

Chapitre 11

Interprétation statistique de l'entropie

Sommaire

11.1 Entropie statistique	232
11.2 Distribution de Boltzmann	236
11.3 Interprétation statistique des 1 ^{er} et 2 ^{ème} principes	239
11.4 Applications	241

L'interprétation statistique de l'entropie constitue la base de la *thermodynamique statistique*. Le 1^{er} paragraphe introduit l'entropie statistique, tandis que le 2^{ème} présente succinctement le facteur de Boltzmann et quelques-unes de ses conséquences. Le 3^{ème} paragraphe détaille l'interprétation statistique qui peut être faite de l'entropie introduite au chapitre 4. Le paragraphe suivant donne enfin quelques exemples de cette interprétation statistique.

11.1 Entropie statistique

11.1.1 Position de problème

Microétats et macroétats

On considère un système thermodynamique constitué de N molécules identiques dont chacune ne possède que deux états possibles, notés (1) et (2). La donnée de cet état pour toutes les molécules caractérise le système à l'échelle microscopique. On parle alors de *microétat*.

A l'échelle macroscopique, on ne peut pas distinguer les molécules individuellement. Seuls sont accessibles les nombres N_1 et N_2 de molécules dans les états (1) et (2). La connaissance de N_1 (et $N_2 = N - N_1$) caractérise un *macroétat* du système.

Dans le cas d'un macroétat tel que $N_1 = N/2$, il existe un grand nombre de microétats accessibles au système car on ne connaît que le nombre total de molécules dans l'état (1), sans avoir d'information sur chaque molécule. On parle alors *d'information manquante* sur le système.

Dans le cas particulier où $N_1 = 0$, il n'existe qu'un seul microétat car toutes les molécules sont dans l'état (2). Il n'y a donc aucune information manquante sur le système.

Particules discernables / indiscernables

On peut généraliser ceci à un système de trois particules (figure 11.1) A , B et C , qui ne peuvent occuper que quatre niveaux d'énergie (0 , ϵ , 2ϵ et 3ϵ). L'énergie totale de ce système (par exemple $\mathcal{E} = 3\epsilon$) caractérise l'état macroscopique. Un état microscopique est caractérisé par les énergies des différentes particules compatibles avec l'énergie totale \mathcal{E} du système. Selon que les particules sont discernables ou non, il y aura dix ou trois microétats différents dans le système d'énergie totale $\mathcal{E} = 3\epsilon$ (figure 11.1).

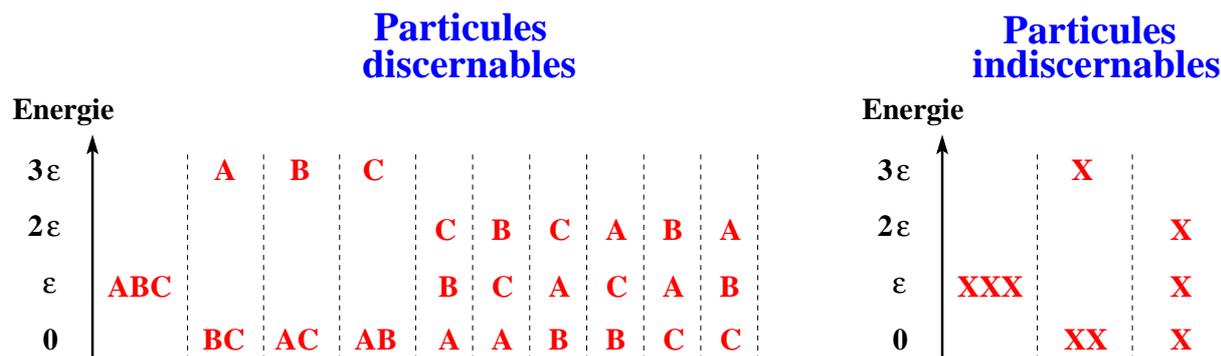


FIGURE 11.1 – Le nombre de microétats pour un système de trois particules correspondant à l'énergie totale $\mathcal{E} = 3\epsilon$ est différent selon que les particules sont discernables (gauche) ou indiscernables (droite)

11.1.2 Définition de l'entropie statistique

On considère un macroétat quelconque, qui ne correspond pas forcément à un état d'équilibre du système. On note p_k la probabilité que le système soit dans le microétat k . Suivant **Boltzmann**, on définit l'entropie statistique S pour chaque macroétat du système par :

$$S = -k_B \sum_k p_k \ln(p_k) \quad (11.1)$$

où k_B représente la constante de Boltzmann introduite au § 2.1.2. L'entropie ainsi définie a la même dimension que l'entropie thermodynamique définie au chapitre 4.

En reprenant le cas particulier où $N_1 = 0$, on a $p_{k=1} = 1$ et $p_{k \neq 1} = 0$ (en notant (1) l'unique microétat correspondant). On en déduit que $S = 0$. L'entropie est nulle lorsqu'il n'existe aucune information manquante sur le système. Dès que ce n'est plus le cas ($N_1 \neq 0$ et $N_1 \neq N$), l'entropie S définie par (11.1) est strictement positive.

Cette expression de l'entropie statistique permet de donner une signification à l'entropie, même lorsque le système est hors équilibre.

11.1.3 Entropie statistique et théorie de l'information

Dans la théorie de l'information, **Shannon** a proposé en 1948 de définir l'information de manière statistique : un message contient d'autant plus d'information qu'il est peu probable. Lorsqu'il est totalement prévisible ($p_k = 1$), il ne transmet aucune information, alors que s'il est totalement imprévisible ($p_k = 0$), il transmet une information infinie.

Information associée à un message

Suivant **Shannon**, l'information I_k associée à un message se met sous la forme :

$$I_k = -\log_2(p_k) \quad (11.2)$$

où $\log_2(p_k)$ représente le logarithme de p_k en base deux.

Entropie d'un ensemble de messages

On appelle *entropie* H d'un ensemble de messages de probabilités p_k la moyenne des informations qui leur sont associées :

$$H = \sum_k p_k I_k \quad \text{soit} \quad H = -\sum_k p_k \log_2(p_k) \quad (11.3)$$

Relation avec l'entropie de Boltzmann

On peut relier les entropies de Shannon et de Boltzmann car $p_k = e^{\ln(p_k)} = 2^{\log_2(p_k)}$ d'où :

$$S = H \times k_B \ln(2) \quad \text{avec} \quad k_B \ln(2) = 0,956 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Les entropies S et H représentent le même concept, exprimé dans deux systèmes d'unités différents.

11.1.4 Entropie statistique d'un système isolé**Etat macroscopique le plus probable**

Boltzmann a fait l'hypothèse fondamentale que pour un système isolé, l'état macroscopique observé est l'état le plus probable, c'est à dire celui pour lequel l'entropie statistique est maximale.

Hypothèse microcanonique

On cherche à déterminer les conditions dans lesquelles l'entropie statistique d'un système est maximale. Cela revient à chercher le maximum de l'entropie S lorsque les probabilités p_k varient, sachant qu'on a toujours la contrainte $\sum p_k - 1 = 0$. C'est un cas typique d'application de la méthode des multiplicateurs de Lagrange (§ A.3). La résolution de ce problème revient à introduire une constante α (appelée *multiplicateur de Lagrange*) et à chercher le maximum de la fonction \mathcal{F} :

$$\mathcal{F} = -k_B \sum_k p_k \ln(p_k) + \alpha \left(\sum_k p_k - 1 \right)$$

On obtient :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_k} = 0 = -k_B (\ln(p_k) + 1) + \lambda \quad \text{soit} \quad p_k = e^{\alpha/k_B} - 1$$

Ceci montre que pour un système fermé et isolé, tous les microétats sont équiprobables à l'équilibre (*hypothèse microcanonique*). A la limite des temps infinis, un système isolé passe donc dans chaque microétat un temps proportionnel à la probabilité associée à chaque état. Ceci est la généralisation à la thermodynamique statistique de l'hypothèse d'ergodicité énoncée au § 1.3.2.

Formule de Boltzmann

Si on note Ω le nombre de microétats accessibles par le système, la probabilité p de chacun des microétats k à l'équilibre dans l'hypothèse microcanonique est telle que :

$$\sum_k p = 1 = \Omega p \quad \text{d'où} \quad p = \frac{1}{\Omega} \quad \text{et} \quad \ln(p) = -\ln(\Omega)$$

L'expression (11.1) se simplifie alors et devient :

$$S = -k_B \sum_k p \ln(p) = k_B \sum_k \frac{1}{\Omega} \ln(\Omega) = k_B \left(\frac{1}{\Omega} \ln(\Omega) \right) \times \Omega$$

dont on dérive la formule, dite *formule de Boltzmann*¹ :

$$S = k_B \ln(\Omega) \tag{11.4}$$

On dira donc que l'entropie S est une mesure de l'information manquante sur le système. Plus l'entropie d'un état macroscopique est élevée, plus le nombre de microétats accessibles au système est élevé. L'entropie apparaît comme une mesure quantitative du degré de désordre de l'état macroscopique. Par exemple, on peut considérer un cristal qui se sublime en vapeur. L'état initial est fortement ordonné car les positions des atomes sont fixes sur les nœuds du réseau cristallin. Par contre, les atomes sont répartis aléatoirement dans tout le volume disponible dans l'état final. Le "désordre" et l'entropie y sont bien plus élevés.

Extensivité de l'entropie

On considère deux systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 et leur réunion Σ à l'équilibre. Les microétats accessibles du système Σ correspondent à un des microétats de Σ_1 associé à un des microétats de Σ_2 . Le nombre de microétats total du système Σ est donc $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$. On en déduit :

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2$$

ce qui traduit bien le caractère extensif de l'entropie statistique.

11.1.5 Paradoxe du démon de Maxwell

Ce paradoxe (§ 4.2.1) a été soulevé par **Maxwell** en 1871. Il considère un récipient isolé rempli d'un gaz contenu dans deux sous-systèmes (1) et (2) séparés par un orifice par lequel peuvent passer les molécules. On suppose qu'un démon est capable de ne laisser passer dans le sens $1 \rightarrow 2$ que les molécules rapides et dans le sens $2 \rightarrow 1$ que les molécules lentes. La température du compartiment (1) va diminuer, tandis que celle du compartiment (2) va augmenter, ce qui est en contradiction avec le 2^{ème} principe puisque $S^c = \Delta S$ serait négatif.

On peut maintenant développer cette analyse en supposant que les gaz sont parfaits, monoatomiques et de températures légèrement différentes ($T_1 = T$ et $T_2 = T + \Delta T$ avec $\Delta T \ll T$). Les molécules

1. Dans la première interprétation statistique de l'entropie, Boltzmann en 1877 n'a donné que la proportionnalité entre l'entropie S et $\ln(\Omega)$. C'est Planck qui a introduit la constante k_B et qui l'a appelée *constante de Boltzmann*. Historiquement parlant, k_B est donc une constante "de Planck"... C'est également Planck qui a popularisé cette formule sous la forme $S = k_B \ln(W)$, où W représentait le nombre de microétats accessibles (d'après "*Wahrscheinlichkeit*" qui signifie "probabilité"). C'est enfin Planck qui a fait graver $S = k \ln(W)$ sur la tombe de Boltzmann à Vienne...

ont une énergie moyenne égale à $\mathcal{E}_0 = 3/2 \times k_B T$. Si le démon laisse passer une molécule rapide de (1) vers (2) d'énergie $\mathcal{E}_0 + \epsilon$ et une molécule lente d'énergie $\mathcal{E}_0 - \epsilon$ en sens inverse, la variation d'entropie de chaque compartiment est :

$$\Delta S_1 = \frac{\mathcal{E}_0 - \epsilon}{T} - \frac{\mathcal{E}_0 + \epsilon}{T} = -\frac{2\epsilon}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S_2 = \frac{\mathcal{E}_0 + \epsilon}{T + \Delta T} - \frac{\mathcal{E}_0 - \epsilon}{T + \Delta T} = \frac{2\epsilon}{T + \Delta T}$$

La variation totale d'entropie du système lors du passage de l'état (1) à l'état (2) est donc :

$$\Delta(S_1 + S_2) = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{2\epsilon}{T + \Delta T} - \frac{2\epsilon}{T} \approx -2\epsilon \frac{\Delta T}{T^2} < 0 \quad (11.5)$$

Ce résultat est a priori paradoxal puisque le système est isolé. En réalité, le simple fait que le démon trie les molécules est générateur d'entropie.

On peut par exemple admettre que les molécules absorbent un photon émis par la lampe qui sert au démon pour les trier, l'énergie $h\nu$ du photon étant au moins égale à ϵ . Si le filament est à la température T_f , les variations globales d'entropie du système $\Delta S_{obs,1}$ et $\Delta S_{obs,2}$ dues à l'observation d'une molécule qui passe respectivement de (1) vers (2) ou de (2) vers (1) s'écrivent :

$$\Delta S_{obs,1} = \frac{-h\nu}{T_f} + \frac{h\nu}{T + \Delta T} \quad \text{et} \quad \Delta S_{obs,2} = \frac{-h\nu}{T_f} + \frac{h\nu}{T}$$

où les 1^{er} termes traduisent la variation d'entropie du démon et les 2^{ème} la variation d'entropie de la molécule.

Il faut donc ajouter à (11.5) les termes $\Delta S_{obs,1}$ et $\Delta S_{obs,2}$ correspondant à l'observation des molécules. On obtient :

$$\Delta S_{tot} \approx -2\epsilon \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{2h\nu}{T_f} + \frac{2h\nu}{T} = -\frac{2\epsilon}{T} \frac{\Delta T}{T} + \frac{2h\nu}{T} \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right)$$

Comme $\Delta T/T \ll (T_f - T)/T_f$ et $\epsilon \simeq h\nu$, la variation totale d'entropie du système ΔS_{tot} du système isolé est positive. Le paradoxe initial est levé grâce à la prise en compte de l'entropie créée par l'observation.

11.2 Distribution de Boltzmann

11.2.1 Répartition discrète des niveaux d'énergie

Le nombre Ω de micro-états d'un système isolé dont les N particules se répartissent sur une suite de niveaux d'énergie \mathcal{E}_k (par exemple en mécanique quantique) s'écrit :

$$\Omega = \frac{N!}{\sum N_k!} \quad \text{soit} \quad \ln(\Omega) \approx N \ln(N) - N - \sum N_k \ln(N_k) - \sum N_k$$

en utilisant la formule de Stirling². Puisque Ω doit être maximum, $\ln(\Omega)$ l'est aussi et on a :

$$d(\ln(\Omega)) = 0 = - \sum dN_k \ln(N_k) \quad (11.6)$$

2. Pour un nombre N élevé, la *formule de Stirling* (du nom d'un mathématicien anglais du XVIII^{ème} siècle n'ayant rien à voir avec l'inventeur du *moteur de Stirling*) donne :

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} (1 + \epsilon) \quad \text{soit ici} \quad \ln(N!) \approx N \ln(N) - N$$

On doit donc vérifier trois équations venant respectivement de la conservation du nombre de particules, de la conservation de l'énergie et du fait que Ω doit être maximum :

$$\sum dN_k = 0 \quad \sum \mathcal{E}_k dN_k = 0 \quad \sum dN_k \ln(N_k) = 0 \quad (11.7)$$

En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange (§ A.3), on peut considérer que les deux premières équations de (11.7) sont des contraintes qui s'appliquent sur la 3^{ème} équation. On introduira donc deux multiplicateurs de Lagrange α et β tels que :

$$\left(\sum dN_k \ln(N_k) \right) + \alpha \left(\sum dN_k \right) + \beta \left(\sum \mathcal{E}_k dN_k \right) = 0$$

soit

$$\sum [\ln(N_k) + \alpha + \beta \mathcal{E}_k] dN_k = 0$$

Pour que ceci soit vérifié quelque soit dN_k , il faut que :

$$N_k = e^{-\alpha} e^{-\beta \mathcal{E}_k}$$

On peut montrer à l'aide du 2^{ème} principe que $\beta = 1/k_B T$. On écrira finalement :

$$N_k = A e^{-\beta \mathcal{E}_k} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (11.8)$$

Le terme exponentiel est appelé *facteur de Boltzmann*. La constante A s'obtient par la condition de normalization $\sum N_k = N$.

11.2.2 Répartition continue des niveaux d'énergie

Dans le cas d'une répartition continue des niveaux d'énergie (par exemple en mécanique classique où toutes les énergies sont a priori observables), on doit exprimer le nombre dN de particules dont l'énergie est comprise entre \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. L'énergie pouvant dépendre d'un grand nombre de paramètres (position, vitesse, ..), on note $dw = dx dy dz dv_x dv_y dv_z \dots$ l'élément de volume dans l'espace des phases correspondant. On aura alors :

$$\frac{dN}{dw} = A e^{-\beta \mathcal{E}} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (11.9)$$

La constante A s'obtient par la condition de normalization $\int dN = \int A e^{-\beta \mathcal{E}} dw = N$. La probabilité $p_k(\mathcal{E}_k)$ pour qu'un système dans un état d'énergie \mathcal{E}_k soit en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur à la température T s'écrit alors :

$$p_k(\mathcal{E}_k) = Cste \times e^{-\beta \mathcal{E}_k} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (11.10)$$

11.2.3 Nivellement barométrique

Une application traditionnelle du facteur de Boltzmann est la formule du nivellement barométrique. On peut redémontrer dans ce cas la formule (11.10). On assimile pour cela l'air à un gaz parfait à la température uniforme T dans le champ de pesanteur. En orientant l'axe Oz vers le haut, la projection suivant cet axe du bilan des forces qui s'exercent sur une colonne de gaz de surface S et de hauteur dz s'écrit :

$$-m n^* S g dz + p(z) S - p(z + dz) S = 0$$

en appelant m la masse des molécules et n^* leur densité volumique. Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dp}{dz} = -m n^* g \quad \text{avec} \quad p = n^* k_B T$$

On en déduit :

$$\frac{dn^*}{n^*} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

soit en intégrant :

$$n^*(z) = n^*(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad \text{ou} \quad p(z) = p(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (11.11)$$

11.2.4 Fonction de partition

Grâce à la relation de fermeture $\sum p_k(\mathcal{E}_k) = 1$, on peut introduire la *fonction de partition* \mathcal{Z} telle que :

$$p_k(\mathcal{E}_k) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{E}_k} \quad \text{avec} \quad \mathcal{Z} = \sum_k e^{-\beta \mathcal{E}_k} \quad (11.12)$$

11.2.5 Liens avec les fonctions thermodynamiques

Energie interne

On obtient l'énergie interne U en moyennant les énergies \mathcal{E}_k sur l'ensemble de tous les états k :

$$U = \sum_k p_k(\mathcal{E}_k) \mathcal{E}_k \quad (11.13)$$

De plus, on a :

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -\sum_k \mathcal{E}_k e^{-\beta \mathcal{E}_k} = -\mathcal{Z} \sum_k p_k(\mathcal{E}_k) \mathcal{E}_k = -\mathcal{Z} U \quad (11.14)$$

d'où finalement :

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}) \quad \text{ou encore} \quad U = \frac{k_B T^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \quad (11.15)$$

Entropie

D'après (11.1) et (11.12), on peut écrire :

$$S = -\frac{k_B}{\mathcal{Z}} \sum_k e^{-\beta \mathcal{E}_k} (-\beta \mathcal{E}_k - \ln(\mathcal{Z})) = k_B \beta U + k_B \ln(\mathcal{Z})$$

soit finalement :

$$S = k_B \left(\ln(\mathcal{Z}) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}) \right) \quad \text{ou encore} \quad S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln(\mathcal{Z})) \quad (11.16)$$

Energie libre

D'après la définition de l'énergie libre $F = U - T S$, on montre facilement que :

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z}) \quad (11.17)$$

Enthalpie libre

On peut également facilement montrer que l'enthalpie libre $G = F + pV$ se met sous la forme :

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln(\mathcal{Z}) \right) - \ln(\mathcal{Z}) \right] \quad (11.18)$$

Exercice 11.1 : Séparation isotopique par centrifugation gazeuse

On considère un fluide constitué de molécules de masse molaire M , entraîné en rotation à la vitesse angulaire ω dans un cylindre d'axe vertical et de rayon r . On admettra que la force d'inertie d'entraînement par unité de masse dérive du potentiel $-\frac{1}{2}\omega^2 r^2$, où r représente la distance à l'axe.

1. Pour une température donnée, déterminer la concentration de molécules $n(r)$ en fonction de la concentration sur l'axe $n(0)$
2. Si le fluide est constitué d'un mélange de deux isotopes de masses molaires M_1 et M_2 (avec $M_2 < M_1$), déterminer le rapport $\beta(r) = n_2(r)/n_1(r)$ en fonction de $\beta(0) = n_2(0)/n_1(0)$

Exercice 11.2 : Expérience de Jean Perrin

On modélise une atmosphère isotherme à $T = 293$ K à l'aide d'une suspension de petites sphères de gomme gutte³ de rayon $r = 212$ nm et de masse volumique $\rho = 1,194$ g/cm³, dans de l'eau de masse volumique $\rho_0 = 1,003$ g/cm³.

1. Calculer le nombre dN de grains compris dans une colonne verticale entre les plans d'altitude z et $z + dz$
2. A un niveau pris comme origine, on compte 100 grains dans une tranche de petite épaisseur. A $h = 90$ μ m au dessus, dans une tranche de même épaisseur, on ne compte plus que 17 grains. En déduire la valeur du nombre d'Avogadro

11.3 Interprétation statistique des 1^{er} et 2^{ème} principes

11.3.1 Bilans énergétique et entropique

D'après ce qui précède, on peut écrire le bilan énergétique sous la forme :

$$U = \sum_k p_k \mathcal{E}_k \quad \text{avec} \quad p_k = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{E}_k}$$

et le bilan entropique par (11.1). En différentiant ces deux relations et en tenant compte de la relation $\sum dp_k = 0$, on obtient :

$$dU = \sum_k \mathcal{E}_k dp_k + \sum_k p_k d\mathcal{E}_k \quad \text{et} \quad dS = -k_B \sum_k \ln(p_k) dp_k$$

3. La gomme gutte est une sorte de latex végétal issue originellement du Cambodge ou du Sri Lanka.

Comme $\ln(p_k) = -\beta \mathcal{E}_k - \ln(\mathcal{Z})$, on peut réécrire le bilan entropique sous la forme :

$$dS = k_B \sum_k [\beta \mathcal{E}_k + \ln(\mathcal{Z})] dp_k = k_B \beta \sum_k \mathcal{E}_k dp_k + k_B \ln(\mathcal{Z}) \sum_k dp_k = \frac{1}{T} \sum_k \mathcal{E}_k dp_k$$

Pour une transformation réversible, on peut donc écrire les transferts d'énergie sous la forme :

$$\delta Q = T dS = \sum_k \mathcal{E}_k dp_k \quad \text{et} \quad \delta W = dU - T dS = \sum_k p_k d\mathcal{E}_k \quad (11.19)$$

Ces deux équations résument le sens précis de la différence de nature entre les échanges d'énergie par chaleur et par travail. Elles montrent que lors d'un transfert d'énergie sous forme de chaleur, seules les probabilités des différents états sont modifiées. Par contre, lors d'un transfert d'énergie sous forme de travail, les niveaux d'énergie sont modifiés alors que les probabilités d'occupation de ces niveaux restent inchangées.

11.3.2 Irréversibilité microscopique

L'origine microscopique de la création d'entropie, et donc de l'irréversibilité, vient de la perte de corrélation entre les particules à la suite des collisions. En effet, deux particules qui "viennent" de subir une collision repartent avec des mouvements corrélés par la conservation de l'énergie totale et de la quantité de mouvement. Cette corrélation diminue au cours du temps (et des collisions suivantes) jusqu'à devenir nulle : au bout d'un certain temps caractéristique du système, les mouvements deviennent totalement décorrélés. C'est l'hypothèse du *chaos moléculaire*.

On relie donc l'irréversibilité macroscopique des transformations réelles à une description de la matière en terme de collisions de particules (molécules, atomes, ..).

11.3.3 Probabilité d'un événement et irréversibilité

On va illustrer sur un exemple la notion d'irréversibilité en considérant un récipient de volume V contenant N atomes gazeux à $T = 300$ K. On sépare ce récipient en deux par la pensée. La probabilité $P(n)$ d'avoir un excès de n molécules dans une des deux moitiés du récipient est :

$$P(n) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + n\right)! \left(\frac{N}{2} - n\right)!}$$

La probabilité que toutes les molécules soient du même coté du récipient est donc $P(N/2)$ soit $1/2^N$.

On note τ le temps de vol moyen entre les parois du récipient et on suppose que τ est du même ordre de grandeur que la *durée du microétat*, définie comme le temps que va passer le système dans un microétat avant d'en changer. En notant t le temps nécessaire pour passer à travers tous les microétats, on a :

$$t \frac{1}{2^N} \approx \tau \quad \text{soit} \quad t \approx \tau 2^N$$

Pour un atome d'hélium à $T = 300$ K, on a $\tau \approx 10 \mu\text{s}$ pour une distance de l'ordre de 1 cm. On obtient alors $t \approx 10^{25}$ s, alors que l'âge de l'Univers n'est que de $t_0 \approx 4,4 \cdot 10^{17}$ s ! Si on cherche le nombre N de molécules tel que le système passe dans tous les microétats sur un temps t_0 , on trouve que $N \approx 75$!

Dans la pratique, de tels événements sont inobservables pour des systèmes macroscopiques. Un gaz qui envahit un récipient initialement vide ne le quittera jamais spontanément !

11.3.4 Mouvement brownien

Le mouvement brownien⁴ est le mouvement désordonné de petites particules en suspension dans un fluide, sous l'action de leur bombardement incessant par les molécules du fluide (§ 4.2.1). Ceci paraît en contradiction avec le 2^{ème} principe car le fluide qui peut être de température uniforme semble fournir du travail de manière permanente.

Cette contradiction a été levée par Einstein en 1910 à partir des fluctuations du nombre d'états microscopiques accessibles. Cette fluctuation entraîne une fluctuation de l'entropie. Pour un écart à l'état macroscopique le plus probable égal à l'écart-type, on pourrait montrer (voir par exemple [34, page 284]) que la fluctuation d'entropie est de $k_B/2$, ce qui correspond à une fluctuation d'énergie de $k_B T/2$.

11.4 Applications

On donne dans ce paragraphe quelques applications classiques des concepts développés dans ce chapitre.

11.4.1 Cas particulier d'un système de particules discernables à deux états

Le cas particulier d'un système à deux états est d'une telle importance pratique qu'il convient de bien le maîtriser. On note $+E$ et $-E$ les énergies des deux niveaux (avec $E > 0$). La fonction de partition \mathcal{Z} du système vaut alors :

$$\mathcal{Z} = e^{\beta E} + e^{-\beta E} = 2 \operatorname{ch}(\beta E) \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

D'après (11.14), on peut écrire l'énergie interne U sous la forme :

$$U = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -E \operatorname{th}(\beta E)$$

11.4.2 Détente de Joule - Gay-Lussac

Un exemple "traditionnel" d'application de cette interprétation statistique de l'entropie est la détente de Joule - Gay-Lussac (étudiée dans le cadre de la thermodynamique classique au § 6.4.1). On considère n moles de gaz parfait initialement situées dans un compartiment de volume V , que l'on détend dans un volume total $2V$.

On adopte un modèle à deux états pour chaque molécule du gaz qui sera dans l'état (g) si elle se trouve dans le compartiment de gauche, et dans l'état (d) si elle se trouve dans le compartiment de droite. On suppose de plus que ces deux états sont associés à la même énergie.

Dans l'état initial, on a $N_d = 0$, $\Omega_I = 1$ et $S_I = 0$.

Dans l'état final, on a $N_d = N/2$. Donc le nombre Ω_F de microétats accessibles dans l'état final est le nombre de manières de choisir $N/2$ molécules parmi N :

$$\Omega_F = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \quad \text{d'où} \quad S_F = k_B \ln(\Omega_F) = k_B \ln(N!) - 2k_B \ln\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]$$

4. Découvert par **Brown** en 1827.

On peut utiliser la formule de Stirling car on considère un système thermodynamique ayant un grand nombre de particules. On en déduit :

$$S_F = k_B \left[N \ln(N) - N - N \ln\left(\frac{N}{2}\right) + N \right] = N k_B \ln(2) = n R \ln(2)$$

Finalement, on a :

$$\Delta S = S_F - S_I = n R \ln(2)$$

On retrouve bien le résultat connu de l'augmentation d'entropie dans une détente de Joule - Gay-Lussac⁵.

11.4.3 Entropie du gaz parfait

On ne considère dans ce paragraphe que le cas d'un gaz parfait monoatomique constituant un système isolé.

Nombre d'états accessibles

Les molécules du gaz étant sans interaction, le nombre Ω d'états accessibles peut se mettre sous la forme du produit de deux termes fonction respectivement du volume V et de l'énergie interne U :

$$\Omega \propto f(V) \times g(U) \quad (11.20)$$

On en déduit que :

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln[f(V)] + k_B \ln[g(U)] + Cste \quad (11.21)$$

Comme chaque molécule, de volume élémentaire b , peut occuper le volume V , le nombre d'états accessibles pour une molécule est V/b . Pour N molécules, l'expression de la fonction $f(V)$ dans (11.20) est donc :

$$f(V) = Cste \times V^N \quad (11.22)$$

On déduit de (11.21) que :

$$S = n R \ln(V) + k_B \ln[g(U)] + Cste \quad \text{soit} \quad dS = n R \frac{dV}{V} + k_B \frac{d(\ln[g(U)])}{dU} dU$$

En identifiant le coefficient de dU de cette expression avec celui de l'identité fondamentale de la thermodynamique (4.15), on obtient⁶ :

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{d(\ln[g(U)])}{dU} \quad \text{soit encore} \quad \frac{d(\ln[g(U)])}{dU} = \frac{1}{k_B T} = \frac{3}{2} \frac{N}{U} \quad \text{car} \quad U = \frac{3}{2} N k_B T$$

soit en intégrant :

$$\ln[g(U)] = \frac{3}{2} N \int \frac{dU}{U} = \frac{3}{2} N \ln(U) + Cste \quad \text{soit encore} \quad g(U) = Cste \times U^{3N/2}$$

En combinant ce résultat avec (11.22), on peut réécrire (11.20) sous la forme :

$$\Omega = K^N V^N U^{3N/2} \quad (11.23)$$

où K est une constante sans dimension relative à une seule particule.

5. Il faut bien remarquer que ce modèle sous-estime les entropies initiales et finales : un véritable microétat doit comprendre la position et le vecteur vitesse de chaque molécule. L'information manquante lorsqu'on ne connaît que l'appartenance à un compartiment est donc énorme. La variation d'entropie ΔS obtenue est exacte, mais les deux valeurs de S_F et S_I sont sous-estimées. Les erreurs se compensent quasi miraculeusement ...

6. En identifiant les coefficients de dV , on obtient $n R/V = p/T$, c'est à dire qu'on retrouve la loi des gaz parfaits.

Entropie d'un gaz parfait monoatomique

En remplaçant l'énergie interne U par $3/2 \times n R T$, on déduit de (11.21) l'entropie du gaz parfait monoatomique :

$$S = n R \left(\frac{3}{2} \ln(T) + \ln(V) + K \right) \quad (11.24)$$

On peut montrer (voir par exemple [34, page 294]) que K se met sous la forme :

$$K = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2 \pi m k_B}{h^2} \right) - \ln(\mathcal{N}_A) + \frac{5}{2}$$

Entropie de mélange

On considère à nouveau le récipient formé de deux compartiments identiques utilisé au § 4.3.2 pour étudier l'entropie de mélange (figure 4.2). Les deux compartiments contiennent le même nombre de molécules de deux gaz parfaits monoatomiques différents à la même température (par exemple He et Ar). En supprimant la séparation entre les deux compartiments, le volume accessible à toutes les molécules double. Le nombre d'états accessibles est donc multiplié par 2^N pour chaque gaz, donc l'entropie de chaque gaz augmente de $k_B \ln(2^N)$. L'augmentation d'entropie du système ΔS_m du fait du mélange, ou *entropie de mélange*, s'écrit donc :

$$\Delta S_m = 2 N k_B \ln(2) = 2 n R \ln(2) \quad (11.25)$$

On retrouve bien l'expression (4.27) de la variation d'entropie du système.

Paradoxe de Gibbs

L'application de ce résultat au cas de deux gaz identiques donne également une entropie de mélange égale à $2 n R \ln(2)$, alors que la situation physique n'a pas changé. Ce paradoxe est connu sous le nom de *paradoxe de Gibbs*, et est dû à l'hypothèse de discernabilité des molécules. En postulant au contraire l'indiscernabilité des particules, on lève le paradoxe. En effet, dans le cas de particules indiscernables, on ne peut plus appliquer (11.25) et dire que les deux gaz diffusent l'un dans l'autre. Par contre, si ces deux gaz sont constitués d'isotopes différents (par exemple ^{35}Cl et ^{37}Cl), l'entropie de mélange existe et est définie par (11.25) car il y a bien un mélange !

11.4.4 Etude du paramagnétisme

Système de spins à deux niveaux

On considère un ensemble de spins $1/2$ sans interaction entre eux, pouvant être par exemple des spins électroniques portés par des atomes dans un réseau cristallin. En l'absence de champ magnétique appliqué, les moments magnétiques $\vec{\mu}_i$ sont orientés de manière aléatoire et l'aimantation \vec{M} du milieu dans un volume $\Delta\tau$ est nulle :

$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta\tau} \left(\sum_i \vec{\mu}_i \right) = \vec{0}$$

On place l'échantillon dans un champ magnétique externe \vec{B}_0 uniforme sur tout le volume de l'échantillon en supposant que \vec{B}_0 est le seul champ agissant sur chaque moment. On montre que

l'énergie potentielle d'interaction entre un moment $\vec{\mu}$ et le champ \vec{B}_0 est donnée par :

$$\mathcal{E}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

Chaque moment a donc tendance à s'aligner dans la direction du champ pour minimiser \mathcal{E}_m . La mécanique quantique montre que pour un ensemble de spins 1/2, la projection μ_z du moment magnétique $\vec{\mu}$ selon l'axe du champ $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ est quantifiée et que les énergies des deux niveaux de chaque spin sont :

$$\begin{cases} \epsilon_{(+)} = -\mu B_0 & \text{pour } \mu_z = +\mu \\ \epsilon_{(-)} = +\mu B_0 & \text{pour } \mu_z = -\mu \end{cases}$$

en posant $\mu = g \mu_B / 2$ (où g est un nombre sans dimension appelé *facteur de Landé* caractéristique de l'état atomique et $\mu_B = e\hbar/2m_e$ est l'unité naturelle de moment magnétique appelée *magnéton de Bohr*). Dans le champ \vec{B}_0 , des états de μ_z différents ont donc des énergies différentes et ne sont plus équiprobables d'après le § 11.2. Une aimantation non nulle, fonction de la température et dirigée dans le sens de \vec{B}_0 , apparaît dans le milieu : c'est le *paramagnétisme*.

Etude statistique : équation d'état

On note $n_{(+)}$ et $n_{(-)}$ les densités volumiques de spins dans l'état $\mu_z = +\mu$ et $\mu_z = -\mu$ respectivement, et $n = n_{(+)} + n_{(-)}$ la densité volumique totale de spins. A l'équilibre thermique, les probabilités d'occupation $P_{(+)}$ et $P_{(-)}$ des niveaux sont proportionnelles aux facteurs de Boltzmann, soit :

$$P_{(+)} = \frac{n_{(+)}}{n} = A e^{-\frac{\epsilon_{(+)}}{k_B T}} \quad \text{et} \quad P_{(-)} = \frac{n_{(-)}}{n} = A e^{-\frac{\epsilon_{(-)}}{k_B T}}$$

où la constante A est déterminée par la condition de normalisation $P_{(+)} + P_{(-)} = 1$, soit :

$$A = \frac{1}{e^{-\frac{\epsilon_{(+)}}{k_B T}} + e^{-\frac{\epsilon_{(-)}}{k_B T}}} \quad (11.26)$$

En introduisant la variable sans dimension $x = \frac{\mu B_0}{k_B T}$, l'aimantation s'écrit finalement :

$$M = M_z = n_{(+)} \mu - n_{(-)} \mu = n \mu \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = n \mu \operatorname{th}(x) \quad (11.27)$$

La variation de M en fonction de B_0/T est représentée sur la figure 11.2. On y distingue en particulier deux zones :

1. A très basse température ou pour des champs élevés ($x \rightarrow \infty$), tous les moments magnétiques s'orientent dans la direction du champ. On a alors $\operatorname{th}(x) \approx 1$. L'aimantation tend donc vers une valeur limite M_S appelée *aimantation à saturation* définie par :

$$M_S = n \mu \quad (11.28)$$

D'après (11.27), on peut écrire l'aimantation M sous la forme :

$$M = M_S \operatorname{th}\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right) \quad (11.29)$$

Cette équation d'état relie à l'équilibre l'aimantation M aux variables externes B_0 et T . On remarque que la saturation est quasiment atteinte pour $x \approx 3$.

2. A température ambiante et pour des champs B_0 relativement faibles, $x \ll 1$ et $\text{th}(x) \approx x$. On déduit de (11.29) que :

$$M \approx M_S \frac{\mu B_0}{k_B T} \quad (11.30)$$

qui montre que dans cette région, l'aimantation est proportionnelle au champ appliqué. On peut définir la *susceptibilité magnétique* χ_m par :

$$\chi_m = \mu_0 \frac{M}{B_0} \quad (11.31)$$

où μ_0 représente la *perméabilité du vide* ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m). La susceptibilité χ_m est un nombre sans dimension qui, pour $\mu B_0 \ll k_B T$ s'écrit :

$$\chi_m = \frac{\mu_0 n \mu^2}{k_B T} \quad (11.32)$$

La relation (11.32) est connue sous le nom de *loi de Curie*.

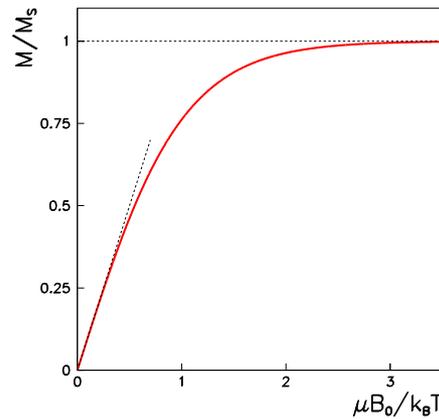


FIGURE 11.2 – Variation de l'aimantation en fonction du rapport B_0/T pour un matériau paramagnétique

Etude thermodynamique

L'énergie potentielle volumique d'interaction du système de spins avec le champ appliqué est :

$$E_p = \frac{-1}{\Delta\tau} \sum_i (\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0) = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0 = -M B_0$$

Ce cas est analogue à celui d'un système thermodynamique dans un champ de pesanteur à qui, dans le bilan du 1^{er} principe, on ajoute à l'énergie interne l'énergie potentielle d'interaction avec le champ de gravitation. On note ici U_0 l'énergie interne de l'échantillon et U son énergie totale. On a :

$$U = U_0 + E_p = U_0 - M B_0$$

Pour écrire l'identité thermodynamique avec les variables T et B_0 (dont on supposera qu'elles sont les seules à intervenir), on détermine le travail élémentaire réversible nécessaire pour faire passer

l'échantillon d'une région de champ \vec{B}_0 à une région de champ $\vec{B}_0 + d\vec{B}_0$. La force volumique d'origine magnétique interne au système est :

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{M} \cdot \vec{B}_0) = \vec{M} \cdot \left(\frac{\partial B_0}{\partial x} \vec{e}_x \right) + \vec{M} \cdot \left(\frac{\partial B_0}{\partial y} \vec{e}_y \right) + \vec{M} \cdot \left(\frac{\partial B_0}{\partial z} \vec{e}_z \right)$$

On en déduit qu'au cours d'un déplacement quasi statique faisant passer l'échantillon d'une région de champ \vec{B}_0 à une région de champ $\vec{B}_0 + d\vec{B}_0$, l'opérateur doit exercer une force $-\vec{F}$ dont le travail élémentaire⁷ est donné par :

$$\delta W = -\vec{F} \cdot d\vec{r} = -\vec{M} \cdot d\vec{B}_0 = -M dB_0$$

En écrivant de plus que pour une transformation réversible, $\delta Q = T dS$, l'identité thermodynamique s'écrit alors :

$$dU = \delta Q + \delta W = T dS - M dB_0 \quad (11.33)$$

En prenant comme variables indépendantes T et M , on peut écrire le transfert thermique réversible δQ_{rev} sous la forme :

$$\delta Q_{rev} = T dS = C_0 dT + \ell dM \quad (11.34)$$

Un raisonnement analogue à celui utilisé au § 5.4.2 permet d'écrire la 1^{ère} relation de Clapeyron sous la forme⁸ :

$$\ell = -T \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M$$

Or M ne dépendant que de B_0/T d'après (11.29), M constant signifie que B_0/T est constant. On peut donc poser $\alpha = B_0/T$ et écrire :

$$\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M = \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_{B_0/T} = \left(\frac{\partial(\alpha T)}{\partial T} \right)_\alpha = \alpha = \frac{B_0}{T}$$

d'où on déduit :

$$\ell = -B_0 \quad (11.35)$$

En poursuivant le raisonnement de manière analogue à celui utilisé au § 5.4.2, on montre que⁹ :

$$C_0 = C_0(T) \quad (11.36)$$

7. Il s'agit en fait du travail élémentaire volumique. Pour simplifier, on omettra l'adjectif volumique pour toutes les énergies U , U_0 , δW , δQ , ..., mais il faudrait pour être correct les multiplier par le volume de l'échantillon. De même, les capacités thermiques et les entropies de la fin du paragraphe sont des capacités et des entropies volumiques.

8. On écrit que :

$$d(U - T S + M B_0) = -S dT + B_0 dM \quad \text{d'où} \quad - \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M$$

On construit ainsi une 4^{ème} relation de Maxwell. De :

$$dS = \frac{C_0}{T} dT + \frac{\ell}{T} dM \quad \text{on tire finalement} \quad \frac{\ell}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = - \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M$$

d'où la relation cherchée.

9. On écrit que dS est une différentielle totale :

$$dS = \frac{C_0}{T} dT + \frac{\ell}{T} dM \quad \text{soit} \quad \frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{C_0}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\ell}{T} \right)_M$$

et on en déduit :

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_0}{\partial M} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B_0}{T} \right)_M = 0 \quad \text{soit encore} \quad C_0 \equiv C_0(T)$$

Finalement, à l'aide de (11.34), (11.35) et (11.36), on peut écrire l'identité thermodynamique (11.33) sous la forme :

$$dU = [C_0(T) dT - B_0 dM] - M dB_0 \quad (11.37)$$

Cette expression présente trois termes dont l'interprétation est la suivante :

- l'énergie interne $dU_0 = dU + d(MB_0) = C_0(T) dT$ ne dépend que de la température (le milieu magnétique est dit *parfait*)
- le travail $-M dB_0$ est associé à la modification des niveaux d'énergie du système de spins due à la variation de B_0
- le transfert thermique $-B_0 dM$ est associé à la modification du degré d'occupation des niveaux d'énergie

Capacité thermique à champ constant

La *capacité thermique à champ constant* C_0 est définie par :

$$C_{B_0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{B_0} \quad \text{soit ici} \quad C_{B_0} = C_0(T) - B_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B_0} \quad (11.38)$$

Avec (11.29) et la variable sans dimension $x = \frac{\mu B_0}{k_B T}$ introduite précédemment, le terme supplémentaire ΔC dans la capacité thermique dû au magnétisme des spins, appelé *anomalie magnétique*, s'écrit :

$$\Delta C = C_{B_0} - C_0(T) = n k_B \frac{x^2}{\text{ch}^2(x)}$$

La variation de ΔC est représentée sur la figure 11.3 en fonction de $1/x$ qui est proportionnel à la température T pour B_0 fixé. Le maximum est voisin de $0,44 n k_B$ et s'obtient pour $1/x \approx 0,83$. Dans la pratique, ceci correspond à des températures très basses pour lesquelles la capacité thermique C_0 due aux excitations thermiques du réseau cristallin est pratiquement nulle. On n'observe alors que l'effet magnétique.

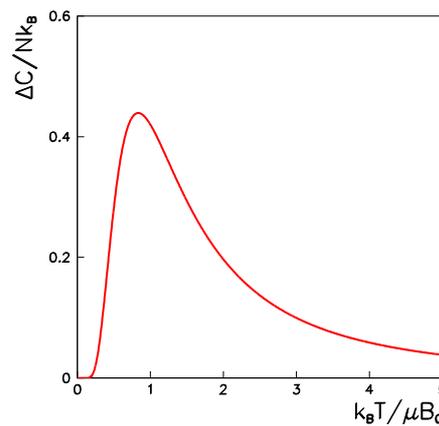


FIGURE 11.3 – Variation de l'anomalie magnétique volumique ΔC en fonction de T/B_0

Entropie

On ne considère que l'entropie due à l'effet magnétique, ce qui revient à prendre $C_0 = 0$ dans (11.34). On a alors pour l'entropie volumique :

$$dS = -\frac{B_0}{T} dM = -n k_B x d(\text{th}(x))$$

En intégrant par parties, on obtient :

$$S = n k_B [\ln(\text{ch}(x)) - x \text{th}(x) + C]$$

où la constante C est déterminée à l'aide du 3^{ème} principe (voir chapitre 12). Pour $T \rightarrow 0$, on a $x \rightarrow \infty$ et on doit avoir $S \rightarrow 0$. On en déduit après calcul que $C = \ln(2)$ d'où :

$$S = N k_B [\ln(\text{ch}(x)) - x \text{th}(x) + \ln(2)]$$

La variation de l'entropie S en fonction de T est donnée sur la figure 11.4. L'entropie tendra vers sa valeur maximale lorsque le champ sera faible ou que la température sera élevée, ces deux situations correspondant à des situations de désordre maximum. Au contraire, pour des faibles températures ou des champs élevés, les spins seront pratiquement tous orientés selon la direction donnée par \vec{B}_0 , et l'entropie sera minimale, le désordre étant minimum.

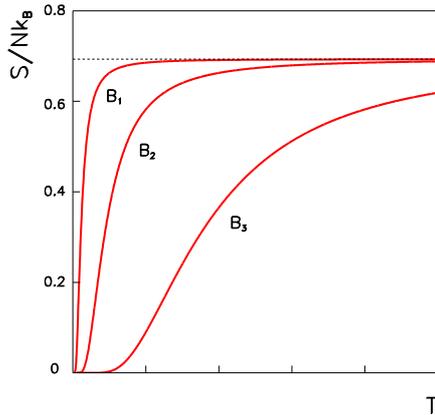


FIGURE 11.4 – Variation de l'entropie S en fonction de la température T pour plusieurs valeurs du champ magnétique $B_1 < B_2 < B_3$

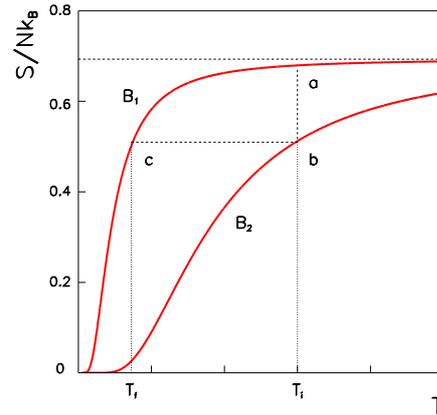


FIGURE 11.5 – Principe d'une désaimantation adiabatique

Désaimantation adiabatique

C'est une méthode très utilisée pour atteindre les très basses températures. On considère un échantillon paramagnétique initialement en contact avec un thermostat à la température $T_i \approx 1$ K dans un champ magnétique B_1 faible (c'est l'état (a) de la figure 11.5). Le corps à refroidir est soit l'échantillon paramagnétique, soit un autre échantillon en contact thermique avec un matériau paramagnétique qui sera lui-même refroidi par désaimantation adiabatique.

Le principe de la désaimantation adiabatique consiste tout d'abord à aimanter l'échantillon paramagnétique en lui appliquant un champ magnétique élevé B_2 au cours d'une transformation isotherme

qui voit un transfert thermique de l'échantillon vers le thermostat. L'échantillon se trouve alors dans l'état (b) de la figure 11.5. On isole ensuite thermiquement l'échantillon et on réduit le champ jusqu'à sa valeur initiale B_1 au cours d'une transformation suffisamment lente pour être réversible : cette transformation s'effectue donc à entropie constante. L'échantillon est alors amené dans l'état (c) de la figure 11.5.

La transition $b \rightarrow c$ est isentropique donc $S(b) = S(c)$. Comme l'entropie ne dépend que du rapport B/T par l'intermédiaire de la variable x , on a :

$$\frac{B_2}{T_i} = \frac{B_1}{T_f} \quad \text{soit} \quad T_f = T_i \frac{B_1}{B_2}$$

Pour atteindre les températures les plus basses, il faut partir du champ B_1 le plus faible possible. On peut néanmoins simplement utiliser le champ résiduel (de l'ordre de 10^{-2} T) dû aux dipôles magnétiques eux-mêmes. En prenant $B_1/B_2 \approx 1/100$, on obtient facilement $T_f \approx 10$ mK pour $T_i \approx 1$ K.

Pour atteindre des températures plus faibles, il faut appliquer la désaimantation adiabatique à des spins nucléaires (*désaimantation isentropique nucléaire*), de moments magnétiques environ 1000 fois plus faibles que les spins des électrons. On a ainsi pu obtenir des refroidissements jusqu'à quelques dizaines de nano-Kelvin (ces températures ne concernent que les noyaux et non les électrons ou le réseau du cristal qui restent à des températures de l'ordre d'une dizaine de micro-Kelvin).

11.4.5 Etude du ferromagnétisme

Modèle du champ moyen

Tous les corps ferromagnétiques (fer, nickel, cobalt, gadolinium) sont des solides cristallisés dont le magnétisme est dû aux spins non appariés de la couche électronique interne incomplète $3d$.

Weiss a introduit en 1907 la notion de *champ moléculaire* : c'est un champ magnétique fictif interne au matériau, proportionnel à l'aimantation \vec{M} . En 1928, **Heisenberg** a proposé le modèle d'un couplage entre spins voisins à l'aide des fonctions d'onde électronique. Ce processus conduit à des énergies de couplage de 0,1 eV par paire, qui est l'ordre de grandeur nécessaire pour interpréter le ferromagnétisme. La spécificité de cette théorie est qu'elle représente une interaction à très courte portée (entre spins voisins) conduisant de proche en proche à un ordre à grande distance.

On pourrait montrer que le champ moyen agissant sur chaque spin peut s'écrire dans le cadre de cette théorie :

$$B = \mu_0 \frac{\lambda}{n} M \quad (11.39)$$

où λ est une constante et n le nombre de spins par unité de volume de l'échantillon.

Température de Curie

On peut reprendre l'étude faite au § 11.4.4 sur le paramagnétisme en remplaçant le champ externe B_0 par le champ moyen de Weiss donné par (11.39), c'est à dire qu'on se place sans champ externe appliqué. La relation (11.29) s'écrit alors :

$$M = M_S \operatorname{th} \left(\frac{\mu}{k_B T} \times \mu_0 \frac{\lambda}{n} M \right) = M_S \operatorname{th} \left(\frac{\mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B T} \times \frac{M}{M_S} \right) \quad (11.40)$$

car d'après (11.29) $M_S = n \mu$. Une résolution graphique de cette équation permet de déterminer M en fonction de T . La valeur de l'aimantation est donnée par les points d'intersection de la droite

$y = x$ et de la fonction :

$$y = \operatorname{th} \left(\frac{\mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B T} x \right)$$

où $x = M/M_S$.

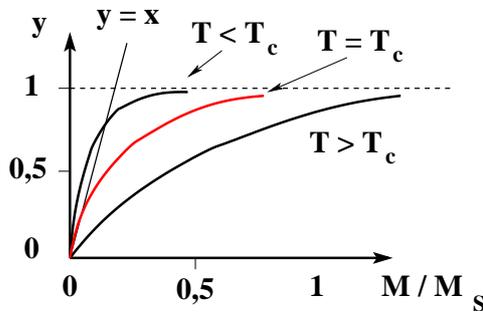


FIGURE 11.6 – Détermination graphique de la température de Curie T_c

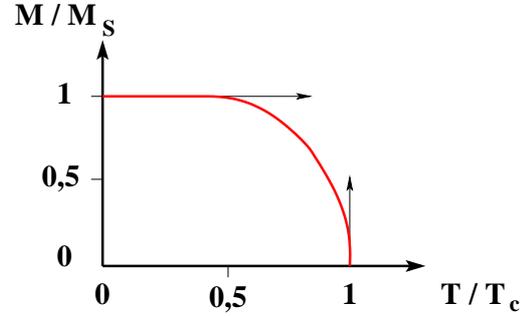


FIGURE 11.7 – Variation de l'aimantation d'un système ferromagnétique en fonction de la température réduite

On voit sur la figure 11.6 qu'il existe une solution, en plus de la solution $M = 0$, si la pente à l'origine de $y(x)$ est supérieure à celle de la droite, c'est à dire si :

$$\frac{\mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B T} > 1$$

On met donc en évidence une température particulière T_c dite *température de Curie* donnée par :

$$T_c = \frac{\mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B} \quad (11.41)$$

Cette température traduit l'existence de deux domaines différents pour lesquels on a :

- si $T > T_c$, il n'existe pas d'autre solution que $M = 0$
- si $T < T_c$, il existe une autre solution que $M = 0$. C'est la solution de l'équation :

$$\frac{M}{M_S} = \operatorname{th} \left(\frac{T_c}{T} \frac{M}{M_S} \right) \quad (11.42)$$

Il apparaît alors dans le milieu une aimantation spontanée, dont la valeur dépend de la température. La variation de cette aimantation avec la température est donnée sur la figure 11.7. Un développement limité de (11.42) donne au voisinage de T_c :

$$\frac{M}{M_S} \approx \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)} \quad (11.43)$$

La dépendance de M/M_S en fonction de T/T_c donnée par (11.42) est bien vérifiée expérimentalement (Fe, Co, Ni) sauf au voisinage de T_c où (11.43) n'est pas vérifiée. On observe plutôt une dépendance en $(T_c - T)^\alpha$ avec $\alpha < 1/2$. Ce désaccord est dû à l'hypothèse d'un champ moyen identique pour tous les moments. Aux abords de la transition où l'aimantation est faible, les fluctuations spatiales de l'orientation des moments magnétiques et leurs corrélations doivent être prises en compte.

Etude thermodynamique

On peut associer une énergie interne à cette aimantation spontanée. En se concentrant comme précédemment sur l'effet magnétique (donc en prenant $C_0 = 0$), cette énergie interne vaut simplement $-1/2 \times B M$ où B représente le champ de Weiss (le facteur $1/2$ vient de la nécessité de ne pas compter deux fois les interactions de chaque moment). On a finalement¹⁰ :

$$U(T) = -\frac{1}{2} B M = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0 \lambda}{n} M^2 = -\frac{1}{2} n k_B T_c \left(\frac{M}{M_S} \right)^2 \quad (11.44)$$

d'après (11.41). La dépendance de U avec la température vient de l'aimantation M . On peut définir une capacité thermique C donnée par :

$$C = \frac{dU}{dT} = -\frac{n k_B}{2} \frac{d(M/M_S)^2}{d(T/T_c)}$$

L'entropie associée S peut être calculée en utilisant :

$$S = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT$$

Après calculs, on obtient :

$$S = n k_B \left[\ln(2) - \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{M^2}{M_S^2} \right) - y \operatorname{Arcth} \left(\frac{M}{M_S} \right) \right] \quad (11.45)$$

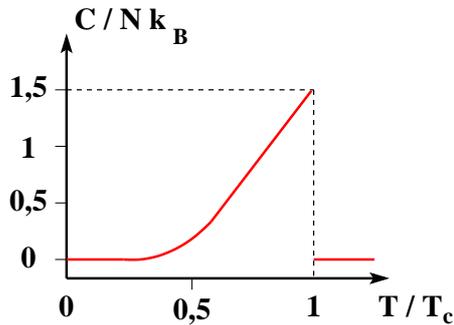


FIGURE 11.8 – Variation de la capacité thermique d'un système ferromagnétique en fonction de la température réduite

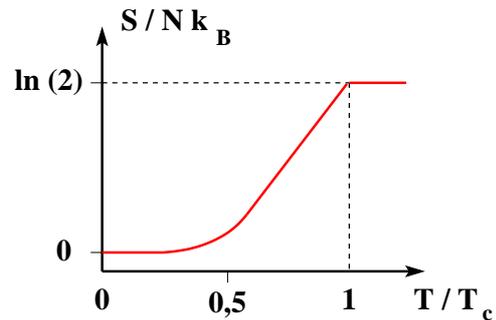


FIGURE 11.9 – Variation de l'entropie d'un système ferromagnétique en fonction de la température réduite

La figure 11.8 donne l'allure de C en fonction de la température réduite. Une discontinuité apparaît à $T = T_c$. On peut noter sur la figure 11.9 la continuité de S alors que sa dérivée C est discontinue. Ceci a été interprété au § 7.4 comme une transition de phase du second ordre.

Application de la théorie de Landau (*)

On peut appliquer la théorie de Landau des transitions de phases (§ 7.6) à la transition ferromagnétique - paramagnétique. A pression et température fixées, le paramètre relevant est l'aimantation M qui caractérise la manière dont les moments magnétiques sont alignés. On considère donc la fonction¹¹ :

$$F(T, M) = U(M) - T S(M)$$

10. Comme précédemment, les énergies, les capacités thermiques et les entropies sont volumiques.

11. La théorie de Landau développée au § 7.6 avec l'enthalpie libre est applicable à toute fonction thermodynamique qui présente un minimum à la transition. Dans le cas étudié ici, on utilisera l'énergie libre car la pression ne joue aucun rôle.

puisque d'après (11.44) et (11.45) U et S ne dépendent que de M . En choisissant $\eta = M/M_S$ comme paramètre d'ordre, on peut développer $U(\eta)$ et $S(\eta)$ au voisinage de $T = T_c$. On obtient :

$$U(\eta) \approx -\frac{1}{2} n k_B T_c \eta^2 \quad \text{et} \quad S(\eta) \approx n k_B \left(\ln 2 - \frac{\eta^2}{2} - \frac{\eta^4}{12} \right)$$

soit en se limitant à l'ordre 4 en η :

$$F(T, \eta) - F(T, 0) \approx n k_B \left[\frac{1}{2} (T - T_c) \eta^2 + T \frac{\eta^4}{12} \right]$$

Cette expression est identique à (7.27).

Pour $T < T_c$, la condition de stabilité de l'équilibre sur $F(T, \eta)$ (c'est à dire que $F(T, \eta)$ doit être minimale en fonction de η) conduit à :

$$\eta = \frac{M}{M_S} = \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}$$

qui est en parfait accord avec (11.43).

11.4.6 Systèmes à températures négatives

Purcell et **Pound** ont montré en 1950 qu'il était possible d'avoir des températures négatives sur l'échelle des degrés Kelvin. Les températures thermodynamiques négatives s'obtiennent en fournissant au système une énergie supérieure à celle qui correspond à la température infinie. Pour la plupart des corps, il est impossible de le faire car aux températures infiniment élevées leur énergie interne prend des valeurs infiniment grandes. Mais dans certains systèmes, l'énergie interne s'approche asymptotiquement d'une valeur finie pour $T \rightarrow \infty$. On peut alors leur fournir une énergie supérieure à celle correspondant à la température infinie.

On peut représenter l'axe des température comme une projection sur un cercle (figure 11.10). En parcourant la circonférence dans le sens trigonométrique, on obtient tout l'axe numérique. On voit ainsi que le domaine des températures négatives ne se situe pas "en dessous de 0 K", mais "au dessus de la température infinie". On utilise cette représentation pour illustrer le fait que les températures négatives sont plus élevées que les températures positives. En suivant l'échelle des températures dans le sens croissant, on a successivement les températures suivantes :

+ 0 K ... + 1000 K ... ± ∞ ... - 1000 K ... - 0 K

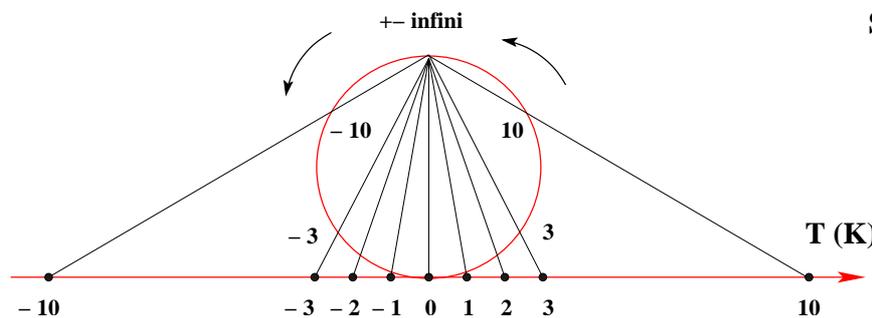


FIGURE 11.10 – L'axe des températures peut être projeté sur un cercle, en faisant correspondre la température infinie au point le plus haut

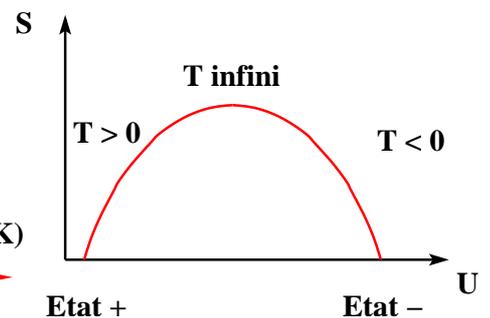


FIGURE 11.11 – Variation de l'entropie en fonction de l'énergie interne

On considère par exemple un cristal paramagnétique parfait, modélisé par un ensemble de spins 1/2 fixés aux nœuds d'un réseau cristallin, constitué de N particules pouvant occuper les niveaux

d'énergie $+E$ et $-E$ ($E > 0$). Les populations N_+ et N_- des deux niveaux sont respectivement :

$$N_+ = \frac{N e^{-\beta E}}{e^{-\beta E} + e^{\beta E}} \quad \text{et} \quad N_- = \frac{N e^{\beta E}}{e^{-\beta E} + e^{\beta E}} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

L'énergie du système est alors :

$$U = (N_+ - N_-) E = -N \operatorname{th}(\beta E)$$

Par ailleurs, l'entropie du système s'écrit d'après (4.16) :

$$S = \int \frac{dU}{T} \quad \text{soit} \quad \frac{S}{k_B} = \int \beta \frac{\partial U}{\partial \beta} d\beta = -N \int \beta E \frac{E}{\operatorname{ch}^2(\beta E)} d\beta = -N \int \frac{x}{\operatorname{ch}^2(x)} dx$$

en posant $x = \beta E$. En intégrant par parties, on obtient :

$$S = -N k_B [\ln(\operatorname{ch}(x)) - x \operatorname{th}(x)] + S_0$$

On peut donc écrire comme au § 11.4.4 :

$$\begin{cases} \epsilon_{(+)} = -\mu B & \text{pour} & \mu_z = +\mu \\ \epsilon_{(-)} = +\mu B & \text{pour} & \mu_z = -\mu \end{cases}$$

pour chacun des deux états d'énergie de chaque spin. L'énergie totale du système est alors :

$$U = (N_{(+)} - N_{(-)}) \mu B$$

Une température négative implique que la pente de l'entropie en fonction de l'énergie interne U est négative (figure 11.11).

On peut montrer que la température du système est donnée par :

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\mu B} \ln \left(\frac{N - \frac{U}{\mu B}}{N + \frac{U}{\mu B}} \right)$$

Les figures 11.12 et 11.13 représentent les variations de la température en fonction de l'énergie totale du système. La température est négative lorsque l'énergie est positive, ce qui correspond au cas où $N_{(+)} / N_{(-)} < 1$, c'est à dire à une inversion de population.

Le résultat établi dans le cas particulier du cristal paramagnétique parfait est généralisable aux systèmes isolés ayant un nombre fini de microétats possibles, l'énergie totale de ces systèmes étant alors bornée supérieurement et inférieurement¹². Ces conditions sont en particulier réalisées dans les systèmes de spins nucléaires de certains cristaux pour lesquels les temps de relaxation des interactions spins - réseau sont de plusieurs minutes alors que ceux des interactions spins - spins ne sont que des fractions de secondes.

12. Ceci suppose de pouvoir ne pas tenir compte de l'énergie cinétique car celle-ci n'est jamais bornée.

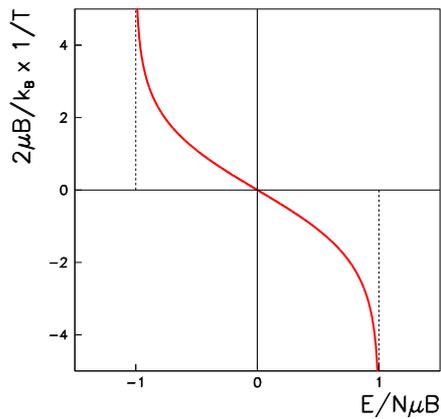


FIGURE 11.12 – Variation de $1/T$ en fonction de l'énergie totale du système

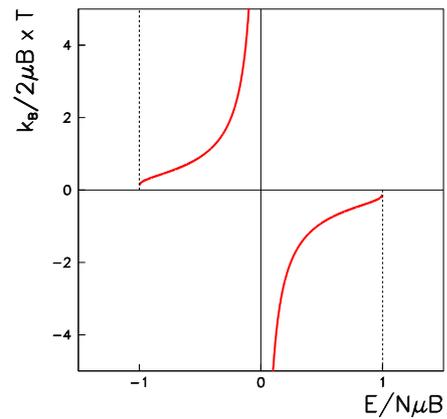


FIGURE 11.13 – Variation de T en fonction de l'énergie totale du système

Exercice 11.3 : Transfert d'énergie avec un système à température négative

On met en contact deux systèmes Σ_1 et Σ_2 aux températures respectives $T_1 < 0$ et $T_2 > 0$. On suppose que le système $\Sigma_1 \oplus \Sigma_2$ est un système isolé.

1. Ecrire les bilans énergétique et entropique
 2. Dans quel sens s'effectue le transfert d'énergie ?
-