z} = 0, \dots\}$, dont l'énergie est $E = 4 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$.
- Un autre terme correspond au micro-état $\{n_{1,x} = 1, n_{1,y} = 1, n_{1,z} = 0, \dots\}$, dont l'énergie est $E = 2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$.
- Un autre terme correspond au micro-état $\{n_{1,x} = 3000, n_{1,y} = 1234, n_{1,z} = 7, \dots\}$, etc...

Pour expliciter davantage le calcul, l'usage est de réécrire la sommation pour faire apparaître des indices de sommation directement liés aux nombres quantiques. Dans notre exemple :

$$Z = \sum_{n_{1,x}=0}^{+\infty} \sum_{n_{1,y}=0}^{+\infty} \sum_{n_{1,z}=0}^{+\infty} \dots \left[\exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_{i,x}^2 + n_{i,y}^2 + n_{i,z}^2]\right) \right]$$

On peut toutefois tirer parti des propriétés de l'exponentielle pour factoriser davantage l'expression :

$$Z = \sum_{n_{1,x}=0}^{+\infty} \sum_{n_{1,y}=0}^{+\infty} \sum_{n_{1,z}=0}^{+\infty} \dots \left[\prod_{i=1}^N \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_{i,x}^2 + n_{i,y}^2 + n_{i,z}^2] \right) \right]$$

et en notant que les indices de sommation sont tous des variables indépendantes les unes des autres, on obtient :

$$\begin{aligned} Z &= \prod_{i=1}^N \left[\sum_{n_{i,x}=0}^{+\infty} \sum_{n_{i,y}=0}^{+\infty} \sum_{n_{i,z}=0}^{+\infty} \dots \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_{i,x}^2 + n_{i,y}^2 + n_{i,z}^2] \right) \right] \\ &= \prod_{i=1}^N \left[\sum_{n_{i,x}=0}^{+\infty} \sum_{n_{i,y}=0}^{+\infty} \sum_{n_{i,z}=0}^{+\infty} \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_{i,x}^2 + n_{i,y}^2 + n_{i,z}^2] \right) \right] \\ &= \prod_{i=1}^N \zeta = \zeta^N \end{aligned}$$

où $\zeta = \sum_{n_{i,x}=0}^{+\infty} \sum_{n_{i,y}=0}^{+\infty} \sum_{n_{i,z}=0}^{+\infty} \exp \left(-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [n_{i,x}^2 + n_{i,y}^2 + n_{i,z}^2] \right)$ est une fonction de partition calculée sur les états d'une seule particule. Cette étape de factorisation est une étape classique de réduction du problème en physique statistique.

Selon les situations, le calcul peut ensuite aboutir à l'aide de différents éléments techniques : somme de séries, différentes réécritures de la sommation tirant parti de l'indépendance de certains indices de sommation.

A ce stade pour cet exemple, il n'y a pas de manière simple de faire aboutir précisément le calcul de ζ à l'aide de sommes de séries très classiques (suite arithmétique ou géométrique, fonctions tabulées). Il pourrait être évalué très facilement numériquement.

Dans le reste de ce chapitre, nous effectuons un pas de côté pour introduire l'approche de la physique classique pour mener le même calcul de la fonction de partition. Ce-faisant nous introduirons un régime d'approximation, l'approximation classique, dont le domaine de validité est en pratique extrêmement large et extrêmement bien vérifié, et qui permet de calculer souvent plus facilement de nombreuses grandeurs clés des problèmes de physique statistique en substituant le formalisme de la mécanique classique à celui de la mécanique quantique.

Approche de la mécanique classique : variables continues et espace des phases

Description classique d'un état

Adoptons la démarche de la mécanique classique : chaque particule possède trois degrés de liberté de translation (selon x , y et z). L'état d'une particule i au sein du système placé dans un micro-état r est donné par trois couples de coordonnées conjuguées : $x_{i,r}$ et $p_{x,i,r}$ sont les variables conjuguées pour la translation selon x , $y_{i,r}$ et $p_{y,i,r}$ sont les variables conjuguées pour la translation selon y , et $z_{i,r}$ et $p_{z,i,r}$ pour la translation selon z .

On obtient 6 variables par particules, que l'on peut bien sûr regrouper pour former deux vecteurs, un vecteur position $\mathbf{r}_{i,r} = (x_{i,r}, y_{i,r}, z_{i,r})$ et un vecteur impulsion $\mathbf{p}_i = (p_{x,i,r}, p_{y,i,r}, p_{z,i,r})$.*

Il n'y a pas à proprement parler à résoudre d'équations du mouvement pour identifier les états possibles ici. Les états autorisés sont tous ceux respectant un ensemble simple à définir de contraintes :

La particule est confinée dans une boîte, donc il existe des contraintes sur les valeurs des coordonnées de position : $x_{i,r}, y_{i,r}, z_{i,r} \in [0, L]$.

Par contre, il n'y a pas de contrainte sur les valeurs des coordonnées d'impulsion[†], et on note $p_{x,i,r}, p_{y,i,r}, p_{z,i,r} \in]-\infty; +\infty[$

Tout jeu de 6 nombres réels respectant ce jeu de contraintes représente une liste valide pour représenter l'état d'une particule. L'état du système complet est de la forme :

$$r = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots\}$$

soit un ensemble de $6N$ coordonnées pour le micro-état, contenant les positions et impulsions de toutes les N particules.

Bien entendu, ces coordonnées sont des variables continues. Aussi, il est d'usage en mécanique classique d'utiliser une représentation de l'état d'un système à l'aide d'un outil conceptuel : l'**espace des phases**.

L'espace est un espace vectoriel associé au problème : il est à $6N$ dimensions, de telle sorte que chacune des dimensions de cet espace est associée à une des coordonnées. De manière abstraite, on peut donc représenter un état d'un système classique par un point dans l'espace des phases. L'évolution au cours du temps d'un système est représentée par une trajectoire (donc une courbe) dans l'espace des phases ; un système périodique, le sera par une courbe fermée[‡].

L'énergie d'un micro-état s'écrit comme la somme des énergies cinétiques de chacune des particules - cette énergie se limite à un terme de translation :

$$E - r = \sum_i = 1^N \frac{\mathbf{p}_{i,r}^2}{2m} \quad \text{avec : } \mathbf{p}_{i,r}^2 = p_{x,i,r}^2 + p_{y,i,r}^2 + p_{z,i,r}^2$$

* La présentation du formalisme classique sous forme de couples de variables conjuguées associée à des degrés de liberté est au cœur de la mécanique analytique, dite lagrangienne ou hamiltonienne. La description mécanique complète d'un système se limite aux vecteurs position et impulsion si on considère des systèmes ponctuels ou si on se limite au mouvement du centre de masse. Il ne faut pas oublier que des degrés de liberté de rotation ou de vibration peuvent exister!

† On choisit de ne pas prendre en compte de contraintes d'ordre relativistes...

‡ Au-delà de l'éventuel aspect pratique de cette représentation, différents théorèmes démontrent que l'évolution des systèmes dans l'espace des phases possède un certain nombre de propriétés géométriques et topologiques, ce qui confère à cet espace un sens mathématique et une utilité pratique.

Fonction de partition : intégration de l'espace des phases

Variables continues dans la sommation Pour calculer la fonction de partition en formalisme classique, il faut parvenir à effectuer une sommation parcourant l'intégralité des états décrits dans l'espace des phases : c'est à dire toutes les combinaisons de positions possibles des N particules dans la boîte combinées à toutes les distributions 3D de vitesses possibles.

Afin d'illustrer à quels problèmes nous aboutissons très rapidement en essayant d'appliquer directement l'expression générique de la fonction de partition de notre problème, nous écrivons naïvement (et de manière complètement fautive!!!) quelque chose comme :

$$Z = \sum_{x_1 \in [0,L]} \sum_{y_1 \in [0,L]} \dots \sum_{p_{x,1} \in]-\infty, +\infty[} \sum_{p_{y,1} \in]-\infty, +\infty[} \dots \sum_{x_2 \in [0,L]} \sum_{y_2 \in [0,L]} \dots \left[\exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{i,r}^2}{2m} \right) \right]$$

Bien évidemment, ces quelques lignes ne peuvent rien donner parce que les variables que nous utilisons sont des variables continues : il y a une infinité indénombrable d'états accessibles au système, tel qu'il est impossible d'isoler des termes discrets dans une somme pour les faire correspondre à des micro-états bien identifiés.

L'idée, pour faire aboutir le calcul, est de trouver une procédure forçant une discrétisation de l'espace des phases, donc du continuum d'états pour identifier des termes distincts, et de passer à la limite d'une discrétisation infinitésimale pour récupérer la somme par le biais d'une intégrale.

Discrétisation de l'espace des phases Pour discuter de la procédure utilisée pour discrétiser l'espace des phases on considère ponctuellement notre problème, de gaz parfait en 1D plutôt qu'en 3D, et de s'intéresser aux états d'une particule unique, plutôt que d'un nombre important N de particules. Cela permettra de simplifier certaines expressions et d'illustrer plus facilement notre propos sans en changer la portée.

On considère donc le système formé par une particule ponctuelle ne possédant comme degré de liberté que la translation selon l'axe x .

A tout instant, son état est donné par un couple (x, p_x) . L'espace des phases est ici à 2 dimensions, on peut donc facilement représenter l'état de la particule par un point, et l'évolution de son état par une courbe dans un espace à deux dimensions : cette courbe contient une infinité de points, qui n'est que l'infinité d'états classiques explorés par la particule au cours de son évolution.

On force la discrétisation de l'espace des phases en mettant en place un pavage. On divise l'espace à l'aide de cellules chacune de taille $\Delta x \Delta p_x$: on peut noter que dans cet espace conceptuel, le volume de l'espace

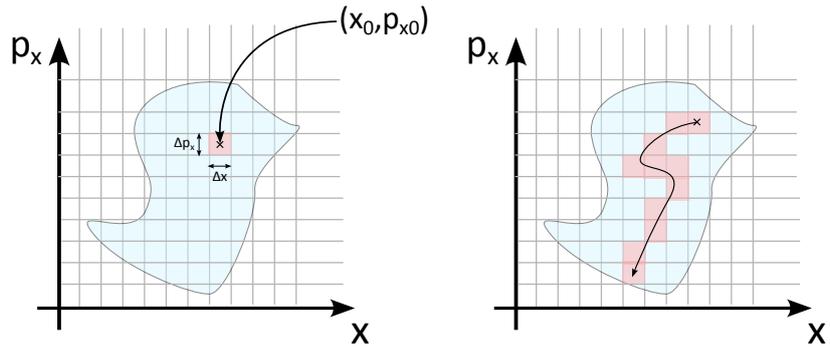


FIGURE 2.1 – Caption

des phases se mesure en $[J.s]^{\S}$. Ainsi, le nombre de couples (x, p_x) pour lesquels il fallait évaluer un des termes de la somme dans la fonction de partition devient un ensemble dénombrable, qui peut être décrit par une somme discrète.

Pour peu que le pavage et que la discrétisation soit suffisamment fine, cette somme approche le calcul de la fonction de partition, à la manière d’une intégrale de Riemann.

Il faut toutefois éviter une erreur : chaque cellule du pavage ne correspond pas à un micro-état mais à tous les états initialement décrits dans la version continue de l’espace des phases - et on ne peut bien sûr pas considérer que ce nombre est infini.

Pour que le calcul soit correct, il nous faut donc une règle pour compter le nombre d’états présents présents dans chaque cellule du pavage. Dans la somme, ce nombre d’états apparaît comme un poids statistique dans chacun des termes :

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\
 &\approx \sum_{\text{cellules } k} e^{-\beta E(x_k, p_{x_k})} \times \text{nombre d'états dans une cellule de taille } \Delta x \Delta p_x \\
 &= \lim_{\Delta x \Delta p_x \rightarrow 0} \sum_{\text{cellules } k} e^{-\beta E(x_k, p_{x_k})} \text{times nombre d'états}
 \end{aligned}$$

La règle dans la procédure est la suivante :

Le principe d’Heisenberg nous indique que chaque état *dans un problème 1D* ne peut pas être déterminé à mieux que $\delta x \delta p_x = h$ où h est la constante de Planck. Ainsi

- A un volume $h = \delta x \delta p_x$ correspond 1 micro-état
- A un volume $\Delta x \Delta p_x$ correspond $\frac{\Delta x \Delta p_x}{h}$ micro-états (par une simple règle de trois).

[§] Ici, la notion de volume est à entendre au sens topologique : dans un espace de dimension n , le volume est une mesure de dimension n . Dans un problème 1D, l’espace des phases est 2D. Un volume de cet espace est donc une mesure à deux dimensions, qui peut se représenter graphiquement par une aire sur un dessin. Notons que pour des problèmes tout juste plus compliqués à 2 degrés de liberté, l’espace des phases et donc l’expression d’un volume sont à 4 dimensions et ne peuvent plus être représentés graphiquement!

Ainsi on écrit :

$$Z = \lim_{\Delta x \Delta p_x \rightarrow 0} \sum_{\text{cellules } k} e^{-\beta E(x_k, p_{x_k})} \times \frac{\Delta x \Delta p_x}{h}$$

$$\stackrel{\text{Riemann}}{=} \int e^{-\beta E(x, p_x)} \frac{dx dp_x}{h}$$

Ce résultat se généralise à un nombre arbitraire de degrés de libertés. En revenant à notre problème initial du gaz parfait, à $3N$ degrés de liberté de telle sorte qu'en description classique, le calcul de la fonction de partition s'écrit :

Fonction de partition - calcul classique

La fonction de partition prend la forme suivante lorsqu'on considère un ensemble de N particules en translation dans une boîte 3D :

$$Z = \int_{\text{espace des phases}} e^{-\beta E(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \dots)} \frac{d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{p}_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^3 \mathbf{p}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N d^3 \mathbf{p}_N}{h^{3N}} \quad (2.7)$$

Une écriture plus concise permet de généraliser l'expression à des problèmes de nombre de degré de liberté arbitraires, ce qui affecte le nombre de variables d'intégration et la dimension de l'espace des phases :

$$Z = \int_{\Gamma_{\text{accessible}}} e^{-\beta E(\Gamma)} \frac{d\Gamma}{h^{dl}} \quad (2.8)$$

où $d\mathbf{\Gamma}$ représente un volume élémentaire de l'espace des phases, et dl le nombre de degrés de liberté du système c'est à dire le nombre de variables conjuguées définissant l'espace des phases. Ainsi, le volume d'un micro-état unique dans l'espace des phases est donné par h^{dl} .

Approximation classique

Pour un problème physique donné, si l'écart en énergie δE entre deux niveaux consécutifs tel que prédit par la mécanique quantique vérifie $\Delta E \ll k_B T$, alors le calcul de la fonction de partition Z en formalisme quantique et celui en formalisme classique donnent le même résultat.

Généralement, lorsque $\Delta E \ll k_B T$, toutes les sommes discrètes sur les micro-états peuvent être remplacées par une intégrale sur l'espace des phases sans affecter les résultats. On introduit la règle de correspondance :

$$\sum_r \longrightarrow \int_{\Gamma} \frac{d\Gamma}{h^{dl}} \quad (2.9)$$

où l'intégrale sur Γ parcourt le volume de l'espace des phases correspondant aux micro-états r parcourus par la somme discrète.

Calcul explicite de la fonction de partition

On débute le raisonnement en formalisme quantique :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\ &= \sum_r e^{-\beta \sum_{i=1..N} E_{i,r}} \\ &= \sum_r \prod_{i=1}^N e^{-\beta E_{i,r}} \end{aligned}$$

Les particules sont indépendantes, sans interactions. Les énergies individuellement accessibles $E_{i,r}$ par chacune des particules explorent un même spectre en énergie, et le spectre total des énergies accessibles par le système entier s'obtient en faisant varier indépendamment les uns des autres tous les nombres quantiques en jeu. EN d'autres termes, les indices de sommation contenus dans le micro-état r sont tous indépendants. On peut donc permuter la somme et le produit dans l'expression précédente, pour obtenir :

$$Z = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{r_{\text{indiv.}}} e^{-\beta E_{i,r_{\text{indiv.}}}} \right)$$

où $r_{\text{indiv.}}$ désigne les différents micro-états accessibles à une particule, considérée seule.

La fonction de partition peut alors être factorisée :

$$Z = \prod_{i=1}^N \zeta = \zeta^N$$

où $\zeta = \sum_{r_{\text{indiv.}}} e^{-\beta E_{r_{\text{indiv.}}}}$ est la fonction de partition à 1 particule.

Pour notre exemple, on considère l'approximation classique valable [¶] et on calcule ζ , fonction de partition à une seule particule, dans le formalisme de l'espace des phases :

$$\zeta = \int e^{-\beta(\mathbf{r},\mathbf{p})} \frac{d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}}{h^3} = \int e^{-\beta E(x,y,z,p_x,p_y,p_z)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

ζ est une intégrale sextuple! Pour la calculer explicitement, nous avons besoin de bornes d'intégration, données par les contraintes du problème, et d'une expression de la fonction d'énergie $E(x,y,z,p_x,p_y,p_z)$:

- La particule est dans une boîte de volume $v = L^3 : x,y,z \in [0;L]$
- Elle est en translation libre classique : $p_x,p_y,p_z \in]-\infty; +\infty[$
- Son énergie est donc seulement l'énergie cinétique de translation :

$$E(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

[¶] L'approximation classique est toujours valable pour des systèmes de particules en translation au sein de volumes macroscopiques. La justification est l'objet d'un des calculs du TD1.

Explicitement :

$$\begin{aligned}\zeta &= \frac{1}{h^3} \iiint_{x,y,z=0}^L dx dy dz \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{L^3}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right) \times \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} dp_y \right) \times \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} dp_z \right) \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}\end{aligned}$$

On peut remarquer au passage que ζ s'écrit elle-même comme un produit de trois intégrales identiques, chacune correspondant à un des degrés de liberté d'une particule unique : la translation selon x , y , ou z .

On obtient finalement $Z = \zeta^N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$.

Notes sur l'indiscernabilité. En pratique, le vrai résultat, convergeant avec l'expérience, est $Z = \frac{\zeta^N}{N!}$, qui s'obtient en prenant en compte l'indiscernabilité des particules : ce résultat sera justifié plus tard.

Calcul des grandeurs thermodynamiques - capacité calorifique

Énergie moyenne et capacité calorifique - théorème d'équipartition

La fonction de partition permet de calculer l'énergie moyenne d'un gaz parfait ainsi que les fluctuations relatives. La grandeur d'importance est son logarithme :

$$\ln Z = N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \beta + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2}$$

Ce qui permet d'obtenir directement

$$\bar{E}_{\text{gpm}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3N}{2} k_B T$$

Gardons en tête que le facteur $3N$ correspond en fait aux degrés de liberté du système : N particules ayant chacune 3 degrés de liberté de translation. Ce facteur $3N$ arrive en produit du terme $\frac{1}{2} k_B T$, qui mathématiquement, s'obtient par le calcul de l'intégrale d'une gaussienne, toujours la même au changement de variable muette près, et qui physiquement, correspond à l'énergie moyenne attaché à un degré de liberté d'une particule.

Nous venons de retrouver une illustration du théorème d'équipartition de l'énergie. L'énergie moyenne d'une particule est de $\frac{1}{2} k_B T$ multiplié par son nombre de degrés de liberté : ici, nous considérons 3 degrés de liberté de translation par particule.

Ce résultat avait été initialement établi par la théorie cinétique des gaz de James Clerk Maxwell. La possibilité de retrouver ce résultat par une

approche différente, celle de la physique statistique de Boltzmann, est une première brique consolidant la validité de ses prédictions.

Partant de l'énergie moyenne du système, il est possible de calculer une grandeur thermodynamique d'intérêt : la capacité calorifique à volume constant, ou chaleur spécifique : c'est l'énergie requise pour augmenter de 1K une mole de gaz à volume constant. Dans le langage de la thermodynamique, on la relie à la variation de l'énergie interne U avec la température, dans notre formalisme, elle s'écrit :

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

Et pour notre modèle du gaz parfait monoatomique, en introduisant le nombre d'Avogadro N_A qui correspond au nombre de particules dans une mole de gaz :

$$C_v^{gpm} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} N_A k_B T \right) = \frac{3}{2} R$$

où R est la constante des gaz parfaits. Numériquement, on obtient $C_v^{gpm} = 12.47 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'intérêt de cette prédiction est évidemment de pouvoir la comparer à l'expérience. Dès la deuxième moitié du 19ème siècle, de nombreuses expériences de calorimétrie ont pu mesurer la chaleur spécifiques de gaz.

D'après les données du NIST, on trouve pour l'hélium He $12.47 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; pour le néon Ne $12.47 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'argon Ar $12.51 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, pour le krypton Kr $12.57 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$...

Autrement dit, pour les gaz nobles, les prédictions de la théorie cinétique des gaz retrouvées par la physique statistique et de s'avèrent d'une très grande précision. C'est aussi le cas dans une autre mesure pour la chaleur spécifique de certains solides

Cependant, de nombreuses situations ont par la suite mis en défaut les prédictions du théorème d'équipartition, pour un grand nombre de matériaux et pour différents domaines de température. C'est le deuxième nuage assombrissant les cieux de la physique invoqué par Kelvin.

Ces échecs ont suscité de très nombreux travaux portant à la fois sur la description des degrés de liberté invoqués dans les différents problèmes, sur la validité du théorème ou sur la validité de certaines hypothèses (équilibre thermodynamique atteint, séparabilité des degrés de liberté...).

Le problème sera résolu par l'élaboration de la mécanique quantique (oui gardons en tête que nous avons utilisé une l'approximation classique pour résoudre ce problème, pour lequel elle est toujours valable; alors que les physiciens du 19ème siècle ne disposaient que de la description classique, dans bien d'autres situations c'est bien une description classique qui est nécessaire.

Fluctuations en énergie

La physique statistique permet d'aller plus loin que les prédictions usuelles de la thermodynamique et de la théorie cinétique des gaz en permettant le calcul des fluctuations :

$$\sigma_{E^2, \text{gpm}}^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta^2} = \frac{3}{2} N (k_B T)^2$$

ce qui permet d'estimer les fluctuations *relatives* en énergie du système, $\frac{\sigma_E}{E} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$

Ainsi, pour des systèmes caractérisés par un nombre macroscopique de particules, les fluctuations relatives sont en pratique négligeables, et très difficilement observables : cela confirme qu'un macro-état ne semble plus évoluer ni même faire le moindre échange une fois l'équilibre.

Nous verrons que le caractère négligeable des fluctuations relatives dans les systèmes macroscopiques permet en pratique d'effectuer de manière équivalente des calculs de grandeurs thermodynamiques en considérant l'énergie du système effectivement fixée, c'est à dire à l'aide de l'ensemble microcanonique. Ce régime limite prendra le nom de **limite thermodynamique**.

Concepts et idées clés du chapitre

Ensemble canonique

- Notion d'ensemble canonique, et exemples de situations.
- Loi de probabilité des micro-états dans l'ensemble canonique.
- Fonction de partition dans l'ensemble canonique.
- Calcul des grandeurs thermodynamiques à partir de la fonction de partition canonique.
- Description d'un gaz parfait de particules à l'aide du formalisme quantique : nombres quantiques.
- Description d'un gaz parfait en physique classique : variables conjuguées et espace des phases.
- Approximation classique : énoncé et validité.
- Calcul explicite de la fonction de partition d'un gaz via une intégrale dans l'espace des phases.
- Valeurs à l'équilibre de l'énergie et des fluctuations en énergie d'un gaz à l'équilibre dans l'ensemble canonique ; savoir les retrouver par le calcul, ou en invoquant le théorème d'équipartition.

— Retenir que le théorème d'équipartition est valide dans l'approximation classique.

Ensemble grand canonique. Limite thermodynamique

3

3.1 Système échangeant de l'énergie et des particules avec un réservoir. Ensemble grand canonique.

Les particules sont des corpuscules, qui, par leur déplacement sont les porteurs de différentes quantités, différentes grandeurs physique. Le mouvement et les échanges de particules forment ainsi à l'échelle macorsocpique un courant de cette quantité.

Le chapitre précédent traitait ainsi des échanges d'énergie. Ils se concevaient microscopiquement pas le mouvement des particules et leurs collisions, qui en modifiant les trajectoires des particules, affectaient leur énergie cinétique. Il pouvait y avoir alors échange d'énergie sans mouvement golbal et échange de particules, de quantité de matière entre le système et son environnement.

Dans ce chapitre, nous introduisons l'idée que les particules transportent par ailleurs des grandeurs intrinsèques, propres aux particules, qui ne peuvent pas être échangées d'une particule à l'autre : par exemple la charge électrique, le spin...

Toutefois, des échanges nets de particules se traduisent par un transport de ces quantités : un transport net de charge électrique est appelé un courant électrique.

Dans ce chapitre, nous étudierons la situation de systèmes à l'équilibre susceptibles d'échanger des particules : la question de l'évolution de nombreuses autres grandeurs physiques attachées à ces particules forme alors le cœur de l'étude de cet ensemble appelé l'ensemble grand-canonique.

Loi de probabilité

Dans l'ensemble grand-canonique, un système peut échanger de l'énergie et des particules avec un réservoir, de telle sorte que ni l'énergie E_r le nombre de particule N_r dans un micro-état r donné n'est pas fixé.

A l'image de la procédure suivie pour l'ensemble canonique, nous allons nous efforcer de déterminer la loi de probabilité des P_r faisant intervenir explicitement l'énergie E_r et le nombre de particules Nr des micro-états.

On considère que le nombre *moyen* de particules du système à l'équilibre est fixé :

$$\langle N \rangle = \bar{N}$$

3.1 Système échangeant de l'énergie et des particules avec un réservoir. Ensemble grand canonique. . . .	63
3.2 Généralisation à des échanges d'énergie et d'une grandeur X .	66
3.3 Limite thermodynamique. Équivalence entre ensembles représentatifs	68

La condition d'équilibre associée est donnée par l'égalité du potentiel chimique μ du système avec celui du réservoir, et s'ajoute à la condition d'égalité des températures associée aux échanges d'énergie ; nous reviendrons très prochainement sur ce point.

On applique le principe de maximisation de l'entropie à l'aide de la méthode des multiplicateurs de Lagrange, assortie des contraintes :

$$\sum_r P_r = 1 \quad \sum_r P_r E_r = \bar{E} \quad \text{ET} \quad \sum_r P_r N_r = \bar{N}$$

La fonction à maximiser est alors :

$$f = S + \lambda_1 \left(\sum_r P_r - 1 \right) + \lambda_2 \left(\sum_r P_r E_r - \bar{E} \right) + \lambda_3 \left(\sum_r P_r N_r - \bar{N} \right)$$

Via la condition de maximisation $\frac{\partial f}{\partial P_r} = 0$, on obtient :

Loi de probabilité et fonction de partition grand-canonique

$$P_{r_0} = \frac{\exp(-\beta E_{r_0} + \alpha N_{r_0})}{Z_{GC}} \quad (3.1)$$

avec la fonction de partition grand canonique :

$$Z_{GC} = \sum_r \exp(-\beta E_r + \alpha N_r) \quad (3.2)$$

où α , est, comme β est un paramètre indépendant des micro-états et lié aux multiplicateurs de Lagrange.

Valeurs moyennes

Le calcul de la valeur moyenne est tout à fait semblable au calcul canonique :

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \sum_r N_r P_r = \sum_r N_r \frac{e^{-\beta E_r + \alpha N_r}}{Z_{GC}} \\ &= \sum_r \frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial}{\partial \alpha} (e^{-\beta E_r + \alpha N_r}) \end{aligned}$$

que l'on peut remettre sous une forme illustrant à nouveau l'importance de la fonction de partition :

Valeur moyenne en grand canonique

$$\bar{N} = \frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial Z_{GC}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \alpha} \quad (3.3)$$

Un calcul identique au cas canonique donne à nouveau :

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial Z_{GC}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \beta} \quad (3.4)$$

Fluctuations

Les fluctuations du nombre de particules sont données par la variance :

$$\sigma_N^2 = \overline{N^2} - \bar{N}^2$$

ce qui nécessite d'effectuer le calcul de $\overline{N^2}$:

$$\begin{aligned} \overline{N^2} &= \sum_r N_r^2 P_r = \sum_r N_r^2 \frac{e^{-\beta E_r + \alpha N_r}}{Z_{GC}} \\ &= \frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial^2 Z_{GC}}{\partial \alpha^2} \quad \text{etc...} \end{aligned}$$

On montre finalement que :

$$\sigma_N^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_{GC}}{\partial \alpha^2} \quad (3.5)$$

et

$$\sigma_E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_{GC}}{\partial \beta^2} \quad (3.6)$$

Identification de α au potentiel chimique - calcul de l'entropie

L'entropie du système se calcule via la formule de l'entropie statistique :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_r P_r \ln P_r \\ &= -k_B \sum_r P_r (-\beta E_r + \alpha N_r - \ln Z_{GC}) \\ &= k_B \beta \bar{E} - k_B \alpha \bar{N} + k_B \ln Z_{GC} \end{aligned}$$

soit en inversant la relation :

$$\bar{E} = TS + k_B T \alpha \bar{N} - k_B T \ln Z_{GC}$$

Par définition, en thermodynamique classique on introduit le potentiel chimique en notant :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right)_S \equiv \left. \frac{\partial \bar{E}}{\partial N} \right)_S = \mu = k_B T \alpha \quad \text{par identification}$$

On a donc $\alpha = \frac{\mu}{k_B T} = k_B T$, ce qui permet de réécrire les résultats dans l'ensemble grand-canonique sans leur forme usuelle :

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu} \quad (3.7)$$

$$\sigma_N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z_{GC}}{\partial \mu^2} \quad (3.8)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \beta} \quad (3.9)$$

$$\sigma_E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_{GC}}{\partial \beta^2} \quad (3.10)$$

et l'on note également :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = -k_B \alpha = -\frac{\mu}{T} \quad (3.11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{T} \quad (3.12)$$

3.2 Généralisation à des échanges d'énergie et d'une grandeur X

Le formalisme précédent peut se généraliser conceptuellement à l'échange de toute grandeur physique entre un système et un réservoir, lorsque cet échange n'est pas nécessairement véhiculé par un échange de particules mais par d'autres processus physiques, d'autres interactions s'appliquant au système entier.

Il s'agit en général d'identifier une grandeur extensive du système, dont la valeur s'ajuste en réponse à une consigne qui lui est appliquée.

Par exemple, un ensemble de molécules ou de particules peut se polariser sous l'action d'un champ électrique. Ici, le système échange de la polarisation avec un réservoir caractérisé par la valeur du champ électrique qu'il applique.

Autre exemple, l'élongation, la déformation d'un ensemble de particules en fonction de l'amplitude d'une force appliquée.

Au final, aux notations près, les résultats du grand canonique sont utilisés, aux notations près, pour établir les résultats d'un ensemble grand canonique généralisé (ou GCX) dont nous résumons brièvement les résultats ici :

Loi de probabilité

On applique la méthode des multiplicateurs de Lagrange et le principe d'entropie Maximale à

$$\sum_r P_r = 1 \quad \sum_r P_r E_r = \bar{E} \quad \text{ET} \quad \sum_r P_r X_r = \bar{X}$$

pour obtenir

Loi de probabilité et fonction de partition GCX

$$P_{r_0} = \frac{\exp(-\beta E_{r_0} + \alpha X_{r_0})}{Z_{\text{GCX}}} \quad (3.13)$$

avec la fonction de partition grand canonique :

$$Z_{\text{GCX}} = \sum_r \exp(-\beta E_r + \alpha_X X_r) \quad (3.14)$$

Entropie et identification de α_X

$$S = k_B \beta \bar{E} - k_B \alpha_X \bar{X} + k_B \ln Z_{\text{GCX}}$$

$$\bar{E} = TS + k_B T \alpha_X \bar{X} - k_B T \ln Z_{\text{GCX}}$$

Regardons le terme $k_B T \alpha_X \bar{X}$: nous pouvons le modifier pour le mettre sous la forme $x \bar{X}$.

x force gnralise	×	\bar{X} quantite change
P pression	×	V volume
$V_{\text{elec.}} \text{ potentiel}$	×	Q charge

On obtient ainsi $\alpha_X = \beta x$ et $\frac{\partial S}{\partial \bar{X}} = -\frac{x}{T}$

Valeurs moyennes et fluctuations

$$\bar{X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{\text{GCX}}}{\partial x} \quad (3.15)$$

et

$$\overline{X^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z_{\text{GCX}}}{\partial x^2} \quad (3.16)$$

en totale analogie avec le grand canonique.

Susceptibilité - la réponse d'un système linéaire

On définit

$$\chi = \frac{\partial \bar{X}}{\partial x}$$

la susceptibilité du système (ce qui fait écho naturellement à $\chi = \frac{\partial P}{\partial E}$ en optique!). Cette grandeur définit l'intensité de la réponse d'un système à une excitation extérieure; cette réponse est interprétée par l'échange

dissymétrique avec le réservoir d'une certaine grandeur extensive, jusqu'à atteindre un état d'équilibre. A l'équilibre, cette grandeur continue de fluctuer autour d'une valeur moyenne, tandis que les grandeurs intensives qui régissent les échanges sont égales et homogènes.

Calculons explicitement cette susceptibilité à l'aide des résultats précédents

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{\partial \overline{X}}{\partial x} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{GCX}}{\partial x^2} \\ &= \frac{1}{k_B T} \sigma_X^2 = \frac{1}{k_B T} [\overline{X^2}] - \overline{X}^2\end{aligned}$$

Nous venons d'écrire une égalité la proportionnalité entre d'une part la susceptibilité, c'est à dire la réponse d'un système placé hors d'équilibre par l'application d'une consigne, et d'autre part, les fluctuations à l'équilibre de la grandeur en jeu !

Ce résultat extrêmement important est une illustration du théorème de fluctuation-dissipation : la physique d'un système hors-équilibre est prédictible en effectuant des mesures à l'équilibre ! Plus subtilement, ce résultat souligne à nouveau que, malgré les différences d'apparences entre évolution macroscopique hors équilibre et équilibre, à l'échelle microscopique, l'évolution du système est décrit par des échanges ininterrompus dont la nature physique est strictement identique, que l'on soit à l'équilibre ou non.

3.3 Limite thermodynamique. Équivalence entre ensembles représentatifs

Contraintes des différents ensembles et fluctuations relatives

Nous introduisons dans cette section la notion de limite thermodynamique, qui représente un régime limite des ensembles thermodynamiques utiles correspondant à la convergence de leurs propriétés.

Nous commençons par invoquer une situation intuitive pour illustrer cette convergence entre ensembles statistiques.

Considérons un volume de gaz V dans un cylindre fermé par un piston, dont la translation est libre, et dont le mouvement s'exerce sans inertie. Le gaz peut donc se dilater ou se compresser. L'état d'équilibre du système correspond à l'égalité de la pression extérieure P_{ext} avec la pression P du gaz, ainsi que celle de l'égalité de la température T_{ext} avec celle T du gaz.

A l'équilibre, on conçoit que les collisions des molécules de gaz à l'intérieur du cylindre et celles de l'atmosphère sur la paroi extérieure entraînent, à l'échelle microscopique, des variations infimes de la position du cylindre, c'est à dire une variation de volume. En toute rigueur, le volume n'est donc pas fixé.

Mais ces fluctuations sont incroyablement faibles à l'échelle macroscopiques; de telle sorte que, si dans cette situation, l'on verrouillait la position du cylindre, de telle sorte que le volume de gaz soit effectivement fixé, il y a fort à parier que le moindre observateur extérieur soit incapable de remarquer une différence quelconque entre les deux situations : dans cette situation, on sent que les propriétés du gaz à l'équilibre sont les mêmes qu'un degré de liberté soit déverrouillé ou bien formellement fixé (à la valeur moyenne d'équilibre).

Pourtant, le formalisme de la physique statistique attribuent deux descriptions différentes à ces deux situations :

1. Lorsque le piston est déverrouillé : le système échange de l'énergie (E_r, \bar{E}, T) et du volume ($V_r, \bar{V}, P...$) : on utilise l'ensemble grand-canonique généralisé.
2. Lorsque le piston est verrouillé : on considère juste des échanges d'énergies (E_r, \bar{E}, T) : on travaille dans l'ensemble canonique
3. Si de plus la paroi du piston de telle sorte qu'il n'y a pas d'échange de chaleur, le système est isolé : on travaille dans l'ensemble micro-canonique.

Le choix de l'ensemble représentatif peut apparaître alors comme équivalent - les grandeurs accessibles au calcul et la facilité de certaines opérations y sont respectivement différentes.

La question derrière la notion de limite thermodynamique est celle de l'identification formelle d'un régime qui valide cette intuition.

Calcul des fluctuations relatives à l'équilibre

Fluctuations d'énergie (en canonique)

Pour un gaz au sens large (N particules en translation libre dans un volume V), nous avons noté :

$$\zeta = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad \text{et} \quad Z_C = \frac{\zeta^N}{N!}$$

et

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\sigma_E^2 = \frac{3}{2} N (k_B T)^2$$

de telle sorte que les fluctuations relatives s'écrivent :

$$\frac{\sigma_E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{\sigma_E^2}}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

C'est à dire que les fluctuations relatives sont très petites dès lors que le nombre de particules est grand, ce qui est systématiquement très bien vérifiés dans les systèmes macroscopiques, dont l'ordre de grandeur typique du nombre de particules est donné par le nombre d'Avogadro.

Fluctuations du nombre de particules en grand-canonique

La procédure est plus subtile en grand canonique :

$$\overline{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu} \quad \text{et} \quad \sigma_N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z_{GC}}{\partial \mu^2}$$

avec

$$\begin{aligned} Z_{GC} &= \sum_r e^{-\beta E_r + \beta \mu N_r} \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} \left(\left[\sum_{r \setminus N_r=N} e^{-\beta E_r} \right] e^{\beta \mu N} \right) \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} Z_C(N) e^{\beta \mu N} \end{aligned}$$

où $Z_C(N)$ est la fonction de partition canonique du système, en considérant que le nombre de particules y est fixé à N . Or dans le cas d'un gaz de particules, cette fonction de partition est connue, nous l'avons déjà calculée :

$$\begin{aligned} Z_{GC} &= \sum_{N=0}^{+\infty} \left(\frac{\zeta^N}{N!} e^{\beta \mu N} \right) \\ &= \exp(\zeta e^{\beta \mu}) \end{aligned}$$

où nous avons utilisé la définition de la fonction exponentielle sous la forme d'une série.

On obtient au final :

$$\overline{N} = \zeta e^{\beta \mu}$$

et

$$\sigma_N^2 = \zeta e^{\beta \mu} = \overline{N} \quad \text{aussi!}$$

Les fluctuations relatives s'expriment donc facilement :

$$\frac{\sigma_N}{\overline{N}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{N}}}$$

et on conclut également que pour un système suffisamment grand en terme de nombre de particules, les fluctuations relatives de ce nombre sont négligeables.

Limite thermodynamique

Lorsque $N \gg 1$, alors les fluctuations relatives des valeurs d'équilibre des grandeurs sont très faibles.

C'est la limite thermodynamique.

En pratique, cela signifie que seuls des micro-états avec $N_r = \bar{N}$ et $E_r = \bar{E}$ agglomèrent une probabilité suffisante d'advenir lors de l'évolution du système à l'équilibre.

On peut donc décider de fixer les variables N_r à $N = \bar{N}$ et E_r à $E = \bar{E}$ et travailler dans l'ensemble statistique de son choix, principalement pour choisir le meilleur moyen d'effectuer ses calculs facilement.

Température et potentiel chimique d'un système isolé

Si l'on souhaite passer de l'ensemble micro-canonique (E, V, N) au canonique (T, V, V) , ou au grand canonique (T, V, μ) , comment définir T et μ ?

L'idée générale est la suivante : à la limite thermodynamique, les valeurs T_{res} et μ_{res} du réservoir fixent exactement $\bar{E} = E_{syst}$ et $\bar{N} = N_{syst}$.

On choisit ainsi T_{syst} et μ_{syst} égaux aux valeurs T_{res} et μ_{res} qui maximisent la probabilité $P(E = E_{syst})$ et $P(N = N_{syst})$: que le système soit isolé ou qu'on enlève les contraintes, l'état physique est le même et reste à l'équilibre. Dans l'ensemble canonique :

$$\begin{aligned} P(E) &= \sum_{r \setminus E_r=E} \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_C} \\ &= \Omega(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z_C} \end{aligned}$$

avec $\Omega(E)$ le nombre d'états d'énergie égale à E (ce qu'on appelle souvent la dégénérescence).

Écrivons l'entropie du système. A la limite thermodynamique, on peut tout à fait écrire qu'elle est égale à l'entropie de Boltzmann, qu'on limite habituellement au cas de systèmes isolés :

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

soit $\Omega(E) = e^{S(E)/k_B}$. On obtient ainsi $P(E) = \frac{e^{S(E)/k_B - \beta E}}{Z_C}$. Comme nous cherchons une condition de maximisation de $P(E)$, on utilise la dérivée :

$$\frac{\partial P(E)}{\partial E} = \frac{1}{Z_C} \left[\frac{\partial S(E)}{\partial E} \frac{1}{k_B} - \beta \right] e^{S(E)/k_B - \beta E}$$

et on cherche à avoir $\frac{\partial P(E)}{\partial E} = 0$ pour $E = E_{syst}$. Donc :

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} \frac{1}{k_B} = \beta = \frac{1}{k_B T_{syst}}$$

soit $\frac{1}{T_{syst}} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} (E = E_{syst})$.

On effectue le même raisonnement pour le potentiel chimique ,

$$\begin{aligned} P(N) &= \sum_{r \setminus N_r=N} \frac{e^{-\beta E_r + \beta \mu N_r}}{Z_{GC}} \\ &= \frac{Z_C(N) e^{\beta \mu N}}{Z_{GC}} \end{aligned}$$

On maximise la probabilité :

$$\frac{\partial P(N)}{\partial N} = \frac{1}{Z_{GC}} \left[\frac{\partial Z_C(N)}{\partial N} e^{\beta \mu N} + \beta \mu Z_C(N) e^{\beta \mu N} \right]$$

et on cherche $\frac{\partial P(N)}{\partial N} = 0$ pour $N = N_{\text{syst}}$.

$$\frac{\partial Z_C(N)}{\partial N} = -\beta \mu_{\text{syst}} Z_C(N)$$

donc

$$\mu_{\text{syst}} = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_C(N)} \frac{\partial Z_C(N)}{\partial N} (N = N_{\text{syst}}) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_C(N)}{\partial N} (N = N_{\text{syst}})$$

avec à nouveau la fonction de partition canonique $Z_C(N)$ qui est exactement connue dans le cas des gaz parfaits et peut être calculée dans nombre d'autres cas.

Concepts et idées clés du chapitre

- Notion d'ensemble grand canonique, et exemples de situations.
- Loi de probabilité des micro-états dans l'ensemble grand canonique.
- Fonction de partition dans l'ensemble grand canonique.
- Calcul des grandeurs thermodynamiques à partir de la fonction de partition grand-canonique.
- Ensemble grand canonique généralisé. Problèmes formalisés comme des états d'équilibres atteints après échange d'une grandeur X sous l'effet d'une force généralisée x .
- Réponse linéaire et notion de susceptibilité ; lien entre coefficient de réponse du système et fluctuations à l'équilibre du système.
- Limite thermodynamique, lien avec la valeur relative des fluctuations à l'équilibre et le nombre de particules d'un système.
- Limite thermodynamique. Justification de l'équivalence entre ensembles statistiques.

— Passage équivalent entre les différents ensembles. Calcul de la température et du potentiel chimique d'un système isolé.

STATISTIQUES ET GAZ QUANTIQUES

4.1 Le paradoxe de Gibbs

Considérons une enceinte de volume totale V . Cette enceinte contient N particules, et est maintenue à une température T : on travaille dans l'ensemble canonique.

A l'équilibre, pour N assez grand, nous savons que nous avons $N/2$ particules en moyenne dans chaque moitié de la boîte, avec des fluctuations relatives infimes.

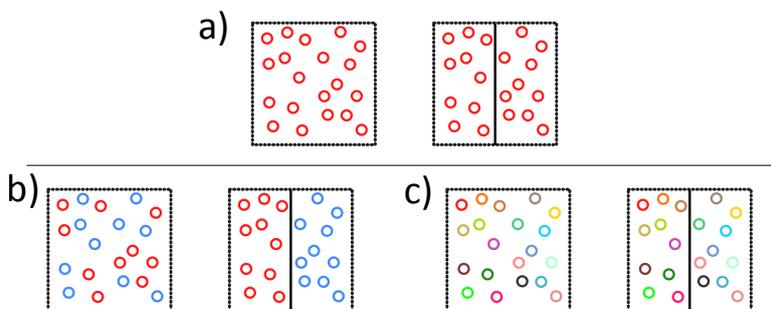
Insérons maintenant une paroi amovible divisant ce gaz en deux compartiments de volume $V/2$: à l'évidence l'insertion de cette paroi ne change en rien les propriétés du gaz à l'équilibre. On se représente facilement que chacun des compartiments de volume moitié contiendra avec une très faible incertitude relative $N/2$ particules (voir Figure 4.1).

Nous allons effectuer le calcul de l'entropie du système total dans ces deux situations présentées plus haut : une enceinte de volume V contenant N particules, ou le système consistant en la réunion explicite des deux enceintes de volume $V/2$ contenant $N/2$ particules.

Le calcul s'effectue à l'aide de la fonction de partition caninique :

$$Z_C = \zeta^N \quad \text{avec} \quad \zeta = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$$

L'entropie s'écrit :



4.1 Le paradoxe de Gibbs 77
 4.2 Statistiques quantiques 79
 4.3 Limite classique des statistiques quantiques. Statistique de Maxwell-Boltzmann. 91

FIGURE 4.1 – Paradoxe de Gibbs. La situation du mélange de deux gaz permet de mieux appréhender les subtilités de l'entropie, grandeur extensive, et son lien à la notion d'indiscernabilité. (a) Le mélange de deux gaz indiscernables ne modifie pas la somme totale d'information contenue dans chacun des sous-systèmes : pour une particule choisie au hasard, on doit considérer dans les deux cas que cette particule peut être trouvée dans l'intégralité du volume de la boîte. (b) et (c) Lorsque les particules sont discernables, il y a changement de l'information sur le système, puisqu'il est possible, pour une particule qu'il est donc possible d'identifier, de dire si elle a accès au volume d'un seul compartiment ou au volume total de la boîte. Ces situations soulignent que quelque chose doit être pris en compte pour différencier les calculs de l'entropie.

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum_r P_r \ln P_r \\
 &= k_B \ln Z_C + \frac{\bar{E}}{T} = k_B \ln Z_C + \frac{3}{2} N k_B
 \end{aligned}$$

en utilisant l'équipartition de l'énergie dans l'approximation classique.

Calculons maintenant l'entropie du système contenue dans un compartiment. Par extensivité, le volume est divisé par 2 ainsi que le nombre de particules, de telle sorte que :

$$S_{1/2} = k_B \frac{N}{2} \ln \left(\frac{V}{2} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} \frac{N}{2} k_B$$

Et on peut vérifier facilement que $2S_{1/2} = S_{tot} - N k_B \ln 2$: autrement dit, nos calculs ne permettent pas de vérifier l'extensivité de l'entropie, puisqu'on pourrait s'attendre à obtenir $2S_{1/2} = S_{tot}$! Ce problème est appelé le **paradoxe de Gibbs**.

Une bonne manière de réfléchir à la résolution de ce paradoxe est de remarquer une chose importante. Imaginons que nous remplissions chacun des 2 compartiments de la même quantité $N/2$ de particules...mais de deux gaz (monoatomiques) différent. Le calcul de $S_{1/2}$ reste inchangé. Retirons la paroi, nous avons deux espèces de gaz qui chacune remplit l'intégralité du volume V . Clairement, les deux situations impliquant deux gaz différents ne sont pas équivalentes, et dans ce cas, on pourrait s'attendre en effet à une différence entre $S_{1/2}$ et S_{tot} .

Ceci souligne que dans le calcul que nous avons mené, une erreur a été faite dans la manière dont nous avons considéré le mélange des deux systèmes. Nous avons omis de prendre en compte l'indiscernabilité des particules, que nous avons brièvement évoquée dans de précédents chapitres en expliquant qu'elle se traduisait par le fait de remplacer

$$Z = \zeta^N$$

par

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!}$$

Observons l'effet de la prise en compte de ce facteur dans nos calculs d'entropie. La formule de Stirling est couramment utilisée pour obtenir une forme approchée du logarithme d'une factorielle :

$$\ln N! = N \ln N - N$$

alors

$$S_{tot}^{indisc.} = k_B N \ln \left(\frac{V}{2} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} k_B N$$

et on vérifie $2S_{1/2}^{disc.} = S_{tot}^{disc.}$!

Le facteur $\frac{1}{N!}$ permet de résoudre le paradoxe de Gibbs en pondérant la fonction de partition. Concrètement, il traduit le fait qu'en présence de particules indiscernables, le nombre de micro-états (et donc le nombre de termes dans la sommation de la fonction de partition) est beaucoup moins important qu'en considérant des particules discernables. EN conséquence, la manière de dénombrer ces états différents doit être amendée. C'est ce que nous illustrons dans les parties qui suivent.

4.2 Statistiques quantiques

Particules identiques, (in)discernables

Il faut faire une distinction en terme de vocabulaire entre particules identiques et particules (in)discernables.

Des particules identiques sont des particules dont toutes les propriétés intrinsèques sont les mêmes.

Par exemple, tous les électrons de la nature sont des particules identiques. Tous les atomes de Rubidium 87 sont des particules identiques.

Par essence, la notion de particules identique est une notion de physique quantique. C'est donc avec le formalisme quantique que la prise en compte des effets afférents aux notions d'identité et d'indiscernabilité vont prendre tout leur sens.

Particules discernables.

Deux particules sont discernables dès lors qu'elles n'ont pas accès aux même états individuels dans un système donné.

Deux particules qui ne sont pas identiques sont toujours discernables.

Deux particules identiques peuvent être discernables, ou indiscernables.

Deux boules de billard sont considérées comme des particules discernables : ce sont des objets macroscopiques, elles ne peuvent pas être considérées comme des particules identiques.

Lorsque deux boules de billard numérotées 1 et 2 s'entrechoquent, les deux trajectoires de sortie après collision peuvent être attribuées sans ambiguïté à chacune des deux particules. Chacune des particules a accès à son propre espace, excluant l'autre particule avant et après la collision.

De manière générale, on retiendra que tous les objets décrits par la physique classique sont considérés comme discernables.

Deux électrons, chacun enfermé dans une boîte éloignée de l'autre (voir Figure) sont des particules discernables, bien qu'ils soient identiques : à cause de la séparation dans l'espace des deux boîtes closes : les électrons

n'ont pas accès aux mêmes états quantiques, définis par leurs vecteurs d'état $|\psi\rangle$ ou leur fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ qui fait intervenir la position*. Un cas plus réaliste serait celui de deux électrons, chacun localisé autour de deux atomes distincts d'une même molécule.

Dans le formalisme de la mécanique quantique construire un micro-état associé à un système de 2 particules implique l'utilisation du produit tensoriel. Par exemple, le ket d'un micro-état r s'écrit sous la forme :

$$|r\rangle = |\lambda\rangle_1 \otimes |\lambda'\rangle_2$$

La liste complète des états se construit en parcourant tous les états accessibles de la particule 1 et de la particule 2.

Particules indiscernables

Deux particules identiques sont, de plus, indiscernables, si elles ont accès aux mêmes états quantiques.

Deux électrons placés dans la même boîte sont cette fois indiscernables.

Reprenons l'exemple d'une collision, entre deux électrons cette fois. Avant la collision, les électrons sont considérés comme provenant d'espaces différents : ils sont identiques mais discernables.

Une collision entre objets quantiques passe par une étape de superposition des deux paquets d'onde décrivant les deux particules identiques. Par conséquent, les trajectoires individuelles des deux particules initialement discernables deviennent difficiles à suivre. Après la collision, on observe deux trajectoires de sortie, mais chacune de ces trajectoires pourrait bien avoir été suivie par une particule ou l'autre, c'est à dire qu'après la collision les particules quantiques identiques peuvent avoir accès aux mêmes états : elles ont été rendues indiscernables.

Un autre exemple iconique est celui de l'interférence de deux photons identiques (de même fréquence, même polarisation) sur une séparatrice 50/50; chacun des deux photons pouvant être réfléchi ou transmis à probabilité égales, les chemins empruntés par les deux photons sont rendus indiscernables par la séparatrice[†].

Si deux particules identiques sont indiscernables, alors les états

$$|\lambda\rangle_1 \otimes |\lambda'\rangle_2 \quad \text{et} \quad |\lambda'\rangle_1 \otimes |\lambda\rangle_2$$

correspondent à la même situation physique.

Il n'existe aucun moyen, même en principe, de les différencier par des mesures d'observables.

* Note : on peut considérer, des boîtes de même volume V , à la même température T . Les états auxquels les électrons 1 et 2 accèdent respectivement possèdent avoir un même spectre en énergie : ce sont les mêmes contraintes sur les degrés de liberté de translation de la particule. Mais cela ne change rien en terme de discernabilité : la particule 1 ne peut pas accéder aux états de la particule 2.

[†] Nous reviendrons sur les conséquences de cette indiscernabilité en évoquant l'effet Hong-Ou-Mandel, qui est associé à cette interférence à deux photons

On postule donc qu'il n'existe en fait pas deux, mais un seul état physique associé à cette situation, donc un seul vecteur d'état, qu'il nous faut construire.

Principe de Pauli. Bosons et fermions.

Un état à 2 particules, doit pouvoir s'écrire, au sens large :

$$|\psi\rangle = a|\lambda\rangle_1|\lambda'\rangle_2 + b|\lambda'\rangle_1|\lambda\rangle_2$$

et on cherche maintenant a et b .

On définit \hat{P}_{12} l'opérateur de permutation tel que :

$$\hat{P}_{12}|\lambda\rangle_1|\lambda'\rangle_2 = |\lambda'\rangle_2|\lambda\rangle_1$$

Si l'on permute deux particules identiques et indiscernables dans notre système, il n'y a pas de changement de situation physique. Cela se traduit par la condition :

$$\hat{P}_{12}|\lambda\rangle_1|\lambda'\rangle_2 = e^{i\delta}|\lambda\rangle_1|\lambda'\rangle_2 \longrightarrow |\psi\rangle = e^{i\delta}|\psi\rangle$$

et par ailleurs, si l'on permute deux fois les particules, on revient à la situation initiale : par définition, on a

$$\hat{P}_{12}^2 = \mathbb{1}$$

On en déduit $e^{2i\delta} = 1$ soit $e^{i\delta} = \pm 1$, ce qui définit deux cas :

Bosons

Pour certaines particules, $e^{i\delta} = +1$, alors $a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$, et

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_S = \frac{|\lambda\rangle_1|\lambda'\rangle_2 + |\lambda'\rangle_1|\lambda\rangle_2}{\sqrt{2}}$$

Les particules qui obéissent à cette règle sont appelées des bosons. L'état quantique formé à partir de plusieurs bosons indiscernables est bosonique, c'est à dire symétrique.

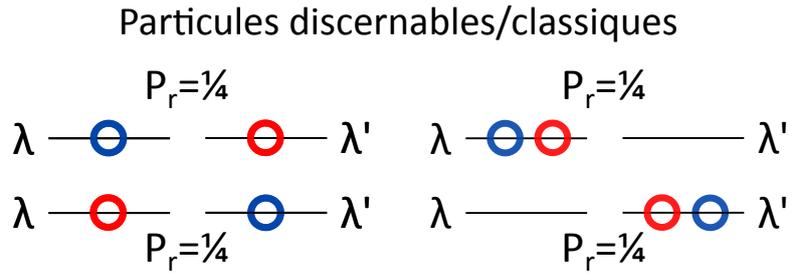
Fermions et principe d'exclusion de Pauli

Pour d'autres particules, $e^{i\delta} = -1$, alors $a = \frac{1}{\sqrt{2}} = -b$, et

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_A = \frac{|\lambda\rangle_1|\lambda'\rangle_2 - |\lambda'\rangle_1|\lambda\rangle_2}{\sqrt{2}}$$

Dans ce cas, les particules sont appelées des fermions, et l'état quantique formé à partir de plusieurs fermions indiscernables est fermio-

FIGURE 4.2 – Dénombrement d'état dans le cas discernable. Les différents micro-états du système se construisent en considérant les particules indépendantes : chacune a accès à tous les états du système et est décomptée comme une particule différente des autres. Dans ce système de deux particules ayant accès à deux états différents mais de même énergie, on obtient 4 micro-états au total, de probabilité 1/4 si le système est isolé.



nique, c'est à dire anti-symétrique.
 Notons que si $\lambda = \lambda'$, alors $|\psi\rangle_A = 0$: deux fermions indiscernables ne peuvent occuper le même état quantique individuel λ au sein d'un même, système. C'est le principe d'exclusion de Pauli.

Par ailleurs, on peut montrer que toutes les particules de spin entier sont des bosons, tandis que les particules de spin demi-entier sont des fermions.

Les expressions précédentes des états quantiques à plusieurs particules peuvent se généraliser aux cas à N particules :

$$|\psi\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_N} \hat{P}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle$$

$$|\psi\rangle_I = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P_N} (-1)^P \hat{P}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle$$

où P est la signature de la permutation, et vaut +1 si paire, et -1 si impaire.

Influence de l'indiscernabilité dans la description d'un micro-état r d'un système de N particules

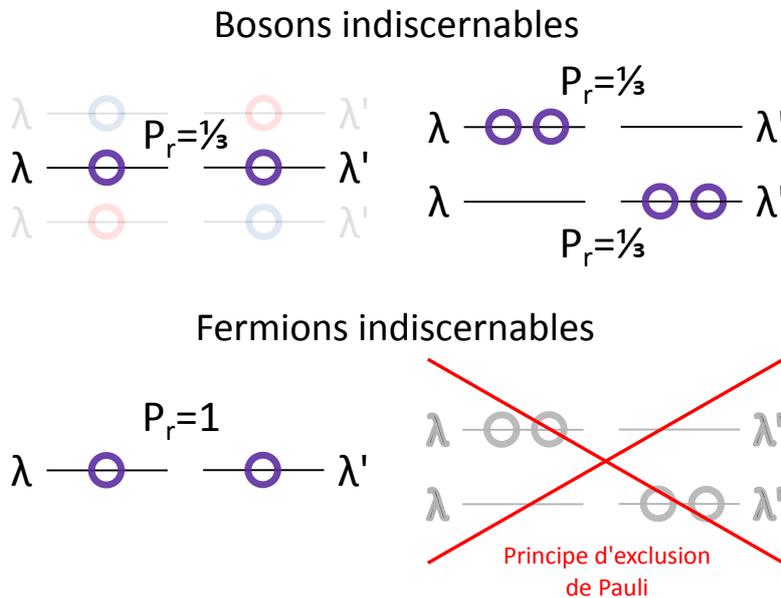
Particules discernables

Un état formé de plusieurs particules discernables (mêmes si identiques) consiste en une liste *ordonnée* d'états :

$$r = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\}$$

Considérons par exemple un système isolé de 2 particules identiques discernables, ayant chacune accès à deux états d'énergies différentes. Alors l'ensemble des micro-états contient 4 états distincts au total. le système étant isolé, chaque état a une probabilité d'occurrence de 1/4, si l'on suit le principe fondamental. Les particules ont une chance sur 2 de se trouver dans le même état, une chance sur deux d'être dans des états distincts (voir Figure 4.2).

La liste des micro-états r est construite en explorant les états accessibles de chaque particule, de manière indépendante : la possibilité pour la particule 1 d'être dans l'état λ est complètement indépendante de la



probabilité 2 d'être dans le même état. On dira en d'autres termes que les états des particules ne sont pas corrélés.

Particules indiscernables

Reprenons le même système de deux particules identiques, cette fois indiscernables, ayant accès à deux états. Il n'est plus possible de dénombrer le total des états d'un système en comptant indépendamment les états individuels de chaque particule.

Commençons par les bosons. Il y a désormais un total de 3 états différents, chacun de probabilité $1/3$ (voir Figure 4.3).

Cette fois, les particules ont seulement une chance sur trois d'être dans des états distincts, mais deux chances sur trois de se trouver dans un même état. Par rapport à des particules discernables, les probabilités des états pour lesquels les bosons sont placés dans les mêmes états quantiques individuels sont plus élevées. Cet effet est communément appelé effet de **bunching**, ou effet de **coalescence**, de **groupement** de bosons. Plus couramment, on peut entendre le physicien dire que les bosons aiment bien se regrouper dans un même état : c'est une allusion à cette redistribution de la loi de probabilité en raison de l'indiscernabilité quantique.

Poursuivons avec le cas des fermions. Le système ne présente qu'un seul micro-état accessible, correspondant à l'unique état anti-symétrisé, en raison du principe d'exclusion de Pauli. Les probabilités d'occurrence de tous les autres états sont nulles (voir Figure 4.4).

La construction et le dénombrement de tous les micro-états accessibles au système se fait à partir des états accessibles individuellement à chaque particule.

FIGURE 4.3 – Dénombrement d'états dans le cas bosonique. Les particules étant discernables, les états restant identiques par permutation de particules ne sont plus considérés comme différents mais comme formant un seul état physique à décompter. Cela tend à naturellement agglomérer une probabilité d'occurrence sur les états occupés par plusieurs bosons. Dans cet exemple, les 4 états obtenus dans le cas discernable sont dénombrés comme 3 avec des bosons indiscernables, chacun de probabilité $1/3$ pour un système isolé. Les états groupant les photons agglomèrent une probabilité de $2/3$, contre $1/2$ dans le cas discernable.

FIGURE 4.4 – Dénombrement d'états dans le cas fermionique. Le principe de Pauli élimine du décompte tous les états que nous avons auparavant construit comme pouvant occuper plusieurs particules. Les états restant de contiennent au plus qu'un seul fermion. Les probabilités sont redistribuées entre les états restant. Dans cet exemple, des 4 états initiaux construits dans le cas discernables, n'en subsiste qu'un seul, qui devient le seul état possible du système.

Dans le cas de particules discernables, la probabilité pour une particule d'occuper un état donné n'est pas affectée par l'occupation du même état par une autre particule : ce sont des événements indépendants.

La prise en compte de l'indiscernabilité des particules se fait selon deux comportements possibles : bosoniques et fermioniques. La conséquence de l'indiscernabilité est de **modifier le dénombrement d'états**, et par ricochet, de **modifier la probabilité d'occupation individuelle** de certains états : les particules individuelles ne sont ainsi plus formellement indépendantes, mais corrélées.

C'est pour cela qu'au sens large, ces effets de redistribution de probabilité sont appelés des **effets de corrélation quantique**.

Méthode de dénombrement et énumération des états avec des particules indiscernables

La conséquence la plus générale de l'indiscernabilité est la perte de l'identification individuelle des particules, qui nous permettait auparavant dans un micro-état r donné, de spécifier que la particule $n^{\circ}i$ se trouvait dans l'état individuel λ_i .

Pour un micro-état donné, l'information pertinente n'est donc plus l'état dans lequel chacune des particules se trouve, mais le nombre de particules qui se trouve dans un état donné.

Description d'un micro-état - particules indiscernables

En présence de particules indiscernables, un micro-état r est donné par la liste :

$$r = \{N_\lambda\}$$

où les $N_{\lambda,r}$ sont, pour le micro-état global du système r , le nombre de particules dans les différents états individuels accessibles à chacune des particules, étiquetés par la variable λ ,

Les N_λ sont appelés les nombres d'occupation.

Pour un micro-état d'énergie E_r et de nombre de particules N_r , ces nombres d'occupation vérifient :

$$N_r = \sum_{\lambda} N_{\lambda,r} \quad E_r = \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} N_{\lambda,r}$$

où ϵ_{λ} est l'énergie d'une particule lorsqu'elle se trouve dans l'état individuel λ .

La nature bosonique ou fermionique des particules se traduit par des conditions sur les nombres d'occupation.

- Pour des bosons, il n'y a pas de limite supérieure au nombre d'occupation d'un état individuel :

$$N_{\lambda,r}^{\text{boson}} = 0 \dots + \infty$$

— Pour des fermions, le principe d'exclusion de Pauli interdit à plusieurs particules d'occuper le même état, donc :

$$N_{\lambda,r}^{\text{fermion}} = 0 \text{ ou } 1$$

Fonction de partition

Factorisation et variables indépendantes dans le calcul de la fonction de partition. Exemple de N particules discernables.

La fonction de partition dans le cas de particules discernables se calcule par sommation sur les micro-états $r = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\}$, c'est à dire toutes les listes possibles formées par la donnée des états occupés individuellement par les particules numérotées de 1 à N .

L'énergie totale d'un micro-état r est donnée par la somme des énergies ϵ_{λ_i} des états individuellement occupés par chacune des particules numérotées de 1 à N dans la configuration du micro-état r

Les N particules discernables ont accès de manière indépendante aux mêmes états individuels et au même spectre en énergie, ce qui permet des factorisations dans la fonction de partition.

$$\begin{aligned} Z_C &= \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon_{\lambda_i}} \\ &= \left(\sum_{\lambda_1} e^{-\beta \epsilon_{\lambda_1}} \right) \left(\sum_{\lambda_2} e^{-\beta \epsilon_{\lambda_2}} \right) \dots \left(\sum_{\lambda_N} e^{-\beta \epsilon_{\lambda_N}} \right) \\ &= \zeta^N \text{ avec } \zeta = \sum_{\lambda} e^{-\beta \epsilon_{\lambda}} \end{aligned}$$

Ici, la discernabilité des particules implique que les λ_i , les états occupés individuellement par les particules, sont des variables indépendantes. C'est parce que les variables sont indépendantes qu'il est possible de permuter somme et produit dans les équations précédentes.

La factorisation de la fonction de partition n'a pas seulement une portée esthétique : souvenons-nous que les grandeurs thermodynamiques se calculent par le biais des dérivées du logarithme de la fonction de partition. Autrement dit, chaque factorisation dans la fonction de partition se traduit en une somme dans les observables du système, ce qui permet d'identifier ou de retrouver des degrés de liberté indépendant, donnant naissance à des formes découplées de l'énergie.

Fonction de partition canonique de N particules indiscernables et point d'achoppement du calcul.

Si l'on applique naïvement la même méthode pour des particules indiscernables, des problèmes se manifestent rapidement.

Considérons un micro-état $r = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\}$ et raisonnons avec des fermions : l'état de la particule 1 par exemple, dépend de celui des

particules 2 à N : à cause du principe d'exclusion de Pauli, λ_1 ne peut correspondre à aucun des autres états décrit par les λ_i , $i \neq 1$.

En conséquence, la sommation $\sum_{\{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\}}$ apparaissant dans le calcul de la fonction de partition est une somme sur des variables non indépendantes, ce qui complique drastiquement les choses!

Nous venons de le voir, avec des particules indiscernables, la description des micro-états change : on n'étiquette pas individuellement les particules, et on parle en termes de nombres d'occupation.

Plaçons-nous dans l'ensemble canonique, pour un système de N particules en contact avec un thermostat. Écrivons dans ce formalisme la fonction de partition canonique :

$$Z_C = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{\{N_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda N_\lambda \epsilon_\lambda} = \sum_{\{N_\lambda\}} \prod_\lambda e^{-\beta N_\lambda \epsilon_\lambda}$$

Nous avons déjà évoqué que selon la nature des particules indiscernables (bosons ou fermions), les bornes des nombres d'occupation changent. Toutefois, dans l'ensemble canonique il ne faut pas oublier que le nombre de particules à fixé. Cela se traduit par la contrainte $\sum_\lambda N_\lambda = N$: autrement dit, les nombres d'occupation N_λ ne sont *pas* des variables indépendantes ! Il n'est donc pas immédiatement possible de permuter somme et produit dans l'équation précédente pour obtenir une factorisation.

Achèvement du calcul par passage équivalent à l'ensemble grand-canonique (dans la limite thermodynamique).

Pour obtenir une belle factorisation susceptible d'aboutir à une forme générale de la fonction de partition d'un ensemble de particules indiscernables, il nous faut trouver un moyen de retrouver une liste de nombres d'occupation N_λ indépendants.

C'est le cas si, plutôt que de se placer dans l'ensemble canonique, on décide de se placer dans l'ensemble grand-canonique : dans ce dernier, le système est considéré ouvert. Le nombre de particules n'est pas fixé et la condition $\sum_\lambda N_\lambda = N$ n'a plus à être vérifiée.

Nous allons donc effectuer le calcul dans l'ensemble grand-canonique, avec des micro-états d'énergie E_r et un nombre de particules N_r , qui peut prendre formellement n'importe quelle valeur entière entre 0 et $+\infty$.

Nous faisons de plus l'hypothèse que nous nous trouvons dans la limite thermodynamique : dans cette limite, les fluctuations relatives du nombre de particules sont si faibles que libérer ou non la contrainte d'un nombre de particules fixé n'a aucune influence sur la physique du problème. En d'autres termes, dans la limite thermodynamique, les calculs dans l'ensemble grand-canonique donneront des résultats équivalents à ceux menés dans l'ensemble canonique.

La fonction de partition s'écrit :

$$Z_{GC} = \sum_r e^{-\beta E_r + \beta \mu N_r}$$

avec $r = \{N_\lambda\}$, $N_r = \sum_\lambda N_\lambda$, $E_r = \sum_\lambda \epsilon_\lambda N_\lambda$, et où λ désigne les différents états individuels. En ré-exprimant cette fonction de partition à l'aide de nombres d'occupation :

$$Z_{GC} = \sum_{\{N_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda N_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)}$$

et cette fois, les N_λ sont des variables indépendantes. Poursuivons le calcul :

$$\begin{aligned} Z_{GC} &= \sum_{\{N_\lambda\}} \prod_\lambda e^{-\beta N_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} \\ &= \prod_\lambda \sum_{N_\lambda=0\dots} e^{-\beta N_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} \\ &= \prod_\lambda \zeta_\lambda \text{ avec } \zeta_\lambda = \sum_{N_\lambda=0\dots} e^{-\beta N_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)} \end{aligned}$$

où N_λ est alors une variable de sommation parcourant les entiers de 0 à 1 pour les fermions, et de 0 à $+\infty$ pour les bosons.

ζ_λ est la fonction de partition associée à l'état individuel λ †.

Comme d'habitude, les propriétés du système se déduisent des dérivées de la fonction de partition Z_{GC} et de son logarithme, donc des ζ_λ et de leurs logarithmes.

Nombre moyen d'occupation. Statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein

En particulier, on peut compter le nombre moyen de particules dans un état individuel λ_0 donné. Il s'agit donc, à des fluctuations relatives extrêmement faibles, du nombre de particules à l'équilibre dans un état du système.

† Dans le cas discernable, la factorisation faisait apparaître une fonction de partition associée à une particule. En termes de descriptions, cela peut s'interpréter comme le fait que le système est vu avant tout comme une somme de particules indépendantes. Dans le cas indiscernable la factorisation se fait par état individuel, ce qui s'interprète comme le fait que la physique statistique décrit ici le système comme une somme d'états indépendants.

$$\begin{aligned}
\bar{N}_{\lambda_0} &= \sum_r N_{\lambda_0,r} \frac{e^{-\beta \sum_{\lambda} N_{\lambda}(\epsilon_{\lambda}-\mu)}}{Z_{GC}} \\
&= \frac{1}{Z_{GC}} \sum_{\{N_{\lambda}\}} \frac{-1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\lambda_0}} e^{-\beta \sum_{\lambda} N_{\lambda,r}(\epsilon_{\lambda}-\mu)} \\
&= \frac{-1}{\beta} \frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\lambda_0}} \sum_{\{N_{\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{\lambda} N_{\lambda,r}(\epsilon_{\lambda}-\mu)} \\
&= \frac{-1}{\beta} \frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\lambda_0}} \sum_{\{N_{\lambda}\}} \left[\left(\prod_{\lambda \neq \lambda_0} e^{-\beta N_{\lambda,r}(\epsilon_{\lambda}-\mu)} \right) e^{-\beta N_{\lambda_0,r}(\epsilon_{\lambda_0}-\mu)} \right] \\
&= \frac{-1}{\beta} \frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\lambda_0}} \left(\prod_{\lambda \neq \lambda_0} \sum_{N_{\lambda}} [e^{-\beta N_{\lambda,r}(\epsilon_{\lambda}-\mu)}] \right) \left(\sum_{N_{\lambda_0}} [e^{-\beta N_{\lambda_0,r}(\epsilon_{\lambda_0}-\mu)}] \right) \\
&= \frac{-1}{\beta} \frac{1}{Z_{GC}} \left(\prod_{\lambda \neq \lambda_0} \sum_{N_{\lambda}} [e^{-\beta N_{\lambda,r}(\epsilon_{\lambda}-\mu)}] \right) \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\lambda_0}} \left(\sum_{N_{\lambda_0}} [e^{-\beta N_{\lambda_0,r}(\epsilon_{\lambda_0}-\mu)}] \right) \\
&= \frac{-1}{\beta} \frac{1}{Z_{GC}} \left(\prod_{\lambda \neq \lambda_0} \zeta_{\lambda} \right) \frac{\partial \zeta_{\lambda_0}}{\partial \epsilon_{\lambda_0}} \\
&= \frac{-1}{\beta} \frac{1}{\left(\prod_{\lambda \neq \lambda_0} \zeta_{\lambda} \right) \zeta_{\lambda_0}} \left(\prod_{\lambda \neq \lambda_0} \zeta_{\lambda} \right) \frac{\partial \zeta_{\lambda_0}}{\partial \epsilon_{\lambda_0}}
\end{aligned}$$

et finalement :

Nombre moyen d'occupation d'un état par des particules indiscernables

$$\bar{N}_{\lambda_0} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \zeta_{\lambda_0}}{\partial \epsilon_{\lambda_0}}$$

Ce nombre moyen se tire du calcul de la fonction de partition, qui diffère pour le cas des fermions et des bosons.

Statistique de Fermi-Dirac.

Pour les fermions, la somme sur les nombres d'occupation de la fonction de partition ne contient que deux termes ce qui permet de l'écrire facilement :

$$\begin{aligned}
\zeta_{\lambda_0}^F &= \sum_{N_{\lambda_0}} e^{-\beta N_{\lambda_0}(\epsilon_{\lambda_0}-\mu)} \quad \text{avec } N_{\lambda_0} = 0 \text{ ou } 1 \\
&= 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda_0}-\mu)}
\end{aligned}$$

On reprend les résultats génériques de la section précédente en l'appliquant à cette fonction de partition de deux termes.

$$\bar{N}_{\lambda_0}^F = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \zeta_{\lambda_0}}{\partial \epsilon_{\lambda_0}} = \frac{-1}{\beta} \frac{-\beta e^{-\beta(\epsilon_{\lambda_0}-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda_0}-\mu)}}$$

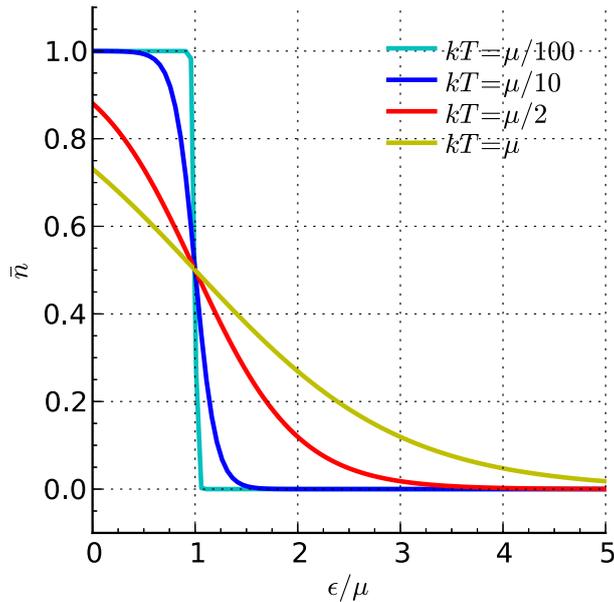


FIGURE 4.5 – Statistique de Fermi-Dirac. Le nombre d'occupation des états évolue entre 1 à basse énergie, puis décroît jusqu'à zéro à énergie croissante. L'énergie pour laquelle le nombre d'occupation moyen vaut 1/2 est appelée l'énergie de Fermi. La fonction de Fermi prend la forme d'une marche à basse énergie, la transition s'effectuant autour de l'énergie de Fermi. En pratique, cette énergie peut être régulièrement utilisée comme une estimation de l'énergie typique des particules les plus énergétiques du système.

Statistique de Fermi-Dirac

On tire de la fonction de partition fermionique le nombre moyen d'occupation d'un état λ_0 d'énergie ϵ_{λ_0} au potentiel μ et à la température T dès lors qu'on a affaire à un système de fermions :

$$\bar{N}_{\lambda_0}^F = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_{\lambda_0} - \mu)}}$$

Cette fonction est appelée statistique (ou distribution) de Fermi-Dirac : sa valeur est toujours comprise entre 0 et 1. On la représente généralement comme $\bar{N}^F(\epsilon)$, une fonction de l'énergie (voir Figure 4.5).

Dans notre approche, la statistique de Fermi-Dirac désigne une quantité physique, le nombre moyen de particules dans un état donné. Comme ce nombre est nécessairement compris entre 0 et 1, on utilise en pratique la statistique de Fermi-Dirac donnant la probabilité d'occupation d'un état en fonction de l'énergie pour un système de fermions.

Pour les basses énergies ($\epsilon \ll \mu$), le nombre moyen d'occupation tend vers 1. À l'inverse, pour les hautes énergies ($\epsilon \gg \mu$), l'occupation est presque nulle.

Statistique de Bose-Einstein

Dans le cas des bosons, il n'y a pas de limite supérieure au nombre d'occupation des états.

$$\zeta_{\lambda_0}^B = \sum_{N_{\lambda_0}} e^{-\beta N_{\lambda_0}(\epsilon_{\lambda_0} - \mu)} \quad \text{avec } N_{\lambda_0} = 0 \dots +\infty$$

Le calcul de la fonction de partition prend donc la forme d'une somme de série :

$$\begin{aligned} \zeta_{\lambda_0} &= \sum_{N_{\lambda_0}=0}^{+\infty} \left(e^{-\beta(\epsilon_{\lambda_0} - \mu)} \right)^{N_{\lambda_0}} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\lambda_0} - \mu)}} \quad \text{ce qui impose } \mu < \epsilon_{\lambda_0} \text{ pour assurer la convergence.} \end{aligned}$$

Le nombre moyen d'occupation par des bosons se tire lui aussi de la dérivée de la fonction de partition bosonique :

$$\bar{N}_{\lambda_0}^B = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \zeta_{\lambda_0}^B}{\partial \epsilon_{\lambda_0}} = \frac{-1}{\beta} \frac{-\beta e^{-\beta(\epsilon_{\lambda_0} - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\lambda_0} - \mu)}}$$

Statistique de Bose-Einstein

On obtient le nombre moyen de bosons dans un état λ_0 d'énergie ϵ_{λ_0} au potentiel μ et à la température T :

$$\bar{N}_{\lambda_0}^B = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\lambda_0} - \mu)} - 1}$$

Il s'agit cette fois de la statistique (ou distribution) de Bose-Einstein : sa valeur est comprise entre 0 et $+\infty$.

Pour que ce nombre d'occupation soit bien défini pour tous les états individuels λ , il faut que le potentiel chimique μ soit inférieur à toute énergie ϵ_{λ} du spectre accessible au système - et donc en particulier à 0 qui est l'énergie du niveau fondamental. *On voit donc que dans un système à l'équilibre, le potentiel chimique d'un système de bosons devra être négatif.*

La statistique de Bose-Einstein se représente là encore couramment comme une fonction de l'énergie, $\bar{N}^B \epsilon$ (voir Figure 4.6). Pour les basses énergies, de l'ordre ou inférieures au potentiel chimique ($\epsilon \leq \mu$), le nombre moyen d'occupation tend cette fois vers l'infini, et tend vers zéro aux hautes énergies ($\epsilon \gg \mu$)^a.

^a A la différence de la statistique de Fermi-Dirac, celle de Bose-Einstein ne peut donc pas s'utiliser directement comme une probabilité d'occupation!

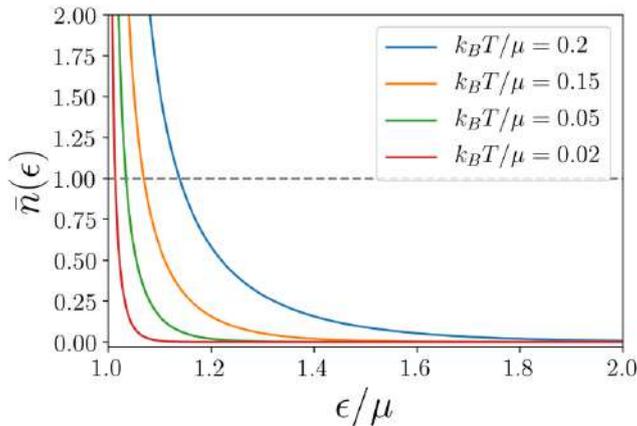


FIGURE 4.6 – Statistique de Bose-Einstein. La statistique des nombres d’occupation diverge à basse énergie et décroît de manière monotone avec l’énergie croissante. (tiré de Wikipedia Commons)

4.3 Limite classique des statistiques quantiques. Statistique de Maxwell-Boltzmann.

Convergence vers la statistique de Maxwell-Boltzmann

Considérons que l’on se trouve dans une situation pour laquelle $e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \gg 1$: cette condition correspond à une situation où les états individuels ϵ_λ du système sont en moyenne très peu occupés. On peut en effet vérifier que :

$$\bar{N}_\lambda^F \ll 1 \quad \bar{N}_\lambda^B \ll 1$$

Limite classique des statistiques quantiques

Lorsque les nombres d’occupation moyens des états d’un système de particules indiscernables sont très petits devant 1, les deux statistiques $\bar{N}^F(\epsilon_\lambda)$ et $\bar{N}^B(\epsilon_\lambda)$ tendent vers une limite commune :

$$\bar{N}^{FD}(\epsilon) \approx \bar{N}^{BE}(\epsilon) \approx \bar{N}^{MB}(\epsilon) = e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$$

où $\bar{N}^{MB}(\epsilon)$ est appelée la statistique (ou distribution) de Maxwell-Boltzmann^a (voir Figure 4.7).

Ce régime est appelé la limite classique des statistiques quantiques, et il est important de ne pas le confondre avec l’approximation classique vue au chapitre 2.

Dans cette limite, les états disponibles sont nombreux et largement inoccupés. C’est donc un régime où les effets de corrélation quantique (exclusion fermionique et bunching bosonique) sont négligeables, car ils se manifestent avant tout avec des états individuels occupés.

^a La statistique de Maxwell-Boltzmann est tout simplement l’héritage de la distribution des vitesses identifiée par Maxwell en théorie cinétique des gaz, et qui faisait apparaître une exponentielle décroissante en énergie cinétique. Cette distribution a ensuite été généralisée par Boltzmann (voir Chapitre 0).

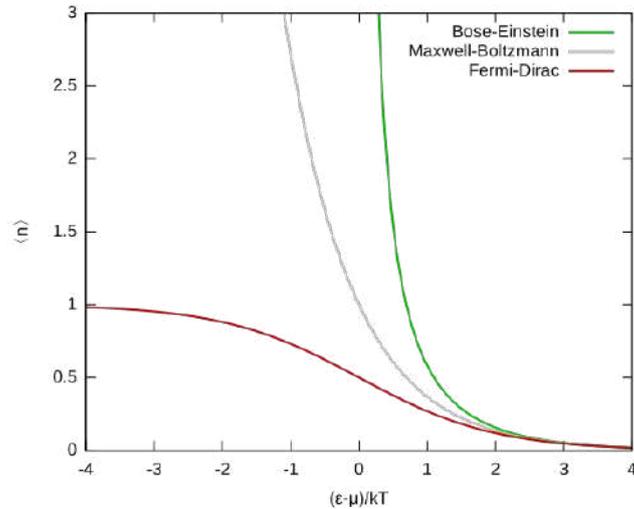


FIGURE 4.7 – Statistique de Maxwell-Boltzmann. Le comportement de la distribution est exponentiel. Les statistiques quantiques s'apparentent à celle de Maxwell-Boltzmann dès lors que les nombres d'occupation des états sont faibles. C'est typiquement le cas à haute température; même si ce n'est pas la seule situation possible. (tré de Wikipedia Commons)

Conséquences de la limite classique sur la fonction de partition

A la limite classique, le caractère indiscernables des particules continue à avoir une influence sur le dénombrement des états, mais l'importance de la nature fermionique ou bosonique s'estompe.

En effet, on peut montrer que les fonctions de partition des états individuels sont également identiques pour les deux natures de particules. On a :

$$\zeta_{\lambda}^B = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}} \approx 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} \quad \text{pour des bosons,}$$

$$\zeta_{\lambda}^F = 1 + e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} \quad \text{par définition}$$

La fonction de partition grand-canonique pour un système de particules indiscernables en limite classique prend alors également une forme unique, que nous allons calculer.

$$Z_{GC} = \prod_{\lambda} \zeta_{\lambda}$$

$$\rightarrow \ln Z_{GC} = \sum_{\lambda} \ln \zeta_{\lambda}$$

avec $\ln \zeta_{\lambda} = \ln(1 + \underbrace{e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}}_{\ll 1}) \approx e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}$. On en déduit :

$$\ln Z_{GC} = \sum_{\lambda} e^{-\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)}$$

$$= e^{\beta\mu} \underbrace{\sum_{\lambda} e^{-\beta\epsilon_{\lambda}}}_{\zeta}$$

où l'on identifie ζ , fonction de partition *canonique* à 1 particule. Elle nous permet de ré-exprimer la fonction de partition *grand-canonique* :

$$\begin{aligned} Z_{GC} &= \exp(\zeta e^{\beta\mu}) \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{\zeta^N}{N!} e^{\beta\mu N} \end{aligned}$$

or, pour rappel, nous avons obtenu une expression générale de la fonction de partition grand-canonique faisant intervenir la fonction de partition canonique :

$$\begin{aligned} Z_{GC} &= \sum_r e^{-\beta E_r + \beta\mu N_r} \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} \left(\left[\sum_{r, N_r=N} e^{-\beta E_r} \right] e^{\beta\mu N} \right) \\ &= \sum_{N=0}^{+\infty} Z_C(N) e^{\beta\mu N} \end{aligned}$$

Fonction de partition canonique - particules indiscernables en limite classique

Nos calculs permettent donc d'identifier la fonction de partition canonique d'un système de particules indiscernables dans la limite classique (dans laquelle la nature de fermions ou de bosons n'a pas d'importance) :

$$Z_C(N) = \frac{\zeta^N}{N!}$$

C'est bien l'expression qui nous a permis de résoudre le paradoxe de Gibbs de l'introduction de ce chapitre

Nous venons (enfin !) de justifier l'existence du facteur $\frac{1}{N!}$, qui apparaît donc comme, une conséquence de l'indiscernabilité des particules en limite classique des statistiques quantiques.

Domaine de validité et autres formulations

En limite thermodynamique, c'est à dire dans les systèmes à grand nombre de particules, le nombre de particules N_r d'un micro-état r donné est toujours très proche de la valeur moyenne \bar{N} du nombre total de particules dans le système. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned}
N_r &\approx \bar{N} = \sum_{\lambda} \bar{N}_{\lambda} \\
&= \sum_{\lambda} e^{-\beta(\epsilon_{\lambda}-\mu)} \quad \text{en limite classique.} \\
&= e^{\beta\mu} \sum_{\lambda} e^{-\beta\epsilon_{\lambda}} = \zeta e^{\beta\mu}
\end{aligned}$$

La limite classique correspond à $e^{-\beta(\epsilon_{\lambda}-\mu)} \ll 1$, une condition suffisante de la limite classique est donc $e^{\beta\mu} \ll 1$. A l'aide de la dernière relation, on peut écrire :

$$e^{\beta\mu} \ll 1 \longleftrightarrow \frac{\zeta}{\bar{N}} \gg 1$$

Rappelons que $\zeta = \sum_{\lambda} e^{-\beta\epsilon_{\lambda}}$. Cette écriture permet d'interpréter la fonction de partition à 1 particule ζ comme une quantité associée au dénombrement de certains états. En effet :

- Si $\epsilon_{\lambda} \ll \frac{1}{\beta} = k_B T$, alors $e^{-\beta\epsilon_{\lambda}} \approx 1$,
- Si $\epsilon_{\lambda} \gg \frac{1}{\beta} = k_B T$, alors $e^{-\beta\epsilon_{\lambda}} \approx 0$.

ζ étant une somme de ce terme exponentiel sur les différents états du système, on peut considérer que la valeur de ζ est une estimation du nombre d'états dont l'énergie ϵ_{λ} est inférieure à $k_B T$; c'est à dire dans l'intervalle d'énergie qui agglomère la probabilité d'occupation par les particules.

Exprimer une condition de vérification de la limite classique sous la forme $\frac{\zeta}{\bar{N}} \gg 1$, c'est donc dire que le système est dans une configuration où il y a beaucoup plus d'états disponibles et accessibles par les particules, que de particules.

Ainsi, même à des énergies faibles, correspondant à des états beaucoup plus susceptibles d'être occupés que ceux d'énergie élevés, le nombre d'occupation moyen d'un état reste très faible à cause de ce déséquilibre entre particules et nombre d'états.

Prenons le cas d'un gaz de particules indiscernables sans interactions. Nous avons alors :

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

On définit $\lambda_{DB} = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}}$ la longueur d'onde de de Broglie d'une particule du gaz, telle que

$$\zeta = \frac{V}{\lambda_{DB}^3}$$

Dans un gaz de N particules enfermé dans un volume V , on peut estimer grossièrement la distance moyenne \bar{d} entre particules à l'aide de la densité :

$$\bar{d} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

La limite classique s'exprime alors sous la forme d'une condition faisant intervenir cette distance inter-particules moyenne :

$$\frac{\zeta}{N} \ll 1 \longrightarrow \lambda_{DB} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \bar{d}$$

La longueur d'onde de de Broglie s'interprète comme la distance typique d'étalement des fonctions d'onde des particules d'un gaz. Dans cette perspective, la limite classique correspond, pour un gaz à la limite dans laquelle les fonctions d'onde des différentes particules ne se recouvrent pas, ce qui justifie l'absence d'effets de corrélation quantique entre particules.

Concepts et idées clés du chapitre

- Notion de particules identiques, discernables et indiscernables.
- Principe de Pauli, différence entre bosons et fermions du point de vue des fonctions d'onde à plusieurs particules, ou des spins individuels.
- Reformulation des micro-états à l'aide des nombres d'occupation
- Expression des statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein, tracé de leur allure, comportements et valeurs asymptotiques.
- Limite classique. Interprétation en termes de nombre d'occupation moyen.
- Limite classique. Conséquence sur les statistiques quantiques et statistique de Maxwell-Boltzmann.
- Limite classique. Fonction de partition canonique de particules indiscernables en limite classique.

Gaz de fermions : électrons dans un métal ou dans un semi-conducteur.

5

5.1 Rappel : quelques calculs sur les gaz

On rappelle qu'un gaz est un ensemble de N particules indiscernables, placées dans un volume V . On considère ici des particules ponctuelles sans degré de liberté internes, de telle sorte que leur mouvement est un simple mouvement de translation libre, et que leur énergie se résume à leur énergie cinétique.

Dans ce cas la fonction de partition canonique du gaz s'écrit :

$$Z_C = \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{\zeta^N}{N!} \quad \text{avec} \quad \zeta = \sum_\lambda e^{-\beta \epsilon_\lambda}$$

où λ désigne des différents états individuels accessibles à une particule.

Pour un gaz dans un volume V « macroscopique », l'approximation classique est en pratique toujours valide.

L'énergie de translation d'une particule peut s'écrire à l'aide de la relation de De Broglie $p = \hbar k$:

$$\epsilon_\lambda = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \epsilon(k)$$

où l'on voit qu'à une particule de masse m en translation libre, on peut associer un vecteur d'onde k tel que la relation $\epsilon(k)$ prend la forme de la relation de dispersion d'une onde dans l'espace libre.

La fonction de partition à une particule du gaz s'écrit :

$$\zeta = \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \frac{d^3 r d^3 p}{h^3} = 2V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

En notant qu'il faut rajouter un facteur 2 de dégénérescence lié au spin par exemple pour les électrons, fermions de spin 1/2.

Une autre grandeur importante est la densité d'états en énergie, que l'on note $g(E)$ dans ce cours.

La quantité $dN = g(E)dE$ est alors le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$. La densité d'états peut se déterminer par un calcul de dénombrement reliant le nombre d'état dans un volume de l'espace des phases à l'intervalle en énergie couvert par ce même volume de l'espace des phases. Ecrivons le nombre dN d'états dans un volume élémentaire de cet espace, pour des électrons :

5.1 Rappel : quelques calculs sur les gaz	97
5.2 Fermions indépendants à température nulle. Énergie de Fermi. .	98
5.3 Électron dans un cristal. Conductivité des matériaux	103

$$\begin{aligned}
 d^6 N &= \frac{d^3 r d^3 \mathbf{p}}{h^3} (\times 2) \\
 &= \frac{(dx dy dz)(p^2 dp \sin \theta_p d\theta_p d\phi_p)}{h^3} \\
 d^3 N &= \frac{2V}{h^3} (p^2 dp \sin \theta_p d\theta_p d\phi_p)
 \end{aligned}$$

où l'on a séparé l'intégrale sur l'espace des phases en une intégrale sur les coordonnées (cartésiennes) de position x, y, z (faisant apparaître le volume V du gaz) et une intégrale sur les coordonnées (sphériques) d'impulsion p, θ_p, ϕ_p .

Nous connaissons le lien entre le module de l'impulsion d'une particule et son énergie :

$$p = \sqrt{2mE} \longrightarrow p^2 = 2mE; dp = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{dE}{\sqrt{E}}$$

Il est donc possible d'effectuer un changement de variable de p vers l'énergie E

$$\begin{aligned}
 dN &= \frac{2V}{h^3} p^2 dp \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin \theta_p d\theta_p \int_0^{2\pi} d\phi_p \\
 &= \frac{2V}{h^3} 4\pi p^2 dp \\
 &= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE \\
 &= g(E) dE
 \end{aligned}$$

ce qui permet d'identifier immédiatement :

$$g(E) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

L'un des points clés étant que pour un gaz dans un espace à trois dimensions, la densité d'états en énergie évolue en \sqrt{E}

5.2 Fermions indépendants à température nulle. Énergie de Fermi.

Distribution de Fermi-Dirac

Rappel que la distribution de Fermi-Dirac s'écrit :

$$\overline{N}_\lambda^{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} + 1} \quad (5.1)$$

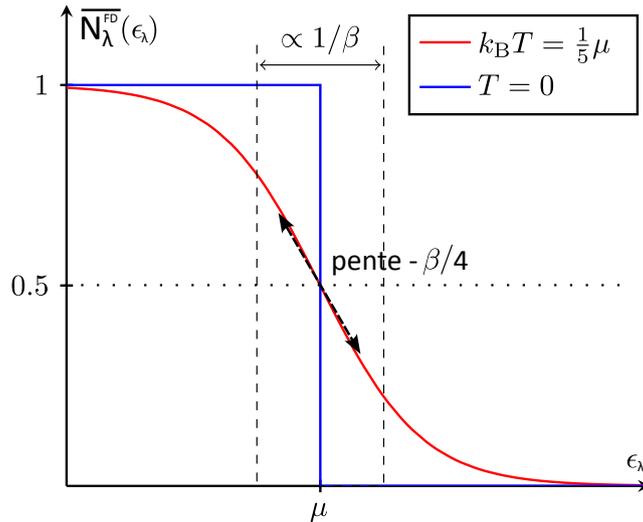


FIGURE 5.1 – Distribution de Fermi-Dirac. La distribution de Fermi-Dirac représente un nombre moyen d'occupation d'un état individuel λ par un fermion lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique à T et μ en fonction de l'énergie ϵ_λ de l'état étudié. Cette distribution étant une fonction à valeurs entre 0 et 1, elle s'assimile dans la pratique à une probabilité d'occupation par un fermion. A température nulle, elle prend la forme d'une fonction binaire, dont le seuil entre les états occupés et non-occupés s'effectue à $\epsilon_\lambda = \mu$ ($T = 0K$), alors appelées l'énergie de Fermi. (tiré de Wikipedia Commons)

A température $T = 0K$, la distribution de Fermi-Dirac est binaire :

$$\begin{aligned} \overline{N}_\lambda^{\text{FD}} &= 1 \text{ pour } : \epsilon < \mu \\ \overline{N}_\lambda^{\text{FD}} &= 0 \text{ pour } : \epsilon > \mu \end{aligned}$$

A température non-nulle, $\overline{N}_\lambda^{\text{FD}}(\epsilon = \mu) = \frac{1}{2}$ et

$$\frac{\partial N}{\partial E} = \frac{-1}{4k_B T}$$

Énergie de Fermi

On appelle énergie de Fermi E_F le potentiel chimique μ ($T = 0K$) d'un gaz de fermions à température nulle, que l'on peut trouver noté E_F ou bien μ_F .

L'énergie de Fermi représente, à température nulle, l'énergie du dernier niveau occupé dans le système de fermions considéré.

C'est une quantité d'une grande importance pratique : à température nulle, elle intervient dans un grand nombre de calcul, notamment d'intégrales, qui se simplifient en raison de la statistique de Fermi-Dirac qui prend une forme remarquablement simple. Ainsi, le nombre total de particules d'un gaz de fermions dans la limite thermodynamique et dans l'approximation classique s'écrit :

$$\begin{aligned}
N &= \sum_{\lambda} \overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}} \\
&= \frac{2}{h^3} \int \overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}(p)} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \\
&= \frac{2V}{h^3} \int \overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}(p)} 4\pi p^2 dp
\end{aligned}$$

or $p = \sqrt{2mE}$ et on peut définir une « impulsion de Fermi » $p_F = \sqrt{2mE_F}$ telle que :

$$\begin{aligned}
\overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}(p)} &= 1 \quad \text{pour } p < p_F \\
\overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}(p)} &= 0 \quad \text{pour } p > p_F
\end{aligned}$$

On obtient alors immédiatement :

$$N = \frac{2V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 \quad (5.2)$$

soit $p_F = h \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3}$ et $E_F = \mu_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$.

Ou bien en utilisant plutôt une intégrale sur l'énergie :

$$\begin{aligned}
N &= \int_0^{+\infty} g(E) \overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}(E)} dE \\
&= \int_0^{+\infty} 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} + 1} dE
\end{aligned}$$

en remarquant que :

$$\begin{aligned}
\overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}(E)} &= 1 \quad \text{pour } E < E_F \\
\overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}(E)} &= 0 \quad \text{pour } E > E_F
\end{aligned}$$

L'intégrale voit ses bornes changer de telle sorte que :

$$\begin{aligned}
N &= \int_0^{E_F} 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_{\lambda} - \mu)} + 1} dE \\
&= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{E} E_F^{3/2}
\end{aligned}$$

ce qui mène au même résultat.

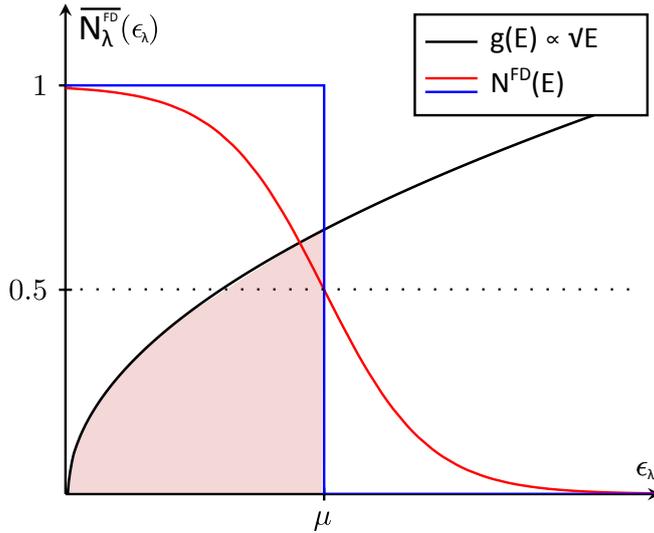


FIGURE 5.2 – Lien entre nombre de particules, densité d'états et distribution de Fermi-Dirac. Le nombre de particules d'un système est la somme sur tous les états, de leur nombre moyen d'occupation. Cette somme peut s'écrire sous la forme d'une intégrale sur la variable énergie du produit de la densité d'états par la distribution de Fermi-Dirac. Elle se calcule facilement à température nulle, lorsque la distribution vaut soit 1, soit 0. Le nombre de particules s'obtient en intégrant la densité d'états de l'énergie nulle jusqu'à l'énergie de Fermi : c'est l'aire matérialisée en rouge.

Valeurs typiques de l'énergie de Fermi. Prenons l'exemple d'un métal comme le cuivre Cu, de masse molaire $m_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}$, et de densité $d_{\text{Cu}} = 9 \text{ g.cm}^{-3}$: des deux données permettant de déterminer qu'un morceau de cuivre contient typiquement :

$$\frac{d_{\text{Cu}} \mathcal{N}_A}{m_{\text{Cu}}} = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ atomes.cm}^{-3}$$

A raison d'un électron de conduction par atome de cuivre, on peut modéliser le cuivre comme un gaz d'électrons dont la densité est donnée par :

$$\frac{N}{V} = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ e}^{-} \cdot \text{cm}^{-3}$$

EN utilisant l'expression trouvée juste précédemment, on obtient $E_F^{\text{Cu}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{3/2} \approx 7 \text{ eV}$, qui est par ailleurs une valeur typique pour les métaux.

Il est intéressant de comparer cette énergie à une température « de Fermi » T_F , en écrivant $E_F = k_B T_F$. On trouve alors $T_F \approx 80000 \text{ K}$, très élevée par rapport à la température ambiante typique de 300 K ! Ce point souligne la particularité de la statistique de Fermi-Dirac et plus précisément du principe d'exclusion de Pauli : l'impossibilité de placer deux fermions dans des états similaires implique que les états d'énergie très élevée sont facilement occupés, même à des températures d'équilibre très éloignées de la valeur d'énergie de ces niveaux.

Énergie moyenne d'un gaz de fermions

L'énergie moyenne s'écrit en limite thermodynamique :

$$\bar{E} = \sum_{\lambda} \overline{N_{\lambda}^{\text{FD}}} \epsilon_{\lambda}$$

Dans l'approximation classique, on peut à nouveau passer par un calcul d'intégrale, en utilisant la densité d'états en énergie :

$$\begin{aligned}\bar{E} &= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int \sqrt{\epsilon} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \epsilon d\epsilon \\ &= 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon \quad T = 0K \\ &= \pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5} E_F^{5/2}\end{aligned}$$

ce qui permet d'identifier $\bar{E}(T = 0K) = \frac{3}{5}NE_F$.

Pression d'un gaz de fermions

La pression se définit comme $P = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_N$ en rappelant qu'une modification du volume induit un déplacement des niveaux d'énergie, et donc de l'énergie du système lorsque ces niveaux sont occupés.

Reprenons les résultats des sections précédentes, $\bar{E} = \frac{3}{5}NE_F$ et écrivons l'énergie de Fermi sous la forme $E_F = CV^{-2/3}$ avec C une constante.

$$\begin{aligned}- \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_N &= -\frac{3}{5}NC \left(\frac{-2}{3}\right)^{-5/3} \\ &= \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} \\ &= \frac{2}{5} \left(\frac{N}{V}\right) E_F\end{aligned}$$

Valeurs typiques de la pression d'un gaz de fermions. En reprenant l'exemple du cuivre pour lequel nous avons $\frac{N}{V} = 8,4 \cdot 10^{22} \text{e}^- \cdot \text{cm}^{-3}$ et une énergie de Fermi d'environ $E_F \approx 7 \text{eV}$:

$$\begin{aligned}P &= 3,8 \cdot 10^{10} \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 3,7 \cdot 10^5 \text{atm}\end{aligned}$$

La pression d'un gaz de fermions est donc loin d'être nulle, mais au zéro absolu (l'énergie moyenne des fermions ne l'est pas non plus)! Encore une conséquence du principe de Pauli : les électrons se repoussent en permanence.

5.3 Électron dans un cristal. Conductivité des matériaux

Mise en place de l'hamiltonien du problème

Bandes d'énergie et vecteurs de Bloch

Cas d'une chaîne finie de N atomes

Remplissage des bandes

Conductivité : exemples

Densité d'électrons de conduction ou de trous de valence d'un semi-conducteur

Concepts et idées clés du chapitre

La lumière en physique statistique : du corps noir aux photons comme gaz de bosons

6

6.1 Rayonnement du corps noir : approche classique.

Position du problème

Le problème posé dans sa formulation la plus générale est le suivant : peut-on définir l'état d'équilibre de la lumière (en d'autres termes, du rayonnement électromagnétique) à une température T donnée ? Et si oui, quel est-il ?

On considère donc une boîte cubique de volume $V = L^3$, en contact avec un thermostat à la température T . Nous savons que les parois de la boîte émettent et absorbent du rayonnement d'origine thermique, l'incandescence : il y a donc des interactions qui impliquent un échange d'énergie. Le champ électromagnétique atteint un équilibre thermodynamique, et nous voulons déterminer les propriétés de ce champ, et plus précisément son spectre.

On peut imaginer percer un très petit trou dans une des parois de l'enceinte, de telle sorte qu'une partie de la lumière se propageant dans la boîte s'échappe : le rayonnement émis par un tel trou est appelé le rayonnement d'équilibre.

On cherche la fonction $u(\omega, T)$ telle que $u(\omega, T)d\omega$ représente la densité volumique d'énergie électromagnétique dans la bande $[\omega, \omega + d\omega]$. On peut aussi définir son équivalent en fréquence, $u(\nu, T)$.

Le système que nous étudions est donc le champ électromagnétique, auquel on applique les méthodes de la physique statistique et de l'ensemble canonique. Dans l'esprit du problème, nous cherchons à effectuer le calcul de l'énergie moyenne du système, c'est à dire un calcul analogue à :

$$u(\omega, T)d\omega = \frac{1}{V} \sum_r E_r(\omega) \frac{e^{-\beta E_r(\omega)}}{Z} = \frac{\bar{E}(\omega)}{V}$$

États du système

Quels sont les micro-états r du champ électromagnétique à la pulsation ω ?

La réponse est donnée par les équations de Maxwell. Les ondes électromagnétiques sont des solutions des équations de propagation des champs \mathcal{E} et \mathcal{B} . Comme nous recherchons le spectre en énergie du rayonnement d'équilibre, nous passons en régime monochromatique : l'équation de

6.1 Rayonnement du corps noir : approche classique.	105
6.2 Rayonnement du corps noir : approche quantique	111
6.3 Le corps noir comme un gaz de bosons	114
6.4 Photométrie du rayonnement du corps noir	119
6.5 Thermodynamique d'un gaz de photons	121

propagation du champ électromagnétique en régime monochromatique est l'équation de Helmholtz :

$$\Delta \mathfrak{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathfrak{E} = 0$$

Un micro-état r du champ à la pulsation ω est donc l'une des solutions de l'équation de Helmholtz. Ces solutions sont connues :

- Une combinaison linéaire de modes de la forme $\mathfrak{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \mathfrak{E}(\mathbf{k})$,
- vérifiant la relation de dispersion $k = \frac{\omega}{c}$,
- où \mathfrak{E}_0 représente un champ transverse : $\mathfrak{E}_0 \cdot \mathbf{k} = 0$, ce qui définit deux états de polarisation orthogonaux formant une base de tous les états de polarisation,
- et respectant les conditions aux limites du problème, ici celles imposées par la taille de la boîte.

Dans la boîte de volume $V = L^3$, les vecteurs d'onde \mathbf{k} des modes voient leurs composantes discrétisées :

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \end{pmatrix}$$

vérifiant la relation :

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\omega^2}{c^2}$$

On adopte comme notation :

$$\mathfrak{E}_r = \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} c_{\mathbf{k},r} \mathfrak{E}_{\mathbf{k}}$$

qui désigne un micro-état r accessible au champ électromagnétique contenu dans la boîte, et où les termes $c_{\mathbf{k},r}$ représentent les coefficients de la décomposition du champ \mathfrak{E}_r sur la base des modes électromagnétique du problème - ici, les modes de la boîte cubique.

Énergie d'un micro-état r . Énergie d'un mode.

Rappelons l'expression de la densité volumique d'énergie du champ électromagnétique classique associé au micro-état r :

$$E_r = \frac{\epsilon_0 |\mathfrak{E}_r|^2}{2} + \frac{|\mathfrak{B}_r|^2}{2\mu_0}$$

Cette énergie du champ dans un micro-état r peut se décomposer en une somme de contribution en énergie de chacun des modes, la propriété

essentielle des modes étant de former une base orthonormée de solutions de l'équation de Helmholtz. Pour le champ électrique, on peut écrire :

$$|\mathcal{E}_r|^2 = \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} |c_{\mathbf{k},r}|^2 |\mathcal{E}_{\mathbf{k}}|^2$$

et une expression similaire pour le champ \mathcal{B}_r , ce telle sorte que l'énergie du micro-état s'exprime comme une somme :

$$\begin{aligned} E_r &= \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} \left[\frac{\epsilon_0 |c_{\mathbf{k},r}|^2 |\mathcal{E}_{\mathbf{k}}|^2}{2} + \frac{|d_{\mathbf{k},r}|^2 |\mathcal{B}_{\mathbf{k}}|^2}{2\mu_0} \right] \\ &= \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} E_{\mathbf{k},r} \end{aligned}$$

où chaque terme $E_{\mathbf{k},r}$ représente l'énergie dans le mode \mathbf{k} lorsque le champ électromagnétique est dans le micro-état r .

Cette décomposition de l'énergie sur les modes, va, à l'image des précédentes décompositions que nous avons utilisé dans le cours (contribution des différents degrés de liberté, des différentes particules...) de décomposer la fonction de partition du système. Rappelons pour cela que nous cherchons à déterminer la densité spectrale du rayonnement d'équilibre via les relations usuelles de l'ensemble canonique :

$$\begin{aligned} u(\omega)d\omega &= \frac{1}{V} \sum_r E_r P_r \\ &= \frac{1}{V} \sum_r E_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

avec $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$. Faisons maintenant apparaître la décomposition sur les modes :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r \exp(-\beta E_r) = \sum_r \exp\left(-\beta \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} E_{\mathbf{k},r}\right) \\ &= \sum_r \prod_{\text{modes } \mathbf{k}} \exp(-\beta E_{\mathbf{k},r}) \\ &= \prod_{\text{modes } \mathbf{k}} \sum_{r_{\mathbf{k}}} \exp(-\beta E_{\mathbf{k},r_{\mathbf{k}}}) \\ &= \prod_{\text{modes } \mathbf{k}} \zeta_{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

avec $r_{\mathbf{k}}$ désignant les différents micro-états possibles d'un champ excitant le mode propre \mathbf{k} du système. On introduit ainsi :

$$\zeta_{\mathbf{k}} = \sum_{r_{\mathbf{k}}} \exp(-\beta E_{\mathbf{k},r_{\mathbf{k}}})$$

la fonction de partition du mode \mathbf{k} du système, pour pouvoir factoriser la fonction de partition canonique sous la forme :

$$Z = \prod_{\text{modes } \mathbf{k}} \zeta_{\mathbf{k}}$$

La densité spectrale d'énergie se calcule par dérivation de la fonction de partition :

$$\begin{aligned} u(\omega)d\omega &= -\frac{1}{V} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{1}{V} \sum_{\text{modes, } \mathbf{k}} \frac{\partial \ln \zeta_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} \\ &= \sum_{\text{modes, } \mathbf{k}} \frac{\overline{E_{\mathbf{k}}}}{V} \end{aligned}$$

où $\overline{E_{\mathbf{k}}}$ est l'énergie moyenne du mode \mathbf{k} .

Le cœur du calcul reste le calcul explicite de la fonction de partition, et plus spécifiquement suite à notre décomposition, de la fonction de partition du mode \mathbf{k} .

Repartons de la définition de cette fonction de partition :

$$\zeta_{\mathbf{k}} = \sum_{r_{\mathbf{k}}} \exp(-\beta E_{\mathbf{k}, r_{\mathbf{k}}})$$

où l'énergie s'exprime comme :

$$E_{\mathbf{k}, r_{\mathbf{k}}} = \frac{\epsilon_0 |\mathcal{E}_{\mathbf{k}}|^2}{2} + \frac{|\mathcal{B}_{\mathbf{k}}|^2}{2\mu_0}$$

Il faut remarquer maintenant que cette forme de l'énergie est très semblable à celle d'un oscillateur harmonique partageant sous énergie entre une énergie potentielle et cinétique, sous la forme $\frac{kx^2}{2} + \frac{p^2}{2m}$: ici, le champ électrique \mathcal{E} et le champ magnétique \mathcal{B} jouent le rôle de variables conjuguées. Nous traitons le champ électromagnétique comme une grandeur classique, de telle sorte que l'on calcule la fonction de partition du mode \mathbf{k} à l'aide d'une intégrale dans l'espace des phases.

$$\begin{aligned} \zeta_{\mathbf{k}} &= 2 \iint \frac{d\mathcal{E} d\mathcal{B}}{h} e^{-\beta \left(\frac{\epsilon_0 |\mathcal{E}_{\mathbf{k}}|^2}{2} + \frac{|\mathcal{B}_{\mathbf{k}}|^2}{2\mu_0} \right)} \\ &= \frac{2}{h} \sqrt{\frac{Z\pi}{\beta\epsilon_0}} \sqrt{\frac{2\pi\mu_0}{\beta}} = \frac{4\pi}{h\beta} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \end{aligned}$$

et $\ln \zeta_{\mathbf{k}} = \ln(\dots) - \ln \beta$ dont on déduit que $\overline{E_{\mathbf{k}}} = -\frac{\partial \ln \zeta_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T$.

Le résultat est extrêmement important : dans l'approximation classique, chaque mode du champ électromagnétique, possède à l'équilibre une énergie moyenne $k_B T$, qui ne dépend ni de ω , ni de \mathbf{k} ! C'est en fait une illustration du théorème d'équipartition : le champ électromagnétique

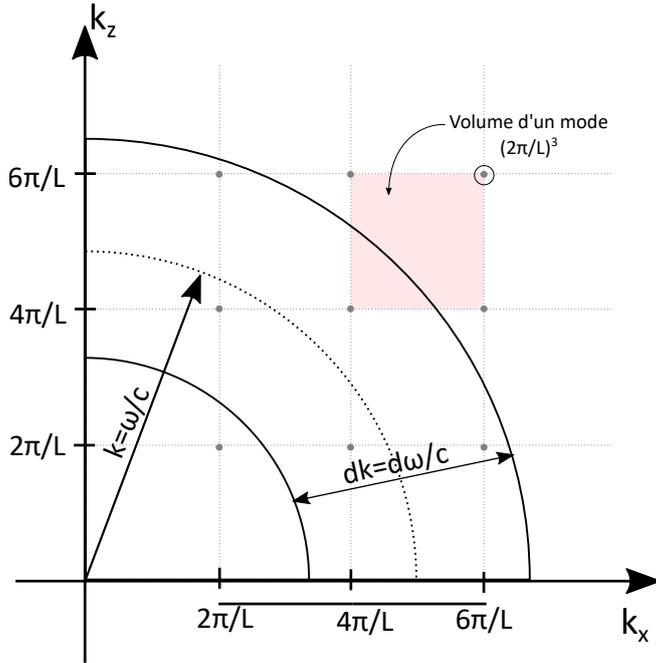


FIGURE 6.1 – Dénombrement des modes du champ dans une boîte cubique. Le volume fini de la boîte impose des conditions aux limites dont la conséquence est de discrétiser les composantes du vecteur d'onde. Un mode peut alors être représenté comme un cube de volume $2\pi/L^3$ dans l'espace des \mathbf{k} . Pour compter le nombre de modes existant dans une bande de pulsation $d\omega$, on utilise la relation de dispersion $k = \omega/c$ permettant de représenter cette bande comme le volume d'une coquille sphérique dans l'espace des \mathbf{k} . Le nombre de modes est alors le volume de cette coquille divisée par le volume d'un mode unique.

est vu comme un oscillateur harmonique 1D, stockant de l'énergie sous deux formes quadratiques : électrique et magnétique. L'énergie totale vaut donc $2 \times \frac{2k_B T}{2} = k_B T$.

La densité spectrale d'énergie s'écrit comme une somme très simple :

$$u(\omega)d\omega = \frac{1}{V} \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} \bar{E}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} k_B T = \frac{1}{V} [g(\omega)d\omega] k_B T$$

où $g(\omega)$ est la densité de modes telle que $g(\omega)d\omega$ est le nombre de modes du champ électromagnétique de la boîte dans la bande $[\omega, \omega + d\omega]$.

Dénombrement des modes

Pour faire aboutir le calcul, nous devons nous attaquer à un nouveau problème de dénombrement : cette fois, dénombrement du nombre de modes du champ dans un intervalle spectral donné, étant entendu que la présence des parois de la cavité discrétise le nombre de modes du champ.

Nous allons mettre à profit cette discrétisation en effectuant le dénombrement dans l'espace des vecteurs d'ondes \mathbf{k} plutôt que dans l'espace des ω .

Nous allons donc d'abord calculer la densité de modes en k , $g(k)$ qui doit correspondre à la densité de modes en ω , $g(\omega)$ par le biais de la relation $g(\omega)d\omega = g(k)dk$. Par ailleurs, on note que les ondes doivent satisfaire à la relation de dispersion de l'espace libre : $\omega = ck$, qui donne de même $d\omega = cdk$.

Nous avons pu voir lors de calculs précédents que les vecteurs d'onde associés à une onde confinée dans un volume cubique $V = L^3$ étaient discrétisés de telle sorte que les composantes de ce vecteur d'onde

s'écrivent $k_i = \frac{2\pi}{L} n_i$ avec n_i un entier et $i = x, y, z$. Qu'il s'agisse de la fonction d'onde d'une particule matérielle, comme dans le calcul mené pour un gaz, ou le vecteur d'onde d'un champ électromagnétique confiné, le résultat est le même, car on traite dans les deux cas de mécanique ondulatoire!

La suite du calcul de dénombrement est à l'avenant. La structure de modes dans l'espace des composantes du vecteur k est représenté sur la figure 6.1. Chaque mode peut être placé sur un noeud d'un réseau cubique de pas $2\pi/L$. Le nombre dn de modes dans un intervalle $[k, k + dk]$ correspond au volume d'une coquille sphérique comprise entre les deux sphères de rayon k d'une part, et $k + dk$ d'autre part, divisé par le volume occupé par un mode, ici $(\frac{2\pi}{L})^3$:

$$\begin{aligned} g(k)dk &= dn = \frac{4\pi k^2 dk}{(\frac{2\pi}{L})^3} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} k^2 dk \times 2 \\ &= \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^2} \frac{d\omega}{c} \times 2 = g(\omega)d\omega \end{aligned}$$

On identifie immédiatement les différentes expressions équivalentes de la densité d'états :

$$g(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \quad g(v)dv = \frac{8\pi V}{c^3} v^2 dv \quad g(k)dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

Densité spectrale dans l'approximation classique : régime de Rayleigh-Jeans

Nous avons tous les éléments pour identifier la densité spectrale volumique du rayonnement. Elle s'exprime comme le produit du nombre de modes, ici modélisés par des oscillateurs harmoniques, par l'énergie moyenne d'un mode - et l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique à l'équilibre à la température T dans l'approximation classique est $k_B T$.

$$u(\omega)d\omega = \frac{1}{V} g(\omega)d\omega k_B T = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T d\omega$$

dont on tire

$$u(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T$$

également exprimé en fréquence :

$$u(\nu) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T$$

Cette expression de la densité spectrale colle très bien aux observations expérimentales aux basses fréquences : on retrouve bien la tendance du spectre à évoluer en ω^2 : c'est la loi de Rayleigh-Jeans.

Pour autant, cette expression n'est pas sans poser problème...puisque la densité spectrale d'énergie diverge aux hautes fréquences!

En effet, le nombre de modes du champ ne fait que grandir lorsque la longueur d'onde diminue. Il y a peu, voire aucun vecteur d'ondes possibles permettant de confiner une onde de grande longueur d'onde dans une petite boîte. A l'inverse, une onde de courte longueur d'onde pourra osciller de nombreuses fois dans les trois directions de l'espace et tout de même satisfaire facilement les conditions aux limites.

Mais dans l'approximation classique du champ, l'énergie moyenne d'un mode, quel que soit sa fréquence ou sa longueur d'onde, est toujours de $k_B T$: nous avons vu qu'il s'agissait d'une conséquence du théorème d'équipartition de l'énergie appliqué au champ électromagnétique vu comme un oscillateur harmonique. On comprend donc qu'à courte longueur d'onde, la physique classique prévoit une accumulation infinie d'énergie, ce qui est en contradiction patente avec toutes les expériences, qui peuvent mesurer le spectre en émission du rayonnement d'équilibre, et dont on connaît la forme de la courbe.

Cette divergence est historiquement appelée la **catastrophe ultraviolette**. Elle montre que le théorème d'équipartition de l'énergie échoue à rendre compte de la forme du rayonnement d'équilibre, au moins aux « hautes fréquences ». Cette insuffisance s'ajoute à celles que nous avons déjà vues dans le cas de la détermination de la capacité calorifique de nombreux gaz ou des solides. L'explication est la même que pour les précédents exemples : le théorème d'équipartition n'est plus valable lorsque l'approximation classique n'est plus valable.

La conséquence est que l'énergie moyenne d'un mode ne peut pas être systématiquement égale à $k_B T$. Il est nécessaire de la calculer par une autre approche : et c'est ce calcul qui va poser les premières briques de la théorie quantique.

6.2 Rayonnement du corps noir : approche quantique

Énergie quantifiée d'un oscillateur harmonique

Nous savons que dans une description quantique, l'énergie d'un oscillateur harmonique est quantifiée; La quantification des champs \mathcal{E} et \mathcal{B} suivent celles de la quantification d'un oscillateur harmonique. Cette procédure s'appelle la seconde quantification. Nous ne rentrerons pas dans les détails mais nous notons que l'énergie d'un mode \mathbf{k} du champ électromagnétique à une fréquence ω , pour le système dans le micro-état global r , est donnée par :

$$E_{\mathbf{k},r} = \hbar\omega(n_{\mathbf{k},r} + \frac{1}{2}) \quad (6.1)$$

où $\hbar\omega$ est un quantum d'excitation du champ électromagnétique, ce qu'on appelle un **photon**. L'entier $n_{\mathbf{k},r}$ est le nombre de quantas d'excitation du mode du champ, ou en d'autres termes, le nombre de photons du mode \mathbf{k} pour un champ dans le micro-état r .

Fonction de partition d'un mode quantifié

Les différents états individuels du mode \mathbf{k} sont similaires aux différents états d'un oscillateur harmonique : on les note $|n\rangle_{\mathbf{k}}$, et sont parfois appelés états nombre ou états de Fock. Ils correspondent à l'état du mode \mathbf{k} excité $|n\rangle_{\mathbf{k}}$ fois, de telle sorte que l'énergie de l'état $|n\rangle_{\mathbf{k}}$ est égale à $E_{\mathbf{k}} = \hbar\omega(n_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2})$.

La fonction de partition d'un mode se calcule par sommation sur les différents états désormais discrétisés :

$$\begin{aligned}\zeta_{\mathbf{k}} &= \sum_{r_{\mathbf{k}}} e^{-\beta E_{r_{\mathbf{k}}}} = \sum_{r_{\mathbf{k}}} e^{-\beta \hbar\omega(n_{r_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{2})} \\ &= e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}} \left[\sum_{n_{\mathbf{k}}=0}^{+\infty} e^{-\beta \hbar\omega n_{\mathbf{k}}} \right] \\ &= \frac{e^{-\beta \frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}\end{aligned}$$

Énergie moyenne d'un mode quantifié

L'énergie moyenne d'un mode s'obtient par dérivation de la fonction de partition

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\mathbf{k}} &= -\frac{\partial \ln \zeta_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\beta \hbar\omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) \right] \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}\end{aligned}$$

L'énergie moyenne d'un mode du champ électromagnétique en équilibre à la température T en classique était invariablement de $k_B T$.

En quantique, l'énergie moyenne du même mode est la somme de deux termes :

- Le premier terme, en $\frac{\hbar\omega}{2}$, est relié aux fluctuations du vide. *Nous ne l'étudierons pas dans le reste du calcul.*
- Le second terme est l'expression retrouvée par Max Planck en faisant l'hypothèse que l'énergie du champ est discrétisée en $n\hbar\omega$!

Dans l'approche quantique, on trouve donc que l'énergie moyenne est certes indépendante du vecteur d'onde \mathbf{k} du mode, mais elle n'est plus indépendante de ω .

Une analyse rapide de l'expression précédente montre que lorsque $\beta\hbar\omega \ll 1$, c'est à dire lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est bien plus grande que l'énergie d'un photon $\hbar\omega$ du mode, alors l'énergie moyenne de ce mode tend vers $k_B T$. On retrouve donc bien le domaine de validité de l'approximation classique valide aux basses pulsations ω car $\hbar\omega$ représente bien par ailleurs l'écart typique en énergie entre deux niveaux consécutifs du mode.

Densité spectrale du rayonnement quantifié

La densité spectrale de modes $g(\omega)d\omega$ reste la même que dans le cas classique : elle est uniquement liée aux conditions aux limites appliquées au problème. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} u(\omega)d\omega &= \frac{1}{V} \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} \bar{E}_{\mathbf{k}} \\ &= \frac{1}{V} g(\omega)d\omega \bar{E}_{\mathbf{k}} \\ &= \frac{1}{V} \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \frac{\hbar}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{\hbar \omega}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \end{aligned}$$

On identifie :

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (6.2)$$

qui est la loi de Planck du rayonnement d'équilibre, et bien celle qu'on observe expérimentalement en étudiant le spectre du corps noir.

Dans cette expression,

- $\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$ est le nombre dn de modes, où un mode, modélisé par un oscillateur mécanique, est le composant élémentaire du système global que l'on étudie (le champ électromagnétique), (là où le composant élémentaire d'un gaz est la particule),
- $\frac{\hbar \omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ est l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique de fréquence ω en équilibre à la température T .

Comportement de la densité spectrale $u(\omega)$

$$u(\omega) \approx \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta\hbar\omega} \quad \text{pour } \omega \rightarrow +\infty$$

Aux hautes fréquences, la décroissance de la densité spectrale est exponentielle. A l'inverse,

$$u(\omega) \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{\beta \hbar \omega} \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_T \quad \text{pour } \hbar \omega \beta \ll 1$$

On retrouve la loi de Rayleigh-Jeans dans le cadre de l'approximation classique! EN effet, la condition $\hbar \omega \beta \ll 1$ signifie que l'énergie thermique $k_B T$ est très grande devant l'énergie d'un photon $\hbar \omega$, qui est aussi l'écart typique d'énergie entre deux niveaux consécutifs du champ. Les "basses fréquences" correspondent donc ainsi au régime des nombres quantiques élevés (il y a beaucoup de photons dans le mode), de telle sorte que les niveaux d'énergie forment un quasi-continuum à l'échelle de l'énergie thermique $k_B T$: la quantification est peu appréciable et on retrouve que l'énergie moyenne du mode est celle trouvée pour l'énergie d'un oscillateur harmonique classique, $\bar{E}_k = k_B T$.

Par contre, l'approximation classique tombe en défaut pour les pulsations ω plus élevées, et conserver la description de la quantification en énergie est nécessaire. Les modes à grand ω sont associés à des photons d'énergie élevés.

$k_B T$ représente une énergie typique d'échange entre le système en équilibre et l'environnement à la température T . Par ailleurs, le système quantifié ne peut changer de niveau d'énergie que par des échanges d'une quantité au moins égale à $\hbar \omega$. La condition $k_B T \ll \hbar \omega$ implique les échanges typiques d'énergie entre le système (le champ) et son environnement (les parois de la cavité) sont très peu susceptibles de modifier l'état du système et de le placer dans un état excité : il reste donc dans son état fondamental et ne contient aucun photon.

On peut démontrer la loi du maximum de Wien :

$$u(\omega) \text{ est maximum pour } \omega_m = \frac{2,821 k_B T}{\hbar}.$$

6.3 Le corps noir comme un gaz de bosons

Reformulation du problème

Dans la section précédente, nous avons décrit le champ électromagnétique dont les constituants élémentaires étaient les modes. Une enceinte de volume V à la température T fixe un nombre $u(\omega)d\omega$ de modes. Chacun de ces modes peut être dans un état d'énergie précis qui s'écrit $E_{\mathbf{k},r} = \hbar \omega (n_{\mathbf{k},r} + \frac{1}{2})$ dans une description quantique, seule à même d'être en accord avec les observations expérimentales.

En quelque sorte, la notion de mode du champ dans la cavité remplaçait conceptuellement le rôle des particules matérielles d'un gaz dans une boîte. Le problème se traitait ensuite avec l'ensemble canonique, l'énergie totale du système étant la somme de l'énergie des modes.

Le concept de photon, qui apparut historiquement près de 20 ans après cette hypothèse, pose une vision "corporelle" sur la manifestation de ces échanges d'énergie. Il permet de reformuler le problème d'une manière alternative. Nous considérons cette fois que les constituants

élémentaires du système sont des corpuscules appelés photons. Un mode \mathbf{k} comme un état individuel du système (états que nous étiquetions λ dans les chapitres précédents). Cet état individuel peut être occupé par aucun, un ou plusieurs photons. L'énergie $E_{\mathbf{k},r} = \hbar\omega(n_{\mathbf{k},r} + \frac{1}{2})$ est alors, pour un micro)état r du champ, l'énergie de l'état individuel \mathbf{k} qui est alors occupé par $n_{\mathbf{k},r}$ particules indiscernables appelées photons. Ce nombre d'occupation peut être plus grand que 1 : les photons sont des bosons.

Le traitement de ce problème étant lié à la notion de nombre d'occupation, qui est un paramètre libre du problème, il s'effectue dans l'ensemble grand canonique.

Il faut noter que la passerelle entre ces deux représentations n'est pas la même que celle permise par la limite thermodynamique entre ensemble canonique et grand-canonique. Ici, nous redéfinissons conceptuellement la nature même du système étudié, pour passer d'un ensemble de modes d'oscillateurs harmoniques, à un gaz de particules pouvant occuper des états particuliers qui ne sont pas ceux du mouvement mécanique de particules matérielles.

Potentiel chimique d'un gaz de bosons

L'énergie moyenne d'un mode/état individuel dans cette nouvelle formulation est reliée au nombre d'occupation moyen du mode :

$$\bar{E}_{\mathbf{k}} = \hbar\omega(\bar{n}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2})$$

La densité spectrale en énergie s'écrit donc comme une somme sur tous les modes/états-individuels faisant apparaître le nombre d'occupation moyen des modes :

$$\begin{aligned} u(\omega)d\omega &= \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} \bar{E}_{\mathbf{k}} \\ &= g(\omega)d\omega \hbar\omega(\bar{n}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}) \end{aligned}$$

Mettons une nouvelle fois le terme en $\frac{1}{2}$ de côté. L'énergie d'un mode peut se voir alors comme $\bar{E}_{\mathbf{k}} \equiv \bar{E}_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \bar{n}_{\lambda}$, avec $\epsilon_{\lambda} = \hbar\omega$ l'énergie de l'état individuel λ . Par identification directe avec la partie précédente et l'équation (6.2), on trouve l'expression du nombre moyen d'occupation :

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \equiv \bar{N}_{\lambda}^{\text{BE}} (E = \hbar\omega, \mu = 0) \quad (6.3)$$

On voit que le nombre d'occupation moyen d'un mode/état individuel \mathbf{k} de pulsation ω en équilibre thermodynamique à la température T est donné par une statistique de Bose-Einstein, l'énergie associée au mode/état-individuel étant $\hbar\omega$, et en choisissant comme potentiel chimique $\mu = 0$.

Le spin des bosons est de 1, ce qui donne lieu théoriquement à 3 dégénérescences en polarisation, 2 polarisations transverses et 1 longitudinale, à l'image des nombres quantiques magnétiques pour une particule matérielle. Mais le champ dans le vide étant transverse ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$), seules subsistent deux polarisations transverses.

On dit donc que le rayonnement d'équilibre, celui émis par un corps noir en équilibre thermodynamique à la température T est décrit par un gaz de bosons - les photons - de potentiel chimique nul.

C'est parce que ce gaz est à l'équilibre que les photons occupent les différents états d'énergie selon une statistique de Bose-Einstein, et c'est le produit de cette statistique de Bose-Einstein avec la densité d'états disponibles - soit ici une densité de modes électromagnétiques - et l'énergie de ces états qui donne la forme de la loi de Planck. Il est important de noter que le phénomène d'émission de lumière dont nous parlons, l'incandescence, ou émission thermique, est un phénomène d'équilibre. Il existe bien entendu d'autres formes d'émission de lumière hors équilibre : par exemple, l'émission laser est indissociable de la notion de pompage et d'inversion de population, des procédés qui tirent le système hors d'équilibre. Le spectre et plus généralement les propriétés d'émission de ces sources sont très différentes de celles d'un corps noir et requièrent d'autres descriptions!

Les photons comme un gaz de bosons de potentiel chimique nul

Jetons un œil à la manière dont s'établit l'équilibre à l'intérieur de l'enceinte, le processus de thermalisation, pour des gaz de particules.

Dans un gaz de particules matérielles, Dans l'ensemble grand canonique, le système peut perdre ou gagner de l'énergie en cédant ou en récupérant une particule au réservoir. Mais il y a des échanges d'énergie avec les parois par le biais de collisions. Les échanges d'énergie peuvent donc se faire avec ou sans fluctuations du nombre de particules : c'est la raison pour laquelle les descriptions canonique et grand canonique peuvent converger à la limite thermodynamique : il y a un sens physique à considérer des échanges d'énergie à nombre de particule fixe.

Rediscutons maintenant du rayonnement d'équilibre. Dans une description canonique, on considère des échanges d'énergie électromagnétique entre un système de modes dont la densité est fixée, et les parois de la cavité. Dans une description grand canonique faisant intervenir la notion de photons, l'énergie est échangée uniquement par l'absorption ou l'émission de photons par la paroi. Il y a donc d'une part des fluctuations permanentes du nombre de photons et les fluctuations du nombre de particules sont indissociables des fluctuations en énergie du système. Il n'y a pas de limite thermodynamique pour les gaz de photons et donc pas de description canonique du système faisant intervenir la notion de photon - celle que nous avons adoptée est une formulation différente du problème.

Ces considérations découlent du fait que les photons ne sont pas des particules matérielles et sont que de purs vecteurs d'échanges d'énergie. On dit que les photons sont non-conservés en nombre : le nombre de photons dans une enceinte fermée est toujours ajusté pour atteindre l'énergie d'équilibre et il est impossible de fixer cette énergie indépendamment du nombre de photons.

En raison de cette nature de non-conservation, l'étiquette de corpuscule attribué au photon est d'une nature différente que celle attribuée à des

particules matérielles, comme les atomes ou les électrons d'un gaz, dont le nombre se conserve. En physique statistique, les photons d'un mode sont le nombre de quantas, d'excitations d'un mode d'oscillateur harmonique fournissant des niveaux d'énergie équidistants en $\hbar\omega$. Les photons, grandeur d'échange avec les atomes de la paroi, sont une représentation de ces échanges d'énergie avec des systèmes dont les niveaux d'énergie sont également quantifiés.

Le nombre moyen total de photons par unité de volume est donné par une intégrale sur tout le spectre :

$$\begin{aligned}\bar{n}_{\text{tot}} &= \int_0^{+\infty} \bar{n}(\omega) d\omega \\ &= \int_0^{+\infty} g(\omega) d\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= \frac{1}{V} \int_0^{+\infty} \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \\ &\text{en introduisant } x = \beta\hbar\omega \\ &= \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta^3 \hbar^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx\end{aligned}$$

où les yeux les plus avisés auront remarqué que la dernière intégrale est liée à la fonction Gamma d'Euler Γ :

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad \text{pour } n \text{ entier}$$

et à la fonction zêta ζ de Riemann :

$$\zeta(z) = \frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^{+\infty} \frac{t^{z-1}}{e^t - 1} dt$$

qui donne ici :

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx = \Gamma(3)\zeta(3) = (2!) \cdot 1,202$$

soit, tout calcul fait :

$$\bar{n}_{\text{tot}} = \frac{\Gamma(3)\zeta(3)}{\pi^2 c^3 \hbar^3} (k_B T)^3$$

Le nombre moyen total de photons est donc purement fixé par la température - là où dans un système matériel, le potentiel chimique fixerait ce nombre. En nous souvenant de la formule de la probabilité d'un micro-état dans l'ensemble grand canonique que nous utilisons conceptuellement en introduisant la notion de photon :

$$P_r \sum_r e^{\beta E_r + \beta \mu N_r}$$

nous voyons que seul le choix $\mu = 0$ permet de définir un système uniquement décrit par sa température.

Autre calcul instructif : fluctuations du nombre de photons dans chaque mode \mathbf{k}

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

$$\sigma_{\bar{n}_{\mathbf{k}}}^2 = \overline{n_{\mathbf{k}}^2} - \bar{n}_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{\hbar^2\omega^2} \sigma_{E_{\mathbf{k}}}^2$$

$$\sigma_{E_{\mathbf{k}}}^2 = \frac{\partial \ln \zeta_{\mathbf{k}}}{\partial \beta^2}$$

$$\zeta_{\mathbf{k}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\sigma_{E_{\mathbf{k}}}^2 = \frac{\hbar^2\omega^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

On peut donc facilement vérifier :

$$\begin{aligned} \sigma_{\bar{n}_{\mathbf{k}}}^2 &= \frac{e^{\beta\hbar\omega} + 1 - 1}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \\ &= \frac{1}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= (\bar{n}_{\mathbf{k}})^2 + \bar{n}_{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} \sigma_{\bar{n}_{\mathbf{k}}} &= \sqrt{(\bar{n}_{\mathbf{k}})^2 + \bar{n}_{\mathbf{k}}} \\ &\approx \bar{n}_{\mathbf{k}} \text{ pour } \bar{n}_{\mathbf{k}} \gg 1 \\ &\approx \sqrt{(\bar{n}_{\mathbf{k}})} \text{ pour } \bar{n}_{\mathbf{k}} \ll 1 \end{aligned}$$

Calculons également $P_{\mathbf{k}}(n)$, la probabilité d'avoir n photons dans un mode \mathbf{k} :

$$P_{\mathbf{k}}(n) = e^{-\beta n \hbar \omega} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

comme $\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$, on peut écrire $e^{\beta\hbar\omega} = \frac{1 + \bar{n}_{\mathbf{k}}}{\bar{n}_{\mathbf{k}}}$

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{k}}(n) &= \left(\frac{\bar{n}_{\mathbf{k}}}{1 + \bar{n}_{\mathbf{k}}} \right)^n \cdot \left(1 - \frac{\bar{n}_{\mathbf{k}}}{1 + \bar{n}_{\mathbf{k}}} \right) \\ &= \frac{1}{1 + \bar{n}_{\mathbf{k}}} \left(\frac{\bar{n}_{\mathbf{k}}}{1 + \bar{n}_{\mathbf{k}}} \right)^n \\ &= \frac{\bar{n}_{\mathbf{k}}^n}{(1 + \bar{n}_{\mathbf{k}})^{n+1}} \end{aligned}$$

C'est la loi de distribution statistique de Bose pour le rayonnement thermique (également appelé chaotique). Cette loi décrit la statistique complète du flux de photons dans un mode donné, au-delà de la simple valeur moyenne et de sa variance statistique. On peut montrer que cette statistique est super-poissonienne.

Les fluctuations d'un mode peuplé de \bar{n}_k photons sont de l'ordre de grandeur de \bar{n}_k lorsque ce nombre moyen est grand ! Il y a donc toujours de très grandes fluctuations du nombre de photons à l'équilibre, et pas de limite thermodynamique.

En reprenant l'identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

et en considérant qu'aucune variation infinitésimale dN n'est possible, alors pour atteindre l'équilibre du gaz de photons et sa condition $dU = 0$, on doit avoir $\mu = 0$ à tout moment.

Dans les processus d'électroluminescence ou de photoluminescence, l'équilibre du gaz de photons est établi avec de la matière pompée électriquement ou optiquement. C'est donc un autre type d'équilibre qui est susceptible d'être établi car de l'énergie est en permanence injectée dans le système, on parle d'équilibre dynamique. Dès lors, il reste possible de définir un équilibre entre lumière et matière, faisant intervenir le potentiel chimique de radiation μ , grandeur différente de 0.

6.4 Photométrie du rayonnement du corps noir

Luminance d'équilibre - luminance du corps noir

On rappelle la densité volumique spectrale d'énergie :

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

On cherche la puissance émise :

- dans une bande spectrale de largeur $d\omega$
- par unité de temps dt ,
- à travers la surface dS ,
- dans l'angle solide $d\Omega$ autour de la direction θ

Pour cela on considère que cette puissance est issue d'un flux de photons issu de l'intérieur de la cavité. Il faut désormais compter le « bon » nombre de photons sortant de la cavité. Comme les photons se déplacent à la vitesse c , la population de photons qui nous intéresse est celle contenue dans la cavité dans un cylindre de section dS et de hauteur $cdt \cos \theta$. La fraction de ces photons se propageant dans la bonne direction est donnée par $\frac{d\Omega}{4\pi}$, et on peut écrire :

$$d^2 P dt d\omega = u(\omega) d\omega dS c dt \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}$$

Par définition, la luminance L est un flux par unité d'étendue géométrique $d^2P = L dS \cos \theta d\Omega$.

On obtient :

$$L(\omega, T) = \frac{c}{4\pi} u(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{4\pi^3 c^2} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

C'est la loi de Planck.

On parle de luminance d'équilibre mais aussi de luminance de corps noir. En effet, le trou dans l'enceinte est un émetteur de luminance $L(\omega, T)$ mais est aussi un objet immatériel parfaitement absorbant, au sens où si un photon rentre dans l'enceinte par le trou, les chances qu'il en ressorte sont infimes.

Mais le système étant en équilibre thermodynamique, dans l'enceinte, l'énergie absorbée par les murs doit compenser celle perdue par l'émission.

La luminance d'équilibre décrit donc aussi le rayonnement de la matière à la température T ...même en dehors du cas de l'enceinte, hors du vide!

Pour un morceau de matière à l'équilibre thermodynamique $L^{\text{in}} = L^{\text{out}}$. La luminance reçue par le système est donc celle émise par l'environnement dans lequel le système baigne, c'est donc la luminance d'équilibre. La luminance sortante est celle émise par le système ainsi que la fraction de la luminance reçue qui est réfléchie ou transmise :

$$L^{\text{q}} = L^{\text{mise}} + \underbrace{L^{\text{rflchie}}}_{=0 \text{ pour un corps noir}}$$

Un corps parfaitement absorbant, dit « noir » ne réfléchit ni ne transmet de lumière. En conséquence, la luminance émise par un corps noir est la luminance d'équilibre.

Équilibre radiatif. Loi de Kirchhoff.

Pour un corps quelconque à l'équilibre thermodynamique, la puissance absorbée est égale à la puissance émise.

Si le corps en question est éclairé par le flux d'un corps noir, la puissance absorbée est :

$$L^{\text{eq}}(\omega, T) \alpha(\omega, T) = \frac{c}{4\pi} u(\omega, T) \alpha(\omega, T) = L^{\text{corps}}(\omega, T)$$

qui doit donc être égale à la luminance émise par le corps à l'équilibre thermodynamique - la fraction non absorbée du flux entrant est soit réfléchie, soit transmise. On peut donc écrire en émission :

$$L^{\text{corps}}(\omega, T) = \epsilon(\omega, T) L^{\text{eq}}(\omega, T)$$

ce qui permet de définir l'émissivité $\epsilon(\omega, T) = \alpha(\omega, T)$: c'est la loi de Kirchhoff.

Loi de Stefan-Boltzmann

La luminance d'équilibre $L^{\text{eq}}(\omega, T)$ ne dépend pas de la direction d'observation θ . Un corps noir est donc une source dite **lambertienne** : quel que soit l'angle d'observation, la surface émettrice est vue comme un disque de luminance identique et uniforme. Cette luminance ne dépend *que* de la température, on parle donc de rayonnement du corps noir.

La loi de Stefan-Boltzmann définit la puissance totale émise par unité de surface émettrice *dans un demi-espace* par un corps noir, et en intégrant sur tout le spectre.

Pour la calculer rappelons l'angle solide projeté associé à un demi-espace :

$$\Omega = \int d\Omega = \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\phi=0}^{2\pi} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\phi = 2\pi \left[\frac{1}{2} \sin 2\theta \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \pi$$

où le premier $\cos \theta$ tient compte du facteur d'obliquité lié à l'angle sous lequel est vu la surface depuis les différentes directions du demi-espace. Il faut donc multiplier la luminance par π pour tenir compte de l'émission dans un demi-espace entier

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} &= \int_0^{+\infty} \pi L^{\text{eq}}(\omega, T) d\omega = \int \frac{\hbar \omega^3}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\ &= \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \underbrace{\int_0^{+\infty} \frac{(\beta \hbar \omega)^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d(\beta \hbar \omega)}_{=\Gamma(4)\zeta(4)=3!\frac{\pi^4}{90}=\frac{\pi^4}{15}} \end{aligned}$$

$$P_{\text{tot}} = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 \hbar^3} T^4 = \sigma T^4$$

σ est la constante de Stefan-Boltzmann : elle fait le lien entre température et excitation énergétique d'un corps noir, c'est à dire la puissance totale rayonnée par unité de surface :

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 \hbar^3} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 \hbar^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

6.5 Thermodynamique d'un gaz de photons

Pression de radiation

La pression de radiation se calcule selon la méthode habituelle de la physique statistique : la pression est l'expression d'une force, donc avant tout d'un échange d'impulsion avec l'environnement lorsque le système change de volume. Elle est donnée par :

$$P = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

avec Z la fonction de partition de tout le système. On rappelle que la décomposition en modes permet d'écrire :

$$Z = \prod_{\text{modes } \mathbf{k}} \zeta_{\mathbf{k}} \text{ avec } \zeta_{\mathbf{k}} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}}. \text{ Donc :}$$

$$\ln Z = \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} \ln \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}} \right) = \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}) \right)$$

On utilise la densité pour mener le calcul avec une intégrale :

$$\ln Z = V \int d\omega \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \left[-\beta \frac{\hbar \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] = -\frac{V}{\pi^2 c^3} \int d\omega \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

On intègre par parties : $\int v'u = [vu] - \int vu'$ avec $v' = \omega^2$ et $u = \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$.

$$\begin{aligned} \ln Z &= -\frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\underbrace{\left[\frac{\omega^3}{3} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right]_0^{+\infty}}_{=0} - \int_0^{+\infty} \frac{\omega^3}{3} \frac{\beta \hbar e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} d\omega \right) \\ &= V \underbrace{\left(\frac{\beta}{3} \int_0^{+\infty} \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \right)}_{\frac{\beta}{3} \int u(\omega) d\omega = \frac{\beta}{3} \frac{E(T,V)}{V}} \end{aligned}$$

où $E(T,V)$ est l'intégrale de la densité spectrale d'énergie, et représente donc l'énergie totale/l'énergie interne, qui dépend du volume V via le nombre de modes du système.

$$\text{Donc } \ln Z = V \beta \frac{E(T,V)}{3V} = \beta \frac{E(T,V)}{3}.$$

$$\text{Alors } P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{\partial E(T,V)}{\partial V}.$$

L'expression de l'énergie interne se trouve par un calcul analogue à celui de la loi de Stefan-Boltzmann :

$$E(T,V) = V \int \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \omega = \frac{V \pi^2 k_B^4 T^4}{15 c^3 \hbar^3}$$

$$\text{et } P = \frac{1}{3} \frac{\partial E(T,V)}{\partial V} = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{45 \hbar^3 c^3} : \text{ c'est la pression de radiation des photons.}$$

Entropie

Dans le formalisme canonique adopté, on a

$$S = k_B \sum_r P_r \ln P_r = k_B (\ln Z + \beta E) = k_B \left(\frac{4}{3} \beta E(T, V) \right)$$

$$\text{soit } S = \frac{4\pi^2}{45} k_B V \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3.$$

On peut réexprimer ces quantités en fonction du nombre d'occupation des modes :

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1} \\ \frac{1}{\bar{n}_{\mathbf{k}}} &= e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1 \\ \beta \hbar \omega_{\mathbf{k}} &= \ln \left(\frac{\bar{n}_{\mathbf{k}} + 1}{\bar{n}_{\mathbf{k}}} \right) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} E(T, V) &= \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} k_B T \ln \left(\frac{\bar{n}_{\mathbf{k}} + 1}{\bar{n}_{\mathbf{k}}} \right) \\ &= \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \bar{n}_{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(\sum_{\text{modes } \mathbf{k}} \frac{4}{3} \ln \left(\frac{\bar{n}_{\mathbf{k}} + 1}{\bar{n}_{\mathbf{k}}} \right) \bar{n}_{\mathbf{k}} \right) \\ &= k_B \frac{4}{3} \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} (\bar{n}_{\mathbf{k}} \ln(\bar{n}_{\mathbf{k}} + 1) - \bar{n}_{\mathbf{k}} \ln \bar{n}_{\mathbf{k}}) \end{aligned}$$

EN utilisant $S = \frac{E-F}{T}$ avec $F = -k_B T \ln Z = -\sum_{\text{modes } \mathbf{k}} k_B T \ln(\bar{n}_{\mathbf{k}} + 1)$,

$$S = k_B \sum_{\text{modes } \mathbf{k}} ((\bar{n}_{\mathbf{k}} + 1) \ln(\bar{n}_{\mathbf{k}} + 1) - \bar{n}_{\mathbf{k}} \ln(\bar{n}_{\mathbf{k}}))$$

Plus il y a de modes différents occupés, plus l'entropie est élevée! Pour un laser, il y a idéalement un seul mode significativement occupé, les autres sont vides :

$$S = \frac{4}{3} k_B \ln \left(\frac{\bar{n}_{\text{laser}} + 1}{\bar{n}_{\text{laser}}} \bar{n}_{\text{laser}} \right) = \frac{4}{3} k_B$$

→ 1 lorsque $\bar{n}_{\text{laser}} \rightarrow +\infty$

Par absorption et émission thermique, l'énergie est redistribuée vers d'autres modes et l'entropie du rayonnement augmente.

Concepts et idées clés du chapitre

- Modes du champ. Equation de Helmholtz. Analogie entre énergie d'un mode et oscillateur harmonique
- Description du champ l'approximation classique. Densité spectrale
- Description quantique du champ et quantification des niveaux d'énergie.
- Loi de Planck.
- Les photons comme un gaz de photons de potentiel chimique nul.

Bibliographie

Voici les références par ordre de citation dans ce livre .

- [1] R. CLAUSIUS. *The Mechanical Theory of Heat*. Sous la dir. de T. Archer HIRST. J. Van Voorst, 1867, p. 111-135 (cf. p. 7).
- [2] J. CLERK MAXWELL. "Tait's "Thermodynamics"1". In : *Nature* 17.432 (1878), p. 278-280. DOI : [10.1038/017278a0](https://doi.org/10.1038/017278a0) (cf. p. 8, 15).
- [3] Daniel BERNOULLI. *Hydrodynamica, sive, De viribus et motibus fluidorum commentarii*. Sumptibus Johannis Reinholdi Dulseckeri, typis Joh. Henr. Deckeri . . . , 1738 (cf. p. 9, 10).
- [4] Rudolf CLAUSIUS. "XI. On the nature of the motion which we call heat". In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 14.91 (1857), p. 108-127 (cf. p. 10).
- [5] Rudolf CLAUSIUS. "X. On the mean length of the paths described by the separate molecules of gaseous bodies on the occurrence of molecular motion : together with some other remarks upon the mechanical theory of heat". In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 17.112 (1859), p. 81-91 (cf. p. 10).
- [6] James Clerk MAXWELL. *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell...* T. 1. University Press, 1890, p. 377, 409 (cf. p. 10, 12).
- [7] James C MAXWELL. *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases. Part I. On the Motions and Collisions of Perfectly Elastic Spheres, Volume 19 of the London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 4th Series*. 1860 (cf. p. 11).
- [8] James Clerk MAXWELL. *On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points*. Printed at the University Press, 1879 (cf. p. 12).
- [9] James Clerk MAXWELL. "On the dynamical theory of gases". In : *Philosophical transactions of the Royal Society of London* (1867) (cf. p. 13).
- [10] Cargill Gilston KNOTT. *Life and scientific work of Peter Guthrie Tait*. T. 1. Cambridge University Press, 1911, p. 213-215 (cf. p. 14).
- [11] A Douglas STONE. *Einstein and the quantum : The quest of the valiant Swabian*. Princeton University Press, 2016 (cf. p. 16).
- [12] Ludwig BOLTZMANN. "Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules". In : *The Kinetic Theory of Gases*. 1872, p. 262-349. DOI : [10.1142/9781848161337_0015](https://doi.org/10.1142/9781848161337_0015) (cf. p. 31).
- [13] Ludwig BOLTZMANN. "On the Relation of a General Mechanical Theorem to the Second Law of Thermodynamics". In : *The Kinetic Theory of Gases*. 1877, p. 362-367. DOI : [10.1142/9781848161337_0017](https://doi.org/10.1142/9781848161337_0017) (cf. p. 33, 34).

- [14] Kim SHARP et Franz MATSCHINSKY. "Translation of Ludwig Boltzmann's Paper "On the Relationship between the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat and Probability Calculations Regarding the Conditions for Thermal Equilibrium" Sitzungberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-Naturwissen Classe. Abt. II, LXXVI 1877, pp 373-435 (Wien. Ber. 1877, 76 :373-435). Reprinted in Wiss. Abhandlungen, Vol. II, reprint 42, p. 164-223, Barth, Leipzig, 1909". In : *Entropy* 17.4 (2015), p. 1971-2009. DOI : [10.3390/e17041971](https://doi.org/10.3390/e17041971) (cf. p. 35).