

Introduction à la physique statistique

1^{ère} partie :Fondements de la physique statistique	7
1 Description probabiliste d'un système physique	7
1.1 Buts de la physique statistique	8
1.1.1 Unifier microscopique et macroscopique	8
1.1.2 Expliquer les fluctuations autour de l'équilibre	8
1.1.3 Expliquer les comportements collectifs	8
1.1.4 Nécessité d'une approche statistique	8
1.2 Notions de probabilité (\rightarrow <i>tutorat 2</i>)	9
1.2.1 Notion de variable aléatoire (ou variable stochastique)	9
1.2.2 Loi et moments d'une variable aléatoire	9
1.2.3 Variables aléatoires indépendantes	10
1.2.4 Exemple de la marche au hasard 1D :la loi binômiale	11
1.3 Description quantique d'un système macroscopique	12
1.3.1 Microétat et macroétat quantiques	12
1.3.2 Exemple du système de N spins 1/2 indépendants	13
1.3.3 Densité de microétats et approximation continue	14
1.3.4 Exemple du système de N particules libres (\rightarrow <i>tutorat 3</i>)	15
1.4 Description classique d'un système macroscopique	16
1.4.1 Microétat classique et espace des phases	16
1.4.2 Macroétat classique et densité de probabilité dans l'espace des phases	16
1.4.3 Validité de la description classique	16
1.4.4 Représentation semi-classique	17
2 Le système isolé à l'équilibre	19
2.1 Qu'est-ce que l'équilibre?	20
2.1.1 Approche intuitive	20
2.1.2 Notion d'ensemble statistique	20
2.1.3 Définition de l'état d'équilibre macroscopique	21
2.1.4 Principe d'ergodicité (\rightarrow <i>tutorat 5</i>)	21
2.2 L'entropie statistique	21
2.2.1 Définition	21
2.2.2 Propriétés de l'entropie statistique	22
2.3 Le système isolé et l'ensemble microcanonique	22
2.3.1 Définitions préliminaires	22

2.3.2	Postulat fondamental de la physique statistique	23
2.3.3	Entropie microcanonique (\rightarrow <i>tutorats 4-5</i>)	23
2.3.4	Grandeurs thermodynamiques microcanoniques	24
2.3.5	Exemple du système de N spins 1/2 indépendants	24
2.3.6	Fluctuations d'une variable interne	25
2.3.7	Évolution spontanée après relâchement d'une contrainte	26
2.4	Sous-parties d'un système isolé (\rightarrow <i>tutorat 4</i>)	26
2.4.1	Équilibre thermique entre deux sous-systèmes	26
2.4.2	Équilibre mécanique (et thermique)	28
2.4.3	Équilibre chimique (et thermique)	28
3	Les ensembles statistiques à l'équilibre	29
3.1	Système en équilibre avec un thermostat (\rightarrow <i>tutorats 6-7</i>)	30
3.1.1	Distribution et fonction de partition canoniques	30
3.1.2	Distribution de l'énergie	31
3.1.3	Énergie libre et grandeurs thermodynamiques	31
3.1.4	Exemple du système de N spins 1/2 indépendants	32
3.1.5	Limite classique et théorème d'équipartition	33
3.2	Système en équilibre avec un réservoir de particules (\rightarrow <i>tutorats 10-11</i>)	34
3.2.1	Distribution et fonction de partition grand-canoniques	34
3.2.2	Distribution du nombre de particules	34
3.2.3	Grand potentiel et grandeurs thermodynamiques	35
3.3	Système en équilibre à T et p fixés	36
3.3.1	Distribution et fonction de partition (T - p)	36
3.3.2	Enthalpie libre et grandeurs thermodynamiques	37
3.4	Équivalence des ensembles à la limite thermodynamique	37
3.4.1	La limite thermodynamique	37
3.4.2	Équivalence microcanonique-canonique	37
3.4.3	Généralisation aux autres distributions	38
3.4.4	Évolution vers l'équilibre et potentiels thermodynamiques	38
4	Particules identiques en physique statistique	39
4.1	Système de particules identiques	40
4.1.1	Particules indépendantes ou en interaction?	40
4.1.2	Particules discernables ou indiscernables?	40
4.2	Système de particules indépendantes et "discernables"	40
4.2.1	Description canonique	41
4.2.2	Statistique de Boltzmann	41
4.3	Système de particules indépendantes et indiscernables	41
4.3.1	Bosons et fermions	41
4.3.2	Le facteur d'indiscernabilité et le problème d'une description canonique	42
4.3.3	Description grand-canonique : statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac	43
4.3.4	Limite classique des statistiques quantiques et approximation de Maxwell-Boltzmann	45

2^{ème} partie : Applications de la physique statistique à l'équilibre	49
5 Gaz parfaits et gaz réels classiques	49
5.1 Le gaz parfait classique	50
5.1.1 Gaz parfait monoatomique (\rightarrow <i>tutorats 3-4</i>)	50
5.1.2 Notion de degrés de liberté "gelés"	53
5.1.3 Gaz parfait diatomique (\rightarrow <i>tutorats 8-9</i>)	54
5.1.4 Généralisation au gaz parfait polyatomique	57
5.2 Les gaz réels	58
5.2.1 Modélisation des interactions dans un gaz réel	58
5.2.2 Propriétés thermodynamiques du gaz de van der Waals	61
5.2.3 La transition gaz-liquide	61
5.3 Le développement du viriel	64
5.3.1 Principe du développement	64
5.3.2 Développement du viriel à l'ordre 2	65
5.3.3 Lien avec l'équation d'état de van der Waals	66
6 Quelques applications en chimie et en physico-chimie	67
6.1 Mélanges de gaz parfaits classiques	68
6.1.1 Mélange idéal de deux gaz parfaits	68
6.1.2 Énergie libre et entropie de mélange	69
6.1.3 Équilibre chimique en phase gazeuse	69
6.2 Solutions diluées	71
6.2.1 Interactions entre molécules en solution	71
6.2.2 Cas des solutions diluées	71
6.2.3 Pression osmotique d'une solution diluée	73
6.3 L'adsorption (<i>non traité</i> \rightarrow <i>tutorats 10-11</i>)	74
7 Applications des statistiques quantiques	75
7.1 Gaz parfait de fermions (\rightarrow <i>tutorats 11-12</i>)	76
7.1.1 Rappels sur le facteur de Fermi	76
7.1.2 Étude à température nulle	76
7.1.3 Étude à "basse" température	77
7.1.4 Électrons dans les métaux	80
7.1.5 Paramagnétisme de Pauli (<i>non traité</i> \rightarrow <i>tutorat 11</i>)	80
7.2 Gaz parfait de bosons (\rightarrow <i>tutorat 13</i>)	81
7.2.1 Rappels sur le facteur de Bose	81
7.2.2 Relation $N(\mu)$ et température de Bose	81
7.2.3 Étude à "haute" température ($T > T_B$)	82
7.2.4 Étude à "basse" température ($T \leq T_B$)	82
7.2.5 Exemples de systèmes de bosons à basse température	85
7.3 Gaz de phonons : chaleur spécifique des solides (\rightarrow <i>tutorat 14</i>)	86
7.3.1 Observations expérimentales	86
7.3.2 Modèle d'Einstein	86

7.3.3	Modèle de Debye	87
7.3.4	Notion de phonons	91
7.4	Gaz de photons :thermodynamique du rayonnement	92
7.4.1	Rappels sur les photons	92
7.4.2	Le corps noir	92
7.4.3	Loi de Planck du rayonnement	93
7.4.4	Propriétés thermodynamiques du rayonnement du corps noir	94
7.4.5	Émission du corps noir	95
8	Le ferromagnétisme, une introduction aux transitions de phase	97
8.1	Qu'est-ce que le ferromagnétisme?	98
8.1.1	Existence d'une aimantation spontanée en champ nul	98
8.1.2	La transition ferromagnétique-paramagnétique	98
8.1.3	Origine des interactions et modèles du ferromagnétisme	99
8.2	Le modèle d'Ising dans l'approximation de champ moyen	100
8.2.1	L'approximation de champ moyen	100
8.2.2	Comportement en champ nul	101
8.2.3	Comportement sous champ extérieur	102
8.2.4	Discussion	104

1^{ère} partie : Fondements de la physique statistique

Chapitre 1

Description probabiliste d'un système physique

Sommaire

1.1	Buts de la physique statistique	8
1.1.1	Unifier microscopique et macroscopique	8
1.1.2	Expliquer les fluctuations autour de l'équilibre	8
1.1.3	Expliquer les comportements collectifs	8
1.1.4	Nécessité d'une approche statistique	8
1.2	Notions de probabilité (\rightarrow <i>tutorat 2</i>)	9
1.2.1	Notion de variable aléatoire (ou variable stochastique)	9
1.2.2	Loi et moments d'une variable aléatoire	9
1.2.3	Variables aléatoires indépendantes	10
1.2.4	Exemple de la marche au hasard 1D:la loi binômiale	11
1.3	Description quantique d'un système macroscopique	12
1.3.1	Microétat et macroétat quantiques	12
1.3.2	Exemple du système de N spins 1/2 indépendants	13
1.3.3	Densité de microétats et approximation continue	14
1.3.4	Exemple du système de N particules libres (\rightarrow <i>tutorat 3</i>)	15
1.4	Description classique d'un système macroscopique	16
1.4.1	Microétat classique et espace des phases	16
1.4.2	Macroétat classique et densité de probabilité dans l'espace des phases	16
1.4.3	Validité de la description classique	16
1.4.4	Représentation semi-classique	17

1.1 Buts de la physique statistique

1.1.1 Unifier microscopique et macroscopique

- * Au premier semestre, le cours de Mécanique Quantique nous a donné les outils pour comprendre et prévoir les propriétés d'un électron ou d'un atome (puis au second semestre : une liaison, une molécule, ...).
- * Mais dans les expériences, on mesure des propriétés **macroscopiques** (température, résistance, ...) sur un système constitué de $\mathcal{N}_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ "**particules**" : atomes, molécules, électrons...
- * En général, on verra que les propriétés microscopiques ne sont pas directement transférées au niveau macroscopique : le **passage micro–macro est non trivial**.

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

1.1.2 Expliquer les fluctuations autour de l'équilibre

- * La seule donnée de **valeurs moyennes** permet de caractériser l'état d'équilibre macroscopique.
- * Mais les **fluctuations** autour de l'équilibre sont parfois parfaitement mesurables à l'échelle macroscopique (mouvement brownien, bruit Nyquist).

⇒ fournir des **prédictions quantitatives** des propriétés de ces fluctuations.

1.1.3 Expliquer les comportements collectifs

- * Les **interactions** entre particules sont à l'origine des transitions de phase.
- * Ex. Liquéfaction d'un gaz ou transition para–ferromagnétique.

⇒ expliquer ces comportements **collectifs**.

1.1.4 Nécessité d'une approche statistique

- * Nombre énorme de degrés de liberté micro mis en jeu + chaos déterministe et sensibilité aux conditions initiales ⇒ approche complètement micro **inutile** et **inexploitable**.
- * O.G. 1 mole d'atomes côte à côte $\sim 10^{23} \times 10^{-10} = 10^{13}$ m ~ 100 fois la distance Terre–Soleil (150 millions de km).
- * O.G. 1 mm³ = 10⁻⁶ L de gaz parfait correspond à $N = 10^{-6} \mathcal{N}_A / 22.4 \sim 3 \cdot 10^{16}$ molécules soit $6N \sim 10^{17}$ coordonnées de vitesse et d'impulsion à écrire pour caractériser l'état micro du système.
- * Meilleures simuls actuelles : $\sim 10^6$ particules sur des temps "courts" (μ s).

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

- * Rq. 1. Approche probabiliste possible justement parce que le nombre de degrés de liberté est gigantesque: on verra que les fluctuations associées sont $\Delta N \sim \sqrt{N}$ donc dans l'exemple précédent, $\Delta N/N \sim 10^{-8} \Rightarrow$ les prédictions données par les valeurs moyennes seront considérées comme **certaines** et les **fluctuations négligeables**.
- * Rq. 2. Il faudra bien distinguer l'incertitude **quantique** (e.g. moyenne d'une observable dans un état quantique donné) des méthodes probabilistes de la physique **statistique** \Rightarrow **deux** niveaux de probabilités.
- * Rq. 3. On n'a a priori "pas besoin" de la mécanique quantique pour passer du micro au macro: historiquement, la physique statistique s'est d'abord fondée sur la mécanique classique.

1.2 Notions de probabilité (→ *tutorat 2*)

1.2.1 Notion de variable aléatoire (ou variable stochastique)

- * Def. "physique"¹: v.a. = fonction X à valeur dans l'ensemble \mathcal{E} des résultats possibles d'une expérience aléatoire et pour laquelle on peut déterminer la **probabilité** qu'elle prenne une valeur donnée ou se situe dans un intervalle donné.
- * Ex. X = tirage d'un dé, $\mathcal{E} = \{1,2,3,4,5,6\}$, $\text{Prob}(\{X = 4\}) = \text{nb de tirages donnant } 4 / \text{nb de tirages total}$.
- * Notions d'expérience aléatoire: même si le système est parfaitement déterministe, on ne peut pas facilement prédire le résultat (sensibilité aux conditions initiales).
- * Variable aléatoire **discrète** (ex. dé) vs. **continue** (ex. énergie du système ou vitesse d'une particule).
- * On sous-entend v.a. **réelle** dans tout le cours.

1.2.2 Loi et moments d'une variable aléatoire

- * Def. **Loi** d'une v.a. discrète X : fonction P_X qui à un résultat k donné de l'expérience aléatoire associe $P_X(k) = \text{Prob}(\{X = k\})$
- * Def. **Densité de probabilité** d'une v.a. continue X : fonction p_X qui à un résultat x donné de l'expérience aléatoire associe $p_X(x)$ tel que $p_X(x)dx = \text{Prob}(\{X \in [x, x + dx]\})$.
- * Condition de **normalisation**:

$$\sum_{k \in \mathcal{E}} P_X(k) = 1 \text{ (discret)} \quad \text{ou} \quad \int_{\mathcal{E}} p_X(x) dx = 1 \text{ (continu)}. \quad (1.1)$$

- * Def. **Moyenne** (ou espérance) \bar{X} de X :

$$\bar{X} = \sum_{k \in \mathcal{E}} k P_X(k) \text{ (discret)} \quad \text{ou} \quad \bar{X} = \int_{\mathcal{E}} x p_X(x) dx \text{ (continu)}. \quad (1.2)$$

1. Pour une définition plus précise, cf. cours de théorie des probabilités. L'ensemble de départ Ω sur lequel est définie X peut être vu comme l'ensemble des "expériences aléatoires" ou des "tirages" possibles. C'est un "ensemble de probabilité" muni d'une mesure de probabilité P . En termes mathématiques, une v.a. est une fonction mesurable de Ω dans \mathcal{E} . La loi de X est alors la mesure de probabilité P_X sur \mathcal{E} telle que, pour $A \subset \mathcal{E}$, $P_X(A) = P(X^{-1}(A)) \equiv \text{Prob}(\{X \in A\})$.

- * Rq. Bien distinguer \bar{X} de la valeur **la plus probable** \tilde{X} telle que $P_X(\tilde{X})$ est maximale et de la valeur **médiane** X_m telle que $\text{Prob}(\{X \leq X_m\}) = \text{Prob}(\{X \geq X_m\})$.²
- * Général. Moyenne d'une fonction de X :

$$\overline{f(X)} = \sum_{k \in \mathcal{E}} f(k) P_X(k) \text{ (discret)} \quad \text{ou} \quad \overline{f(X)} = \int_{\mathcal{E}} f(x) p_X(x) dx \text{ (continu)}. \quad (1.3)$$

- * Def. Variance $\sigma_X^2 = \overline{(X - \bar{X})^2} = \overline{X^2} - \bar{X}^2$ que l'on notera aussi $(\Delta X)^2$.
- * Def. Écart-type $\sigma_X = \sqrt{\overline{X^2} - \bar{X}^2}$ aussi noté ΔX dans la suite.
- * Ex. Les v.a. **gaussiennes** seront omniprésentes en physique statistique :

$$p_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} = \mathcal{N}(m, \sigma^2) \quad \text{(loi normale)} \quad (1.4)$$

pour laquelle $\bar{X} = m = \tilde{X} = X_m$, $\Delta X = \sigma \dots$

1.2.3 Variables aléatoires indépendantes

- * Def. X et Y sont dites indépendantes si leurs réalisations sont des événements indépendants i.e.

$$\text{Prob}(\{X = x\} \text{ et } \{Y = y\}) = P_X(x)P_Y(y). \quad (1.5)$$

- * Général. Les v.a. $\{X_1, X_2, \dots, X_N\}$ sont dites indépendantes si la v.a. $Y = (X_1, X_2, \dots, X_N)$ à valeurs dans $\mathcal{E}_1 \times \mathcal{E}_2 \times \dots \times \mathcal{E}_N$ a pour loi :

$$P_Y(x_1, x_2, \dots, x_N) = \prod_{j=1}^N P_{X_j}(x_j). \quad (1.6)$$

- * Prop. Si les v.a. $\{X_1, X_2, \dots, X_N\}$ sont indépendantes, alors la v.a. $Z = \prod_{j=1}^N X_j$ a pour moyenne $\bar{Z} = \prod_{j=1}^N \bar{X}_j$.
- * Prop. Si les v.a. $\{X_1, X_2, \dots, X_N\}$ sont indépendantes et de même loi, alors la v.a. $S = \sum_{j=1}^N X_j$ a pour moyenne³ $\bar{S} = N\bar{X}_1$ et pour écart-type $\Delta S = \sqrt{N} \Delta X_1$.
- * Loi des grands nombres : si les v.a. $\{X_1, X_2, \dots, X_N\}$ sont **indépendantes** et de **même loi**, alors la v.a. $Y = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_j$ tend vers la v.a. **certaine** \bar{X}_1 lorsque $N \rightarrow \infty$.
- * Théorème de la limite centrale : si les v.a. $\{X_1, X_2, \dots, X_N\}$ sont **indépendantes** et de **même loi**, alors⁴

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \left(\sum_{j=1}^N X_j - N\bar{X}_1 \right) \longrightarrow \mathcal{N}(0, (\Delta X_1)^2) \text{ lorsque } N \rightarrow \infty. \quad (1.7)$$

2. Dans le cas discret, il peut éventuellement y avoir plusieurs médianes. Dans le cas continu, on a $\text{Prob}(\{X \leq X_m\}) = \text{Prob}(\{X \geq X_m\}) = 1/2$.

3. Cette propriété de la moyenne est bien sûr vraie même si les v.a. ne sont pas indépendantes.

4. Cette convergence traduit une convergence "en loi" i.e. une convergence de la loi de probabilité de la v.a. concernée.

Ce théorème “TLC” dit qu’aux grands N , la v.a. $S = \sum_{j=1}^N X_j$ a une statistique **gaussienne** centrée en $N\bar{X}_1$ et d’écart-type $\sqrt{N}\Delta X_1$ ou encore que la v.a. $Y = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_j$ a une statistique **gaussienne** centrée en \bar{X}_1 et d’écart-type $\Delta X_1/\sqrt{N}$. Il est fondamental en physique statistique où l’on considère souvent des sommes de v.a. (e.g. énergie cinétique totale du système). Il nous permettra d’estimer les fluctuations autour de l’équilibre.

1.2.4 Exemple de la marche au hasard 1D : la loi binômiale

- * Marcheur aléatoire : tous les pas de temps δt , le marcheur effectue un pas $+\delta x$ avec la proba p et un pas $-\delta x$ avec la proba $q = 1 - p$ (cas particulier $p = q = 1/2$: marche aléatoire non biaisée).
- * On s’intéresse à la v.a. $x(t)$ = position du marcheur à l’instant t , avec la condition initiale $x(t = 0) = 0$.
- * On se donne un nombre de pas $N = t/\delta t$ et on cherche la statistique de $x(t)$ i.e. la proba pour que le marcheur soit en x à l’instant t .
- * On introduit $n \in [0, N]$ le nombre de pas à droite effectués sur un total de N pas. Alors :

$$x = n\delta x + (N - n)(-\delta x) = (2n - N)\delta x, \quad (1.8)$$

et la proba $p(n, N)$ de faire n pas à droite parmi N vaut :

$$p(n, N) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad (\text{loi binômiale}). \quad (1.9)$$

- * Rq. Condition de normalisation vérifiée.
- * Moyenne⁵ : $\bar{n} = pN \Rightarrow \bar{x} = (2p - 1)N\delta x$ i.e. le marcheur dérive à **vitesse constante** $(2p - 1)\delta x/\delta t$.
- * Écart-type⁶ : $\Delta n = \sqrt{pqN} \Rightarrow \Delta x = 2\sqrt{pqt/\delta t} \delta x$ i.e. phénomène de **diffusion** qui couvre tout l’espace (1D) aux temps longs.
- * Rq. Lien avec somme de v.a. : $x = \sum_{j=1}^N$ sauts.

Pour la v.a. x_1 = position après un saut, on a :

$$\bar{x}_1 = p\delta x + q(-\delta x) = (2p - 1)\delta x \quad (1.13)$$

$$(\Delta x_1)^2 = p\delta x^2 + q(-\delta x)^2 - (2p - 1)^2\delta x^2 = (4p - 4p^2)\delta x^2 = 4pq\delta x^2 \quad (1.14)$$

5. Voir que :

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n p(n, N) = \sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = p \sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} p^{n-1} q^{N-n} \quad (1.10)$$

$$= p \frac{\partial}{\partial p} \left[\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \right] = p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N = pN(p + q)^{N-1} = pN. \quad (1.11)$$

6. Vérifier de même que :

$$\overline{n^2} - \bar{n}^2 = p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} (p + q)^N = N(N - 1)p^2. \quad (1.12)$$

On en déduit $(\Delta n)^2 = \overline{n^2} - \bar{n} + \bar{n} - \bar{n}^2 = N(N - 1)p^2 + Np - N^2p^2 = Np(1 - p) = pqN$.

soit $\Delta x_1 = 2\sqrt{pq}\delta x$. Pour $N \gg 1$, le TLC prévoit alors que x a une statistique gaussienne de moyenne $N\bar{x}_1$ et d'écart-type $\sqrt{N}\Delta x_1$ ce qui redonne les résultats précédents i.e. pour la loi binômiale, la moyenne et l'écart-type prévus aux grands N sont observés $\forall N$.

1.3 Description quantique d'un système macroscopique

1.3.1 Microétat et macroétat quantiques

* Rappels de mécanique quantique

- Soit H le Hamiltonien du système supposé indépendant du temps (justifié car à l'équilibre) et $|\ell\rangle$ une solution de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial |\ell\rangle}{\partial t} = H|\ell\rangle . \quad (1.15)$$

- Les solutions sont alors des états **stationnaires** :

$$|\ell\rangle = |\phi_\ell\rangle e^{-iE_\ell t/\hbar} \text{ avec } H|\phi_\ell\rangle = E_\ell|\phi_\ell\rangle . \quad (1.16)$$

- Les conditions aux limites imposent la **quantification** des niveaux d'énergie E_ℓ (qui sont en nombre dénombrable et sont repérés par un certain nombre de nombres quantiques).

* Def. Microétat quantique : en physique statistique, l'état pur $|\ell\rangle$ (et noté simplement ℓ dans la suite) est appelé microétat quantique. Pour un système macroscopique, $|\ell\rangle$ fait intervenir un nombre gigantesque ($\sim 10^{23}$) de nombres quantiques.

* Def. Macroétat quantique : mélange statistique d'états purs caractérisé par la donnée des $\{|\ell\rangle, P_\ell\}$ où P_ℓ est la probabilité que le système soit préparé dans le microétat quantique $|\ell\rangle$.

* Rq. 1. Comme expliqué en intro, pour décrire un système macroscopique avec un nombre restreint de variables, on ne *peut* pas et on ne *veut* pas connaître exactement (i.e. avec une précision microscopique) le Hamiltonien ni les niveaux d'énergie du système dans un microétat donné. On considère alors le macroétat quantique et on va réaliser des moyennes sur les microétats connaissant les probas P_ℓ . On parle de "système incomplètement préparé."

* Rq. 2. L'aspect probabiliste du macroétat constitue la base de la physique statistique et est à bien distinguer de l'incertitude quantique. Notre but sera donc de préciser la distribution P_ℓ dans diverses situations adaptées au système macroscopique considéré.

* Rq. 3. Le fait qu'on puisse toujours définir des probas P_ℓ n'est pas évident a priori. Dans ce cours consacré uniquement aux systèmes à l'équilibre, l'existence des P_ℓ sera considérée comme un "postulat zéro."

* Conséq. La mesure macroscopique correspond alors à une moyenne statistique sur les microétats. Dans le cas d'une observable A , on a :

$$\bar{A} = \sum_{\ell} P_{\ell} \langle \ell | A | \ell \rangle = \sum_{\ell} A_{\ell} P_{\ell} , \quad (1.17)$$

où $A_{\ell} = \langle \ell | A | \ell \rangle$ est la valeur quantique de A prise dans le microétat ℓ .

1.3.2 Exemple du système de N spins 1/2 indépendants

* Rappels sur le spin 1/2

- Moment magnétique $\vec{\mu} = g\mu_B\vec{S}$ (on ne prend pas en compte le moment cinétique orbital \vec{L}) où $g_{e^-} \simeq 2$ et $\mu_B = e\hbar/2m$ (magnéton de Bohr).
- Spin 1/2 : $S_z = \pm 1/2$.
- Hamiltonien d'interaction avec un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$: $H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_B S_z B$. Deux états d'énergie possibles notés $\varepsilon_{\pm} = \mp \mu B$ (où $\mu = \mu_B$ pour l'électron).

* Système de N spins 1/2 dans \vec{B} sans interaction entre spins

- Microétat ℓ caractérisé par une suite de \uparrow et de $\downarrow \Rightarrow 2^N$ microétats possibles.
- Énergie d'un microétat : $E_{\ell} = -\sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = -(2n_{\ell} - N)\mu B$ où $n_{\ell} \in [0, N]$ est le nombre de spins \uparrow dans le microétat ℓ .
- Dégénérescence du niveau d'énergie E_{ℓ} : $g(E_{\ell}) = \binom{N}{n_{\ell}}$.
- Macroétat $\{\ell, P_{\ell}\} \rightarrow \{E_{\ell} \text{ ou } n_{\ell}, P(E_{\ell}) = g(E_{\ell})P_{\ell} = P(n_{\ell})\}$: on introduit $p =$ proba qu'un spin soit \uparrow et $q = 1 - p =$ proba qu'un spin soit \downarrow , alors pour le microétat ℓ :

$$P(n_{\ell}) = \binom{N}{n_{\ell}} p^{n_{\ell}} q^{N-n_{\ell}} \quad (\text{loi binômiale}). \quad (1.18)$$

On en déduit comme précédemment $\bar{n} = pN$ et $\Delta n = \sqrt{pqN}$.

* Calculs sur la loi binômiale pour $N \gg 1$

- Valeur **la plus probable** : \tilde{n} tel que $P(\tilde{n}) = \max P(n) \Rightarrow$ comme la distribution est très piquée pour $N \gg 1$, on peut plutôt maximiser $\ln P(n) = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q$.

$$\boxed{\text{Formule de Stirling: } \begin{cases} n! \sim n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \\ \ln n! \sim n \ln n - n \end{cases}} \quad (1.19)$$

On en déduit $d \ln P(n)/dn \simeq -\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln q = 0$ pour $\tilde{n} = pN = \bar{n}$.

- **Développement limité** de $\ln P(n)$ au voisinage de \tilde{n}

$$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) + \frac{(n - \tilde{n})^2}{2} \left. \frac{d^2 \ln P}{dn^2} \right|_{\tilde{n}} + \frac{(n - \tilde{n})^3}{6} \left. \frac{d^3 \ln P}{dn^3} \right|_{\tilde{n}} + \dots \quad (1.20)$$

On trouve :

$$\left. \frac{d^2 \ln P}{dn^2} \right|_{\tilde{n}} \simeq -\frac{1}{\tilde{n}} - \frac{1}{N - \tilde{n}} = -\frac{1}{pqN} = -\frac{1}{(\Delta n)^2}, \quad (1.21)$$

ce qui conduit à (TLC) :

$$P(n) \simeq P(\tilde{n}) e^{-\frac{(n-\tilde{n})^2}{2(\Delta n)^2}} = \text{Gaussienne d'écart-type } \Delta n \sim \sqrt{N}, \quad (1.22)$$

- Rq. 1. Cela suppose de pouvoir négliger le terme d'ordre 3 non seulement dans le DL mais aussi dans le passage à l'exponentielle i.e. il faut que ce terme soit négligeable devant 1. Avec $d^3 \ln P / dn^3 \simeq 1/n^2 - 1/(N-n)^2 \sim 1/N^2$, on vérifie :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(n-\tilde{n})^2}{2} \frac{d^2 \ln P}{dn^2} \Big|_{\tilde{n}} \sim (\Delta n)^2 \frac{1}{N} = \mathcal{O}(1), \\ \frac{(n-\tilde{n})^3}{6} \frac{d^3 \ln P}{dn^3} \Big|_{\tilde{n}} \sim (\Delta n)^3 \frac{1}{N^2} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \ll 1. \end{array} \right. \quad (1.23)$$

- Rq. 2. Condition de normalisation $\Rightarrow P(\tilde{n}) = 1/\sqrt{2\pi(\Delta n)^2}$.
- Rq. 3. En valeur relative, on retrouve $\Delta n/\tilde{n} \sim 1/\sqrt{N} \ll 1$.

1.3.3 Densité de microétats et approximation continue

- * Hyp. Séparation des échelles d'énergie : pour un système macroscopique, les niveaux d'énergie E_ℓ sont très resserrés et forment un **quasi-continuum**. À de rares exceptions près,⁷ on pourra donc considérer le spectre d'énergie comme continu. Plus précisément, on supposera qu'on peut définir un incrément d'énergie δE contenant un très grand nombre d'états microscopiques mais petit à l'échelle macroscopique i.e.

$$\delta\varepsilon_\lambda = |E_{\ell+1} - E_\ell| \ll \delta E \ll \Delta E, \quad (1.24)$$

où $\delta\varepsilon_\lambda$ représente l'ordre de grandeur de l'intervalle entre deux niveaux d'énergie consécutifs et ΔE l'ordre de grandeur des variations de l'énergie macroscopique.

- * Def. Densité de microétats en énergie $\rho(E)$:

$$\delta n(E) = \text{nombre de microétats d'énergie} \in [E, E + \delta E] = \rho(E)\delta E. \quad (1.25)$$

- * Conséq. Si $A_\ell P_\ell$ ne dépend que de E_ℓ (i.e. si on peut écrire $A_\ell P_\ell = f(E_\ell)$) et varie "peu" sur l'incrément δE alors d'après l'éq. (1.17) :

$$\bar{A} = \sum_{\ell} f(E_\ell) = \sum_{E_\ell} g(E_\ell) f(E_\ell) = \sum_{\text{incrément } \delta E} \delta n(E) f(E) \simeq \int_{E_0}^{\infty} f(E) \rho(E) dE, \quad (1.26)$$

où $g(E_\ell)$ représente la dégénérescence du niveau E_ℓ et E_0 l'énergie du niveau fondamental.

- * Général. Cette transformation d'une somme discrète sur les microétats ℓ en intégrale sur l'énergie E peut être utilisée avec n'importe quelle fonction $f(E)$ "lentement variable" :

$$\boxed{\sum_{\ell} f(E_\ell) \longrightarrow \int_{E_0}^{\infty} f(E) \rho(E) dE.} \quad (1.27)$$

Ce passage au continu constitue l'**approximation continue**.

- * Def. $\Phi(E)$, le nombre de microétats d'énergie $\leq E$ est tel que $\rho(E) = d\Phi/dE$.

7. Par exemple, on verra que l'approximation continue ne peut être utilisée dans le cas de la condensation de Bose-Einstein.

1.3.4 Exemple du système de N particules libres (\rightarrow *tutorat 3*)

* Rappels sur la particule libre (i.e. potentiel $U = 0$) non relativiste dans une boîte de volume $V = L_x L_y L_z$

· États stationnaires :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi = \varepsilon \phi \Rightarrow \begin{cases} \phi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \\ \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \end{cases} \quad (1.28)$$

- Conditions aux limites périodiques \Rightarrow 3 nombres quantiques : $k_i = 2\pi n_i / L_i$ avec $n_i \in \mathbb{Z}$ et $i \in \{x, y, z\}$ et énergie associée $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$.
- Rq. Deux façons de changer ε : changer V (= travail mécanique) ou changer l'occupation des niveaux n (= chaleur).

* Densité d'état à une particule libre

- O.G. pour un e^- d'énergie $\varepsilon_n \sim 1$ eV dans une boîte **macroscopique** de taille $L \sim 1$ mm : $\varepsilon_n \sim \hbar^2 n^2 / (2mL^2) \Rightarrow n \sim 10^6$ et $|\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n| \sim \varepsilon_n / n$ donc on peut définir $\delta\varepsilon$ tel que $|\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n| \ll \delta\varepsilon \ll \varepsilon_n \Rightarrow$ **approximation continue** justifiée (même pour $N = 1$).

- Calcul de $\rho(\varepsilon)$: dans l'espace des k , un microétat occupe un volume élémentaire $\delta k_x \delta k_y \delta k_z = (2\pi)^3 / V$ d'où

$$\phi(\varepsilon) = \frac{\text{vol. d'une sphère de rayon } k(\varepsilon) = \sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2}}{\text{vol. d'une maille élémentaire}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.29)$$

d'où, avec $\rho(\varepsilon) = d\phi/d\varepsilon$,

$$\boxed{\rho(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}.} \quad (1.30)$$

* Densité d'état à N particules libres et indépendantes

- Microétat caractérisé par $3N$ nombres quantiques et énergie $E = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N k_j^2$.

- En posant $\vec{K} = \{\vec{k}_j\}$, vecteur d'onde dans un espace à $3N$ dimensions, on trouve :

$$\phi(E) = \frac{V^N}{(2\pi)^{3N}} C_{3N} K^{3N} \quad (1.31)$$

où C_{3N} est sans dimension et ne dépend que de N (volume de la boule unité en dimension $3N$). On en déduit :

$$\boxed{\rho(E) = A_N V^N \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3N/2} E^{3N/2-1}.} \quad (1.32)$$

où A_N est sans dimension et ne dépend que de N .

- Rq. 1. Croissance explosive de $\rho(E)$ avec E lorsque $N \sim 10^{23}$.
- Rq. 2. Éventuellement, on multiplie par la **dégénérescence de spin** $(2s+1)^N$ et par le facteur d'**indiscernabilité** $1/N!$.

1.4 Description classique d'un système macroscopique

1.4.1 Microétat classique et espace des phases

- * Particules régies par la mécanique newtonienne \Rightarrow coordonnées de position et de vitesse = variables **continues**.
- * Def. Microétat classique = donnée des $\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}$ pour $j = 1 \dots N$.
- * Def. Microétat classique \in **espace des phases** \mathcal{E} de dimension $6N$.

1.4.2 Macroétat classique et densité de probabilité dans l'espace des phases

- * Approche probabiliste: les $\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}$ sont traitées comme des v.a.
- * Macroétat classique: caractérisé par la densité de probabilité dans l'espace des phases $\omega(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) d\vec{r}_j d\vec{p}_j = \text{proba que le système soit dans le microétat } \{\vec{r}_j, \vec{p}_j\} \text{ à } d\vec{r}_j d\vec{p}_j \text{ près.}$
- * Moyenne d'une grandeur physique $A(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})$:

$$\bar{A} = \int_{\mathcal{E}} A(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) \omega(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) d\vec{r}_j d\vec{p}_j. \quad (1.33)$$

- * Rq. 1. On ne mentionne pas la dépendance en temps des différentes grandeurs introduites ici car on considérera dans la suite uniquement des systèmes à l'équilibre.
- * Rq. 2. On ne construira pas en détails la mécanique statistique classique dans ce cours. On se basera plutôt sur la mécanique quantique et on admettra les versions classiques de certains résultats.

1.4.3 Validité de la description classique

- * On doit retrouver la limite classique dans la limite où $\hbar \ll$ grandeurs caractéristiques de la dimension d'une action i.e. [Énergie \times Temps] ou [Longueur \times QDM] avec $\hbar \sim 10^{-34}$ J.s.
- * Pour N particules libres dans une boîte, on a QDM $\sim m\bar{v} \sim \sqrt{3mkT}$ avec $kT \sim 4 \cdot 10^{-21}$ J à T_{amb} . Il faut donc que la distance typique $l = (V/N)^{1/3}$ entre deux particules vérifie :

$$l = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{\hbar}{\sqrt{3mkT}} = \bar{\lambda}. \quad (1.34)$$

$\bar{\lambda}$ est appelée **longueur d'onde de de Broglie thermique** (réduite)

\Rightarrow description valable à **haute température** et/ou à **faible densité**.

- * O.G. 1. Gaz parfait (H_2) à T et p ambiantes $\Rightarrow l = (kT/p)^{1/3} \sim (4 \cdot 10^{-26})^{1/3} \sim 34$ Å et $\bar{\lambda}_{H_2} \sim 0.2$ Å (avec $m_{H_2} = 3.3 \cdot 10^{-27}$ kg $\simeq 2 \times 1800 m_{e^-}$) \Rightarrow limite classique valable.
- * O.G. 2. Gaz d' e^- dans un métal: $l \sim 2$ Å et $\bar{\lambda}_{e^-} \simeq \sqrt{3600} \bar{\lambda}_{H_2} \sim 12$ Å \Rightarrow gaz quantique dégénéré (prendre en compte le principe d'exclusion de Pauli).

1.4.4 Représentation semi-classique

- * Ex. Une particule libre dans une boîte : avec $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, on montre facilement à partir de l'éq. (1.30) que :⁸

$$\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{h^3} d\vec{p}. \quad (1.35)$$

Comme $V = \int d\vec{r}$, on en déduit la moyenne d'une observable A quelconque :

$$\bar{A} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f(\varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{\varepsilon} f(\varepsilon(\vec{p})) \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3}. \quad (1.36)$$

On peut donc représenter une particule libre dans une boîte dans l'approximation continue par une **densité de microétats uniforme** dans l'espace des phases : $\rho(\vec{r},\vec{p}) = 1/h^3$. C'est la représentation **semi-classique**. On montre qu'à la limite $\hbar \rightarrow 0$, elle est équivalente à la représentation classique.

- * Rq. Lien avec la **relation d'incertitude d'Heisenberg** : un volume $\Delta\vec{r}\Delta\vec{p} = h^3$ de l'espace des phases ne peut contenir qu'un seul microétat.
- * Général. Représentation semi-classique pour N particules libres :

$$\rho(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) = \begin{cases} \frac{1}{h^{3N}} & \text{si particules } \mathbf{discernables} \\ \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} & \text{si particules } \mathbf{indiscernables} \end{cases} \quad (1.37)$$

8. En effet, avec $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, on a $\rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\hbar k}{\sqrt{2m}} \frac{2\hbar^2 k dk}{2m} = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$. Le résultat s'obtient en remarquant que $d\vec{p} = 4\pi p^2 dp = 4\pi\hbar^3 k^2 dk = \frac{h^3}{2\pi^2} k^2 dk$.

Chapitre 2

Le système isolé à l'équilibre

Sommaire

2.1	Qu'est-ce que l'équilibre?	20
2.1.1	Approche intuitive	20
2.1.2	Notion d'ensemble statistique	20
2.1.3	Définition de l'état d'équilibre macroscopique	21
2.1.4	Principe d'ergodicité (\rightarrow <i>tutorat 5</i>)	21
2.2	L'entropie statistique	21
2.2.1	Définition	21
2.2.2	Propriétés de l'entropie statistique	22
2.3	Le système isolé et l'ensemble microcanonique	22
2.3.1	Définitions préliminaires	22
2.3.2	Postulat fondamental de la physique statistique	23
2.3.3	Entropie microcanonique (\rightarrow <i>tutorats 4-5</i>)	23
2.3.4	Grandeurs thermodynamiques microcanoniques	24
2.3.5	Exemple du système de N spins $1/2$ indépendants	24
2.3.6	Fluctuations d'une variable interne	25
2.3.7	Évolution spontanée après relâchement d'une contrainte	26
2.4	Sous-parties d'un système isolé (\rightarrow <i>tutorat 4</i>)	26
2.4.1	Équilibre thermique entre deux sous-systèmes	26
2.4.2	Équilibre mécanique (et thermique)	28
2.4.3	Équilibre chimique (et thermique)	28

2.1 Qu'est-ce que l'équilibre ?

2.1.1 Approche intuitive

* Détente de Joule : N molécules de gaz initialement confinées dans un des deux compartiments identiques d'une enceinte adiabatique de volume V , on retire la paroi à $t = 0$ et on mesure le nombre de particules $n(t)$ dans le compartiment initialement vide : $n(t)$ augmente de 0 à $N/2$ avec un **temps de relaxation** τ_M et $n(t)$ **fluctue** autour de $N/2$ avec un temps microscopique caractéristique τ_m .

⇒ exemple d'évolution **irréversible** : le système n'a aucune chance de retourner spontanément à son état initial, il atteint un état d'équilibre caractérisé par l'équipartition $N/2$ "en moyenne" dans chaque compartiment.

⇒ intuitivement, en retirant la séparation, on a offert au système un plus grand nombre de microétats accessibles et à l'équilibre, le système tend à occuper tous ces microétats.

* Def. Moyenne temporelle d'une grandeur $A(t)$ sur un temps d'intégration τ à partir de l'instant t_0 .

$$\langle A \rangle (t_0, \tau) = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} A(t) dt \quad \text{avec} \quad \tau_m \ll \tau \ll \tau_M. \quad (2.1)$$

⇒ à l'équilibre, on s'attend à ce que cette moyenne ne dépende plus de t_0 ni de τ (tant que $\tau \gg \tau_m$).

2.1.2 Notion d'ensemble statistique

* Dans l'exemple précédent, si on répète deux fois la "même" détente de Joule, la mesure de $n(t)$ au même instant *ne* donnera *jamais* les deux mêmes résultats à cause des raisons déjà évoquées qui sont à la base de notre approche probabiliste (fluctuations thermiques, sensibilité aux conditions initiales, incertitude sur le Hamiltonien microscopique car le système ne peut jamais être parfaitement isolé des influences extérieures).

* Def. Ensemble statistique : on considère une collection de \mathcal{N} répliques d'un même système préparé dans les mêmes conditions initiales. La limite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ constitue un ensemble statistique.

⇒ on peut alors définir formellement la **probabilité** qu'un système de l'ensemble soit dans un état microscopique ℓ à l'instant t par :

$$P_\ell(t) = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}_\ell(t)}{\mathcal{N}}, \quad (2.2)$$

où $\mathcal{N}_\ell(t)$ est le nombre de systèmes dans l'état ℓ à l'instant t parmi les \mathcal{N} systèmes de l'ensemble.

* Def. Moyenne d'ensemble (ou **moyenne statistique**) d'une grandeur A à l'instant t :

$$\bar{A}(t) = \sum_{\ell} P_\ell(t) A_\ell. \quad (2.3)$$

2.1.3 Définition de l'état d'équilibre macroscopique

- * Def. Un système est **à l'équilibre** si la probabilité P_ℓ définie ci-dessus reste constante au cours du temps pour tout microétat ℓ .
- * Conséq. Un système à l'équilibre est **stationnaire** i.e. les grandeurs macroscopiques y sont indépendantes du temps.
- * Rq. 1. Un système de l'ensemble voit son microétat fluctuer en permanence mais au sein de l'ensemble, à chaque instant, il y a autant de systèmes qui quittent le microétat ℓ que de systèmes qui y arrivent. En termes de probabilités de transition entre microétats, cela s'écrit $P_{\ell \rightarrow \ell'} = P_{\ell' \rightarrow \ell}$.
- * Rq. 2. Notre définition de l'équilibre suppose le système **homogène** i.e. pas de variations spatiales locales des propriétés du système i.e. **pas de flux**. Dans tout le cours, on supposera le système homogène. De façon générale, il faut garder à l'esprit qu'un système stationnaire n'est pas nécessairement à l'équilibre (ex. conduction thermique où flux de chaleur non nuls).

2.1.4 Principe d'ergodicité (\rightarrow *tutorat 5*)

- * On postule que **dans un système à l'équilibre, les moyennes d'ensemble et les moyennes temporelles coïncident** i.e.

$$\bar{A} = \sum_{\ell} P_{\ell} A_{\ell} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt = \langle A \rangle . \quad (2.4)$$

- * Ce principe ergodique est d'une grande importance pratique : même si la théorie est construite sur la notion d'ensemble, les expériences mesurent des moyennes temporelles.
- * La justification théorique de ce principe reste un problème ouvert. Il existe d'ailleurs des systèmes qui n'atteignent jamais l'équilibre sur des temps compatibles avec les expériences et qu'on peut qualifier de "non ergodiques" (cf. cours plus avancés en physique statistique).

2.2 L'entropie statistique

2.2.1 Définition

- * Def. Soit un ensemble de M événements possibles m de probabilité respective P_m , on définit l'**entropie statistique** de cet ensemble d'événements par :

$$S = -k \sum_{m=1}^M P_m \ln P_m , \quad (2.5)$$

où le choix de la constante de Boltzmann $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ comme constante de proportionnalité nous permettra d'assurer l'identification à l'entropie thermodynamique.

- * Rq. On prend comme convention que $0 \ln 0 = 0$.

2.2.2 Propriétés de l'entropie statistique

- * S est positive
- * S est **minimale** pour une certitude i.e. lorsque $\exists m_0, P_{m_0} = 1$. Dans ce cas, $S = 0$.
- * S est **maximale** pour des événements équiprobables i.e. lorsque $\forall m, P_m = 1/M$. Dans ce cas, $S = k \ln M$ (croissante avec M).
- * S est **additive** i.e. pour deux ensembles d'événements indépendants $\{m\}$ et $\{m'\}$, on a $S(\{m, m'\}) = S(\{m\}) + S(\{m'\})$.
- * Rq. 1. Notion d'information : plus on a d'informations sur les événements, plus l'entropie statistique est faible.
- * Rq. 2. Démonstration de S maximale $\Leftrightarrow P_m = 1/M$ par la méthode des **multiplicateurs de Lagrange** :

- On cherche à maximiser $S(P_1, \dots, P_M)$ avec la contrainte de normalisation $\sum_{m=1}^M P_m = 1 \Rightarrow M$ variables liées par une contrainte $\Rightarrow M - 1$ variables.
- On maximise alors plutôt la fonction de M variables supposées indépendantes :

$$F(P_1, \dots, P_M) = S(P_1, \dots, P_M) - \lambda \left(\sum_{m=1}^M P_m - 1 \right) \quad (2.6)$$

où λ est appelé le multiplicateur de Lagrange.

- La condition $\partial F / \partial P_m = 0$ et la définition de S entraînent alors $-k(\ln P_m + 1) - \lambda = 0 \Rightarrow P_m = \exp(-1 - \lambda/k)$ pour tout m .
- On exprime enfin λ grâce à la contrainte et dans ce cas, on en déduit $P_m = 1/M$ pour tout m .
- Cet extrémum est un maximum car $\partial^2 F / \partial P_m^2 = -k/P_m < 0$ (et dérivées croisées nulles).
- Rq. Méthode importante qui se généralise à M variables liées par K contraintes.

2.3 Le système isolé et l'ensemble microcanonique

2.3.1 Définitions préliminaires

- * Def. **Paramètre extérieur** : paramètre fixé par une contrainte extérieure imposée au système \Rightarrow statistiquement **certain** (même si toujours entaché d'une incertitude expérimentale).
- * Def. **Variable interne** : variable libre de fluctuer au gré de l'agitation thermique \Rightarrow caractérisée par une **distribution statistique**.
 - Rq. Selon les conditions imposées au système, une même grandeur peut être un paramètre extérieur ou une variable interne. Par exemple, l'énergie E du système est un paramètre extérieur si on interdit au système d'échanger de l'énergie avec l'extérieur mais E devient une variable interne et peut fluctuer si on autorise les échanges de chaleur.
- * Def. **Système isolé** : système dont l'énergie E , le nombre de particules N et le volume V (et éventuellement d'autres variables comme le champ magnétique \mathbf{B} ...) sont des paramètres

extérieurs fixés à des incertitudes expérimentales près notées δE , δN et δV (qui contiennent un “grand” nombre de microétats).

- Rq. 1. Bien distinguer cette incertitude sur les paramètres extérieurs des écarts-type des variables internes liés à l'existence de fluctuations.
- Rq. 2. On montrera de toute façon qu'on peut s'affranchir de ces incertitudes pour les grands systèmes. Dans la suite, on “oublie” donc les incertitudes δN et δV . On ne gardera que δE au départ et on montrera que son influence peut effectivement être négligée.
- Rq. 3. A priori il faut distinguer ce δE de celui introduit pour l'approximation continue.
- * Def. Microétat accessible : microétat compatible avec les contraintes extérieures.
 - Pour un système isolé, les microétats accessibles sont les microétats ℓ d'énergie $E \leq E_\ell \leq E + \delta E$ (et de nombre de particules $N_\ell = N$ et de volume $V_\ell = V$).

2.3.2 Postulat fondamental de la physique statistique

Pour un système **isolé à l'équilibre**, tous les microétats accessibles sont **équiprobables**

En d'autres termes, si $\Omega(E, V, N, \delta E)$ est le nombre de microétats accessibles, alors :

$$P_\ell = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N, \delta E)} & \text{si } E \leq E_\ell \leq E + \delta E, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2.7)$$

Cette distribution est appelée la **distribution microcanonique**. L'ensemble statistique correspondant est l'**ensemble microcanonique**.

- * Rq. 1. Normalisation des P_ℓ automatiquement vérifiée.
- * Rq. 2. La seule information sur le microétat est s'il est accessible ou non. En l'absence de plus d'informations, l'équiprobabilité semble le postulat le plus raisonnable.
- * Rq. 3. Principe ergodique \Rightarrow l'équiprobabilité s'applique aussi aux microétats d'un seul système au cours du temps.

2.3.3 Entropie microcanonique (\rightarrow tutorats 4-5)

- * Équiprobabilité $\Rightarrow S^m(E, V, N, \delta E) = -k \sum_\ell P_\ell \ln P_\ell = k \ln \Omega(E, V, N, \delta E)$.

Le problème microcanonique est donc un problème de **dénombrement** des états accessibles.

- * Rq. 1. À l'équilibre, l'entropie d'un système isolé est **maximale** compte tenu des contraintes extérieures \Rightarrow lien avec le **second principe** de la thermodynamique.
- * Rq. 2. À l'**approximation continue**, $\Omega(E, V, N, \delta E) = \rho(E, V, N) \delta E$
 $\Rightarrow S^m = k \ln \rho(E, V, N) + k \ln \delta E$
 or $\rho(E, V, N) \sim E^{\alpha N}$ (avec $\alpha = 3/2$ pour les particules libres) et, au pire,¹ $\delta E \sim E$ (en tout cas, pas une loi de puissance $\sim N$).

1. Inversement, on ne peut pas avoir $\delta E \rightarrow 0$ puisque δE doit contenir beaucoup de microétats et est bornée inférieurement par $\delta \varepsilon_\lambda \sim 10^{-19}$ J.

Pour $N \gg 1$, on pourra donc toujours négliger le terme en $k \ln \delta E$ et oublier la dépendance en δE de Ω et des grandeurs macroscopiques :

$$\boxed{S^m(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \simeq k \ln \rho(E, V, N) \simeq k \ln \Phi(E, V, N) \simeq k \alpha N \ln E + \dots,} \quad (2.8)$$

où α est d'ordre 1. L'avant-dernière égalité résulte de $\Phi(E, V, N) = \int \rho(E', V, N) dE'$.

- * Rq. 3. En termes d'énergie, dans le cas discret et lorsqu'on oublie δE , on a évidemment $P(E_\ell) = g(E_\ell)P_\ell = 1$ puisque l'énergie est fixée à $E_\ell = E$ et qu'alors $\Omega(E) = g(E_\ell)$.
- * Rq. 4. L'écriture ci-dessus pose le problème de prendre le logarithme d'une quantité dimensionnée. En fait, pour $N \gg 1$, S^m ne dépend pas du choix de l'unité. Par exemple, si on passe des J aux eV pour E , on a $\rho_{eV}(E) \simeq \rho_J(E) \times 10^{-19}$ et $k \ln \rho_{eV} \simeq k(\ln \rho_J - 19 \ln 10)$ où le dernier terme est toujours négligeable.
- * Prop. Additivité : Si A et B sont deux sous-systèmes isolés (*donc* indépendants), alors $S^m(A \cup B) = S^m(A) + S^m(B)$.

2.3.4 Grandeurs thermodynamiques microcanoniques

- * Une fois S^m (grandeur extensive) connue en fonction de E, V, N (grandeurs extensives), on définit :

- T^m **température microcanonique** par : $\frac{1}{T^m} = \left(\frac{\partial S^m}{\partial E} \right)_{V, N}$.
- p^m **pression microcanonique** par : $\frac{p^m}{T^m} = \left(\frac{\partial S^m}{\partial V} \right)_{E, N}$.
- μ^m **potentiel chimique microcanonique** par : $\frac{\mu^m}{T^m} = - \left(\frac{\partial S^m}{\partial N} \right)_{E, V}$.

- * On en déduit :

$$\boxed{dS^m = \frac{dE}{T^m} + \frac{p^m dV}{T^m} - \frac{\mu^m dN}{T^m}.} \quad (2.9)$$

- * En général, Ω (donc S^m) augmente avec E et V donc T^m et p^m sont positives.
- * Prop. On montre que si le Hamiltonien du système dépend d'un paramètre extérieur a , alors (admis) :

$$\left(\frac{\partial S^m}{\partial a} \right)_E = - \frac{1}{T^m} \frac{\overline{\partial H}}{\partial a}. \quad (2.10)$$

La pression p^m et le potentiel chimique μ^m s'interprètent donc dans le sens habituel ($a = V$ ou $a = N$) mais revêtent un caractère statistique. Ces grandeurs n'ont donc de sens que pour des systèmes macroscopiques. Dans la suite du chapitre, on omet les m .

2.3.5 Exemple du système de N spins 1/2 indépendants

- * Entropie : on a vu $\Omega(E, N, B) = \binom{N}{n}$ avec $E = \mu B(N - 2n) \Rightarrow S/k = \ln N! - \ln n! - \ln(N - n)!$
- * Température : $1/T = (\partial S / \partial n)(\partial n / \partial E) = k(-\ln n + \ln(N - n)) / (-2\mu B)$ (avec Stirling) soit :

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu B} \ln \frac{n}{N - n}. \quad (2.11)$$

Conséq. $n_\uparrow = n = N e^{\mu B/kT} / 2 \cosh(\mu B/kT)$ et $n_\downarrow = N - n = N e^{-\mu B/kT} / 2 \cosh(\mu B/kT)$

Rq. Températures négatives (car E bornée).

- * Aimantation microcanonique = moment magnétique total par unité de volume : $M^m = \mu(n_\uparrow - n_\downarrow)/V = \mu(2n - N)/V$:

$$M^m = \frac{N}{V} \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right). \quad (2.12)$$

⇒ allure du graphe : saturation en champ fort + limite en champ faible i.e. pour $\mu B/kT \ll 1$: $M \simeq N\mu^2 B/VkT$ d'où la susceptibilité magnétique en champ faible :

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{kT} \quad (\text{loi de Curie}). \quad (2.13)$$

⇒ modèle de **crystal paramagnétique**.

- * O.G. $\mu \sim e\hbar/2m_e \simeq 9 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$ d'où $\mu B/kT \sim 1 \Rightarrow B \sim 400 \text{ T}$ à température ambiante
⇒ régime de champ faible en général.

2.3.6 Fluctuations d'une variable interne

- * Soit une variable interne y supposée continue, on introduit $\omega(E, V, N, y)\delta y$ le nombre de microétats accessibles ℓ tels que $y_\ell \in [y, y + \delta y]$. Le système étant isolé, la probabilité d'observer y à δy près vaut $P(y)\delta y = \omega(E, V, N, y)\delta y/\Omega(E, V, N)$ soit :²

$$P(y) = \frac{\omega(E, V, N, y)}{\Omega(E, V, N)}. \quad (2.14)$$

- * Def. Entropie microcanonique partielle par rapport à y : $s(E, V, N, y) = k \ln \omega(E, V, N, y)$ notée plus simplement $s(y)$ dans la suite.³ On a alors $P(y) = \exp(s(y)/k)/\Omega$.
- * Valeur la plus probable \tilde{y} : c'est celle qui rend maximale l'entropie partielle $s(E, V, N, y)$ (évident par définition de s).
- * Écart-type Δy

- On développe l'entropie partielle au voisinage de \tilde{y} ,

$$s(y) = s(\tilde{y}) + \frac{(y - \tilde{y})^2}{2} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial y^2} \right)_{E, V, N}(\tilde{y}) + \dots \quad (2.15)$$

- En passant à l'exponentielle pour $N \gg 1$, on en déduit :

$$P(y) \simeq P(\tilde{y}) e^{-\frac{(y - \tilde{y})^2}{2(\Delta y)^2}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{(\Delta y)^2} = -\frac{1}{k} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial y^2} \right)_{E, V, N}(\tilde{y}) > 0 \quad \text{car } s \text{ maximale.} \quad (2.16)$$

- On montre aussi que :

$$\frac{\Delta y}{\tilde{y}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.17)$$

2. On adapte les notations du début du cours en notant ici $P(y)$ la densité de probabilité notée $p_Y(y)$ précédemment.

3. On oublie le terme $k \ln \delta y$ pour les raisons déjà évoquées au paragraphe 2.3.3.

La gaussienne $P(y)$ est donc d'autant plus piquée autour de \tilde{y} que N est grand. Pour $N \gg 1$, on pourra donc **confondre la valeur la plus probable \tilde{y} et la moyenne \bar{y}** et étendre le domaine de définition de y à $[-\infty, +\infty]$ en négligeant les contributions des valeurs éloignées de \tilde{y} .

- Exercice : justifier le passage au logarithme et montrer ce qui précède pour une variable interne telle que $y \sim N^\alpha$. Les cas particuliers $\alpha = 1$ et $\alpha = 0$ correspondent respectivement à une variable **extensive** et à une variable **intensive**. On a déjà démontré le cas extensif au paragraphe 1.3.2. On montrera en particulier que $\Delta y \sim N^{\alpha-1/2}$ et que $\partial^k S / \partial y^k \sim N^{1-k\alpha}$.

2.3.7 Évolution spontanée après relâchement d'une contrainte

- * Lorsqu'on relâche une contrainte en gardant le système isolé, le nombre d'états accessibles augmente (par définition d'une "contrainte") d'où $S_{\text{final}} > S_{\text{initial}}$ i.e. l'évolution spontanée d'un système isolé après relâchement d'une contrainte s'accompagne d'une **augmentation de l'entropie**.
- * Le nouvel état d'équilibre correspond au **maximum** de l'entropie avec les contraintes restantes.
- * On retrouve ici le **second principe** de la thermodynamique.

2.4 Sous-parties d'un système isolé (\rightarrow *tutorat 4*)

2.4.1 Équilibre thermique entre deux sous-systèmes

- * Def. Contact thermique entre deux systèmes A et B s'ils peuvent échanger librement de la **chaleur** i.e. de l'énergie qui n'est pas du travail mécanique de forces macroscopiques ni de l'énergie chimique. Les parois qui séparent deux systèmes en contact thermique sont dites **diathermiques**.
- * Hypothèse de faible couplage : on considère A et B deux sous-systèmes (d'un système isolé) en contact thermique.
 - De façon générale, le Hamiltonien du système total $A \cup B$ peut s'écrire :

$$H = H_A + H_B + H_{\text{int}}, \quad (2.18)$$

où le terme de couplage H_{int} résulte des **interactions** (i) entre particules de A et B (éventuellement électrostatique, gravitation) et (ii) avec les parois (van der Waals).

- Dans l'hypothèse de **faible couplage**, on néglige H_{int} devant H_A et H_B . Cela revient à supposer la portée e des forces d'interaction (entre particules et avec les parois) petite⁴ devant la taille caractéristique du système de sorte que $H_{\text{int}} \sim eL^2 \ll H_A \sim H_B \sim L^3$ pour $L \rightarrow \infty$.

4. En général, cela ne pose pas de problème. Par exemple, les interactions électrostatiques sont **écranées** pour un système de porteurs de charges microscopiques. En revanche, l'approximation n'est pas valable pour des potentiels d'interaction à **longue portée** (e.g. pour un système de corps macroscopiques chargés ou soumis à la force de gravitation).

- Conséq. Les valeurs propres de H s'écrivent $\boxed{E = E_A + E_B}$.
 \Rightarrow Tout se passe comme si les sous-systèmes A et B étaient **isolés** et **indépendants** mais avec la contrainte d'énergie totale fixée $E = E_A + E_B$. Cette contrainte est la seule manifestation du couplage par contact thermique.

- * Équilibre thermique : pour le système total $A \cup B$ supposé isolé, E_A est une variable interne
 $\Rightarrow P(E_A) = \omega(E, V, N, E_A) / \Omega(E, V, N)$ avec $\omega(E, V, N, E_A) \delta E_A = \Omega_A(E_A, V_A, N_A) \Omega_B(E - E_A, V_B, N_B) \Rightarrow$ à l'équilibre \widetilde{E}_A rend l'entropie partielle $s(E_A) = S_A(E_A) + S_B(E - E_A)$ maximale d'où, en négligeant le terme $k \ln \delta E_A$ lorsqu'on passe au logarithme :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial E_A} \right)_{E, V_A, N_A, V_B, N_B} (\widetilde{E}_A) = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, N_A} (\widetilde{E}_A) - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, N_B} (E - \widetilde{E}_A) = 0 \quad (2.19)$$

$\Rightarrow \boxed{T_A = T_B}$ à l'équilibre thermique.

- * Stabilité de l'équilibre : $s(E_A)$ maximale \Rightarrow :

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial E_A^2} \right)_{E, V_A, N_A, V_B, N_B} (\widetilde{E}_A) = \left(\frac{\partial^2 S_A}{\partial E_A^2} \right)_{V_A, N_A} (\widetilde{E}_A) + \left(\frac{\partial^2 S_B}{\partial E_B^2} \right)_{V_B, N_B} (E - \widetilde{E}_A) < 0. \quad (2.20)$$

Or $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial E} \right)_{V, N} = -\frac{1}{C_V T^2}$

avec $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} (\widetilde{E})$ la **capacité calorifique** à volume constant. On en déduit la condition de stabilité (en utilisant $T_A = T_B$) :

$$\frac{1}{C_{VA}} + \frac{1}{C_{VB}} > 0. \quad (2.21)$$

- * Écart-type de E_A : on a vu que :

$$\left(\frac{\partial^2 s}{\partial E_A^2} \right)_{E, V_A, N_A, V_B, N_B} (\widetilde{E}_A) = -\frac{1}{C_{VA} T_A^2} - \frac{1}{C_{VB} T_B^2} = -\frac{1}{T^2} \frac{C_{VA} + C_{VB}}{C_{VA} C_{VB}}. \quad (2.22)$$

D'après le paragraphe 2.3.6, on en déduit :

$$(\Delta E_A)^2 = -\frac{k}{\left(\frac{\partial^2 s}{\partial E_A^2} \right) (\widetilde{E}_A)} = k T^2 \frac{C_{VA} C_{VB}}{C_{VA} + C_{VB}} \quad (2.23)$$

- * Cas du thermostat : B est un thermostat (ou **réservoir de chaleur**) si $N_B \gg N_A$. Comme $C_V \sim N$, on a donc $C_{VB} \gg C_{VA}$.

- Conséq. 1. La condition de stabilité devient $\boxed{C_{VA} > 0}$. Il n'existe donc pas de système en équilibre tel que $C_V < 0$.
- Conséq. 2. L'écart-type de E_A se simplifie en $\boxed{(\Delta E_A)^2 = k T^2 C_{VA}}$. La capacité calorifique renseigne donc sur les fluctuations de \widetilde{E}_A .

- * Sens des échanges de chaleur : graphe avec $T_A(E_A)$ croissante et $T_B(E - E_A)$ décroissante avec E_A et $T_A(E_A) = T_B(E - E_A)$ à l'équilibre.

- La chaleur s'écoule du corps le plus froid vers le corps le plus chaud

⇒ lien avec le **second principe** de la thermodynamique.

- Si on suppose les capacités indépendantes de T (approximation linéaire pour $E(T)$) alors $E = E_A + E_B = \text{cste} \Rightarrow C_{VA}(T_f - T_{Ai}) + C_{VB}(T_f - T_{Bi}) = 0$ d'où :

$$T_f = \frac{C_{VA}T_{Ai} + C_{VB}T_{Bi}}{C_{VA} + C_{VB}}. \quad (2.24)$$

- Pour un thermostat : $T_f = T_{Bi} \Rightarrow$ le **thermostat impose sa température**. Cette température est indépendante de l'énergie E_A du petit système.

2.4.2 Équilibre mécanique (et thermique)

- * Échange de volume : paroi **mobile** entre deux sous-systèmes A et $B \Rightarrow$ échange d'énergie sous forme de **travail mécanique**.

- * Même raisonnement que précédemment avec $V = V_A + V_B$ fixé

⇒ condition d'équilibre mécanique : $\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B}$ qui devient $p_A = p_B$ si les sous-systèmes sont de plus à l'équilibre thermique.

⇒ notion de **réservoir de volume** ⇒ impose sa pression (indépendante du volume V_A du petit système).

⇒ sens des échanges de volume : ajustement dans le sens qui égalise les pressions.

⇒ condition de stabilité : $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{E,N} < 0 \Rightarrow$ **compressibilité** positive.

2.4.3 Équilibre chimique (et thermique)

- * Échange de particules : paroi **poreuse** entre deux sous-systèmes A et $B \Rightarrow$ échange de particules.

- * Même raisonnement que précédemment avec $N = N_A + N_B$ fixé

⇒ condition d'équilibre chimique : $\frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B}$ qui devient $\mu_A = \mu_B$ si les sous-systèmes sont de plus à l'équilibre thermique.

⇒ notion de **réservoir de particules** ⇒ impose son potentiel chimique (indépendant du nombre N_A de particules du petit système).

⇒ sens des échanges de particules : déplacement des particules de μ élevé vers μ faible.

⇒ condition de stabilité : $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{E,V} > 0$ (voir aussi paragraphe 3.2.2 au chapitre suivant).

Chapitre 3

Les ensembles statistiques à l'équilibre

Sommaire

3.1	Système en équilibre avec un thermostat (\rightarrow tutorats 6-7)	30
3.1.1	Distribution et fonction de partition canoniques	30
3.1.2	Distribution de l'énergie	31
3.1.3	Énergie libre et grandeurs thermodynamiques	31
3.1.4	Exemple du système de N spins 1/2 indépendants	32
3.1.5	Limite classique et théorème d'équipartition	33
3.2	Système en équilibre avec un réservoir de particules (\rightarrow tutorats 10-11)	34
3.2.1	Distribution et fonction de partition grand-canoniques	34
3.2.2	Distribution du nombre de particules	34
3.2.3	Grand potentiel et grandeurs thermodynamiques	35
3.3	Système en équilibre à T et p fixés	36
3.3.1	Distribution et fonction de partition (T - p)	36
3.3.2	Enthalpie libre et grandeurs thermodynamiques	37
3.4	Équivalence des ensembles à la limite thermodynamique	37
3.4.1	La limite thermodynamique	37
3.4.2	Équivalence microcanonique-canonique	37
3.4.3	Généralisation aux autres distributions	38
3.4.4	Évolution vers l'équilibre et potentiels thermodynamiques	38

Dans ce chapitre, on s'intéresse à un "petit" système S en contact avec un réservoir R (de chaleur, de particules, de volume \Rightarrow 3 ensembles statistiques). Cette situation est plus pertinente en pratique que le système isolé étudié précédemment. Ici, c'est le système total $S \cup R$ qui est supposé isolé. L'hypothèse de **faible couplage** introduite au chapitre précédent sera utilisée de façon implicite. On note sans indice les quantités qui se rapportent au système étudié S et avec des indices "tot" et R celles se rapportant au système total et au réservoir respectivement. À la limite d'un grand système S , on veut retrouver une description statistique qui soit indépendante des conditions aux limites et qui coïncide avec la thermodynamique. On montrera donc que les trois ensembles statistiques sont équivalents à la "**limite thermodynamique**."

3.1 Système en équilibre avec un thermostat (\rightarrow tutorats 6-7)

3.1.1 Distribution et fonction de partition canoniques

- * Rappel: $N_R \gg N$, $E_R \gg E$, $C_{VR} \gg C_V \Rightarrow$ le thermostat impose sa température (micro-canonique) au système S . Cette température est indépendante de l'énergie E du système S .
- * Def. Température canonique $T = T_R^m \Rightarrow$ paramètre extérieur fixé par R .
- * Def. Ensemble canonique: $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ répliques d'un système S en contact avec le thermostat R .
- * Probabilité d'un microétat ℓ de S :

$$P_\ell = \text{Proba d'un microétat } (\ell, L) \text{ de } S \cup R \times \text{Nombre de microétats } L \text{ de } R$$

$$\text{tels que } E_{\text{tot}} - E_\ell \leq E_L \leq E_{\text{tot}} - E_\ell + \delta E \quad (3.1)$$

$$\Rightarrow P_\ell = \frac{\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\ell, V_R, N_R)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}. \quad (3.2)$$

Or $\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\ell) = \exp(S_R^m(E_{\text{tot}} - E_\ell)/k)$ et $S_R^m(E_{\text{tot}} - E_\ell) = S_R^m(E_{\text{tot}}) - E_\ell/T$ si l'on suppose $T = T_R^m$ constante et $E_\ell \ll E_{\text{tot}} \simeq E_R$ d'où :

$$P_\ell = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_\ell}{kT}} \quad (\text{distribution canonique}). \quad (3.3)$$

- * Z fonction de partition canonique
 - Z est **indépendante** de E_ℓ mais dépend de toutes les autres variables E_{tot} , V_{tot} , N_{tot} , V_R , $N_R \dots$. Comme on s'intéresse au système S , on ne prend en compte que la dépendance de Z en fonction des paramètres extérieurs T , V et N .
 - La **normalisation** des P_ℓ entraîne :

$$Z(T, V, N) = \sum_\ell e^{-\frac{E_\ell}{kT}}. \quad (3.4)$$

- * O.G. à $T_{\text{amb}} = 300 \text{ K}$, $kT \simeq 410^{-21} \text{ J} \simeq 1/40 \text{ eV}$ ou encore $E = 1 \text{ eV}$ correspond à $T \simeq 12000 \text{ K}$.
- * Rq. 1. $e^{-E/kT}$ est appelé **facteur de Boltzmann**.

- * Rq. 2. Changement d'origine des énergies \Rightarrow distribution inchangée car la constante est alors incorporée à Z .
- * Rq. 3. Deux microétats séparés par une différence d'énergie de l'ordre de kT ont des probabilités comparables.
- * À l'**approximation continue**, en utilisant l'éq. (1.26) avec $f(E_\ell) = e^{-E_\ell/kT}$, on obtient :

$$Z(T, V, N) = \int_{E_0}^{\infty} \rho(E, V, N) e^{-\frac{E}{kT}} dE. \quad (3.5)$$

3.1.2 Distribution de l'énergie

- * D'après le chapitre précédent, on peut considérer E comme variable interne du système total. On a vu que $P(E) = \Omega(E, V, N) \Omega_R(E_{\text{tot}} - E, V_R, N_R) / \Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})$ (on avait implicitement considéré E comme une variable continue et on avait laissé de côté la dépendance en $\delta E \dots$). On en déduit :¹

$$\text{cas discret : } P(E_\ell) = \frac{1}{Z} g(E_\ell) e^{-\frac{E_\ell}{kT}}, \quad (3.6)$$

$$\text{approximation continue : } P(E) \delta E = \frac{1}{Z} \rho(E, N, V) e^{-\frac{E}{kT}} \delta E. \quad (3.7)$$

- * $P(E)$ est le produit d'une fonction rapidement croissante de E et d'une fonction exponentiellement décroissante. Elle présente un maximum en \tilde{E} autour duquel elle sera d'autant plus piquée que N est grand \Rightarrow approximation gaussienne.
- * L'énergie la plus probable \tilde{E} est telle que $T = T^m(\tilde{E})$. Elle correspond donc à l'énergie que le système aurait s'il était isolé et en équilibre à la température T .
- * \tilde{E} correspond à des niveaux d'énergie élevée i.e. à des microétats de probabilité très faible mais en nombre gigantesque.
- * Fluctuations autour de \tilde{E} : on a vu que pour $N \gg 1$, $P(E)$ tend vers une gaussienne de moyenne $\bar{E} \simeq \tilde{E}$ et d'écart-type $(\Delta E)^2 = kT^2 C_V$.

3.1.3 Énergie libre et grandeurs thermodynamiques

- * Def. Énergie libre : $F = -kT \ln Z$. À partir de F , on peut définir toutes les grandeurs thermodynamiques du système. F est la **fonction génératrice** de l'ensemble canonique.
- * Rq. On posera $\beta = 1/kT$ d'où $\beta \partial / \partial \beta = -T \partial / \partial T$ et $\ln Z = -\beta F$.
- * Énergie moyenne

$$\bar{E} = \sum_{\ell} E_{\ell} P_{\ell} = \frac{\sum_{\ell} E_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}}{\sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}} \right), \quad (3.8)$$

soit :

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (\text{formule de Helmholtz}). \quad (3.9)$$

1. Attention à bien distinguer la probabilité P_{ℓ} d'un microétat ℓ de la probabilité $P(E_{\ell})$ d'observer la valeur E_{ℓ} de l'énergie. On a $P(E_{\ell}) = g(E_{\ell}) P_{\ell}$.

* Capacité calorifique: $C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N}$.

* Écart-type de E :

$$(\Delta E)^2 = \frac{1}{Z} \sum_{\ell} E_{\ell}^2 e^{-\beta E_{\ell}} - \frac{1}{Z^2} \left(\sum_{\ell} E_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}, \quad (3.10)$$

d'où $\boxed{(\Delta E)^2 = kT^2 C_V}$.

* Def. Entropie canonique: $S^c = -k \sum_{\ell} P_{\ell} \ln P_{\ell}$ alors :

$$S^c = -k \sum_{\ell} P_{\ell} (-\beta E_{\ell} - \ln Z) = \frac{\bar{E}}{T} + k \ln Z = \frac{\bar{E} - F}{T}, \quad (3.11)$$

soit $\boxed{F = \bar{E} - TS^c}$ (**transformation de Legendre**) et avec Helmholtz, $\boxed{S^c = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}}$.

* On définit enfin :

· **p^c pression canonique** par : $p^c = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$

· **μ^c potentiel chimique canonique** par : $\mu^c = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$

* Prop. Additivité de F : si A et B sont deux sous-systèmes indépendants, alors $Z = Z_A Z_B$
 $\Rightarrow F = F_A + F_B$.

3.1.4 Exemple du système de N spins 1/2 indépendants

* Fonction de partition:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}} = \sum_{E_{\ell}} g(E_{\ell}) e^{-\beta E_{\ell}} = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-\beta \mu B (N-2n)} \\ &= e^{-N\beta \mu B} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{2n\beta \mu B} = e^{-N\beta \mu B} (1 + e^{2\beta \mu B})^N \\ \Rightarrow Z &= [2 \cosh(\beta \mu B)]^N = z^N, \end{aligned} \quad (3.12)$$

où $z = 2 \cosh(\beta \mu B) = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}$ est la fonction de partition **individuelle** (cf. chapitre suivant).

* Énergie libre: $F = -NkT \ln(2 \cosh(\beta \mu B))$.

* Énergie moyenne: $\bar{E} = -N\mu B \tanh(\beta \mu B)$.

* Aimantation canonique: variable conjuguée du paramètre extérieur B (par unité de volume) i.e.

$$M^c = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T,V,N} = \frac{N}{V} \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right). \quad (3.13)$$

\Rightarrow même formule qu'en microcanonique d'où les mêmes résultats (susceptibilité, loi de Curie).

3.1.5 Limite classique et théorème d'équipartition

* À la **limite classique**, si on note $\mathcal{H}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})$ la fonction de Hamilton du système,² le formalisme canonique s'écrit :

- Densité de probabilité dans l'espace des phases :

$$\omega(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) = \frac{1}{h^r \mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})}, \quad (3.14)$$

où r est le nombre de degrés de liberté de position du système ($r = 3N$ pour N particules ponctuelles).

- Fonction de partition canonique classique :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^r} \int_{\mathcal{E}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})} d\vec{r}_j d\vec{p}_j. \quad (3.15)$$

- Rq. 1. Dans le cas où les particules sont **indiscernables**, il faut multiplier ω et \mathcal{Z} par le facteur d'indiscernabilité $1/N!$ (cf. chapitre suivant).
- Rq. 2. Cohérent avec la représentation semi-classique obtenue pour les particules libres où la densité de microétats dans l'espace est uniforme : $\rho(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) = 1/h^{3N}$ ($\times 1/N!$ si indiscernables).

* **Théorème d'équipartition :**

Dans un système **classique** à l'**équilibre**, un degré de liberté **quadratique** et **indépendant** des autres apporte une contribution $\frac{kT}{2}$ à l'énergie moyenne \bar{E} .

- Dém. Par exemple, $\mathcal{H}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) = \tilde{\mathcal{H}}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})_{j \neq j_0} + ap_{xj_0}^2$ (ou $ax_{j_0}^2$) \Rightarrow contribution du degré de liberté j_0 à \bar{E} :

$$\begin{aligned} \bar{E}_{j_0} &= \frac{\int_{\mathcal{E}} ap_{xj_0}^2 e^{-\beta \mathcal{H}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})} d\vec{r}_j d\vec{p}_j}{\int_{\mathcal{E}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})} d\vec{r}_j d\vec{p}_j} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} ap_{xj_0}^2 e^{-\beta ap_{xj_0}^2} dp_{xj_0}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta ap_{xj_0}^2} dp_{xj_0}} \\ \text{(IPP)} &= \frac{1}{C} \left[p_{xj_0} \left(-\frac{1}{2\beta} \right) e^{-\beta ap_{xj_0}^2} \right]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{1}{2\beta C} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta ap_{xj_0}^2} dp_{xj_0}, \quad (3.16) \end{aligned}$$

avec $C = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta ap_{xj_0}^2} dp_{xj_0}$, d'où :

$$\bar{E}_{j_0} = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2}. \quad (3.17)$$

- Ex. 1. Énergie cinétique moyenne d'un système de N particules classiques à l'équilibre : translation ($3N$ degrés de liberté d'impulsion) $\Rightarrow \bar{E}_c = 3NkT/2$ et rotation autour d'un axe (N degrés de liberté) $\Rightarrow \bar{E}_c = NkT/2$.
- Ex. 2. Énergie potentielle moyenne d'un système de N oscillateurs harmoniques classiques non couplés à l'équilibre : à 1D, $\bar{E}_p = NkT/2 \Rightarrow \bar{E} = \bar{E}_c + \bar{E}_p = NkT$ et à 3D, $\bar{E} = 3NkT$.

2. $\mathcal{H}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) = \sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{p}_j - \mathcal{L}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})$ où \mathcal{L} est le lagrangien du système. Dans les cas qui nous intéresseront, on aura $\mathcal{L} = E_c - E_p$ d'où $\mathcal{H} = E_c + E_p$.

3.2 Système en équilibre avec un réservoir de particules (\rightarrow *tutorats 10-11*)

3.2.1 Distribution et fonction de partition grand-canoniques

- * Système en contact avec un réservoir de particules et de chaleur \Rightarrow le réservoir impose sa **température** et son **potentiel chimique** (microcanoniques) au système $S \Rightarrow$ on reprend ici la même démarche que pour le cas canonique.
- * Paramètres extérieurs: température grand-canonique $T = T_R^m$, potentiel chimique grand-canonique $\mu = \mu_R^m$, volume $V \dots$
- * Variabes internes: E et N sont libres de fluctuer.
- * Def. Ensemble grand-canonique: $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ répliques d'un système S en contact avec le réservoir de particules et de chaleur R .
- * Probabilité d'un microétat ℓ de S :

$$P_\ell = \frac{\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\ell, V_R, N_{\text{tot}} - N_\ell)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}. \quad (3.18)$$

Avec $\Omega_R = \exp(S_R^m/k)$ et $S_R^m(E_{\text{tot}} - E_\ell, N_{\text{tot}} - N_\ell) = S_R^m(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - E_\ell/T + \mu N_\ell/T$:

$$P_\ell = \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} \quad (\text{distribution grand-canonique}). \quad (3.19)$$

- * $Q(T, \mu, V) =$ fonction de partition grand-canonique ou "grande fonction de partition" (habituellement notée Ξ):

$$Q(T, \mu, V) = \sum_{\ell} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}. \quad (3.20)$$

- * Prop. Lien entre $Q(T, \mu, V)$ et $Z(T, V, N)$: $\sum_{\ell} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\ell \text{ tels que } N_\ell=N}$ d'où:

$$Q(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\beta \mu N} \sum_{\ell | N_\ell=N} e^{-\beta E_\ell} \right) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, V, N) \quad (3.21)$$

3.2.2 Distribution du nombre de particules

- * On cherche la probabilité $P(N)$ pour que le système contienne N particules:³

$$P(N) = \sum_{\ell | N_\ell=N} P_\ell = \frac{1}{Q} e^{\beta \mu N} Z(T, V, N) \text{ d'où, avec } F = -kT \ln Z,$$

$$P(N) = \frac{1}{Q} e^{\frac{\mu N - F(T, V, N)}{kT}}. \quad (3.22)$$

- * $P(N)$ est le produit de fonctions rapidement croissante et décroissante de N . Elle présente un maximum en \tilde{N} autour duquel elle sera d'autant plus piquée que N est grand \Rightarrow approximation gaussienne.

3. N est nécessairement une variable discrète donc pas d'approximation continue ici...

3.2. SYSTÈME EN ÉQUILIBRE AVEC UN RÉSERVOIR DE PARTICULES (\rightarrow TUTORATS 10-11)35

- * Le nombre de particules le plus probable \tilde{N} est tel que $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}(\tilde{N}) = \mu^c(\tilde{N})$. Il correspond donc au nombre de particules que le système aurait s'il était en équilibre avec un réservoir de chaleur à T et au potentiel chimique μ .
- * Fluctuations autour de \tilde{N} (exercice) : pour $N \gg 1$, $P(N)$ tend vers une gaussienne de moyenne $\bar{N} \simeq \tilde{N}$ et d'écart-type :

$$(\Delta N)^2 = \frac{kT}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V}(\tilde{N})}. \quad (3.23)$$

Soit la **compressibilité** du système définie par : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}$. On montre alors la propriété :⁴

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} = \frac{V}{N^2 \chi_T}, \quad (3.24)$$

d'où $\boxed{(\Delta N)^2 = kT \frac{N^2}{V} \chi_T}$.

3.2.3 Grand potentiel et grandeurs thermodynamiques

- * Def. Grand potentiel : $\boxed{J = -kT \ln Q}$. J est la **fonction génératrice** de l'ensemble grand-canonique.
- * Nombre moyen de particules

$$\bar{N} = \sum_{\ell} N_{\ell} P_{\ell} = \frac{\sum_{\ell} N_{\ell} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}}{\sum_{\ell} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(\sum_{\ell} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})} \right), \quad (3.25)$$

soit :

$$\boxed{\bar{N} = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}}. \quad (3.26)$$

- * Énergie moyenne : $\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = -\sum_{\ell} (E_{\ell} - \mu N_{\ell}) e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})} / Q = -\bar{E} + \mu \bar{N}$ soit :

$$\boxed{\bar{E} - \mu \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = J - T \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{\mu,N}}. \quad (3.27)$$

- * Écart-type de N (exercice) :

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Q. \quad (3.28)$$

4. On part de la relation de Maxwell sur les dérivées secondes de F : $\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$. De plus, pour un fluide simple, on a p intensive $\Rightarrow p(T,V,N) = p(N/V,T) \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}$ et idem pour μ . On en déduit : $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{V}{N^2 \chi_T}$.

* Def. Entropie grand-canonique : $S^{gc} = -k \sum_{\ell} P_{\ell} \ln P_{\ell}$ alors :

$$S^{gc} = -k \sum_{\ell} P_{\ell} (-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell}) - \ln Q) = \frac{\bar{E} - \mu \bar{N}}{T} + k \ln Q = \frac{\bar{E} - \mu \bar{N} - J}{T}, \quad (3.29)$$

soit $J = \bar{E} - \mu \bar{N} - TS^{gc}$ (transformation de Legendre) et $S^{gc} = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu, V}$.

* On définit enfin p^{gc} **pression grand-canonique** par : $p^{gc} = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu}$.

* Prop. . Additivité de J :⁵ si A et B sont deux sous-systèmes indépendants, alors $Q = Q_A Q_B \Rightarrow J = J_A + J_B$.

* Cas du fluide simple i.e. 3 variables seulement T , μ et V :

$$\begin{aligned} \text{Additivité} &\Rightarrow J(T, \mu, \lambda V) = \lambda J(T, \mu, V) \\ \text{Dérivée } / \lambda &\Rightarrow V \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} = J(T, \mu, V) \end{aligned}$$

d'où $J = -p^{gc}V$ et $\bar{E} + p^{gc}V - TS^{gc} = \mu \bar{N}$.

On note aussi au passage que $p^{gc} = p^{gc}(T, \mu)$ ne dépend pas de V .⁶

3.3 Système en équilibre à T et p fixés

3.3.1 Distribution et fonction de partition (T - p)

* Système en contact avec un réservoir de volume et de chaleur \Rightarrow le réservoir impose sa **température** et sa **pression** (microcanoniques) au système S .

* Paramètres extérieurs : température $T = T_R^m$, pression $p = p_R^m$, nombre de particules $N \dots$

* Variables internes : E et V sont libres de fluctuer.

* Def. Ensemble isotherme-isobare : $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ répliques d'un système S en contact avec le réservoir de volume et de chaleur R .

* Probabilité d'un microétat ℓ de S :

$$P_{\ell} = \frac{\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_{\ell}, V_{\text{tot}} - V_{\ell}, N_R)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}. \quad (3.30)$$

Avec $\Omega_R = \exp(S_R^m/k)$ et $S_R^m(E_{\text{tot}} - E_{\ell}, V_{\text{tot}} - V_{\ell}) = S_R^m(E_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}) - E_{\ell}/T - pV_{\ell}/T$:

$$P_{\ell} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_{\ell} + pV_{\ell})} \quad (\text{distribution } (T\text{-}p)). \quad (3.31)$$

5. Extensivité et additivité : si on ajoute la condition de **faible portée des interactions** alors deux sous-systèmes macroscopiques quelconques peuvent être considérés comme indépendants et l'additivité s'applique. On en déduit par exemple que $J(T, \mu, V) = 2J(T, \mu, V/2)$. Attention au cas des interactions à longue portée : le Hamiltonien de Curie-Weiss $H = -\frac{1}{N} (\sum_{j=1}^N S_j)^2$ constitue un exemple où l'énergie n'est pas additive. En effet, si on considère un système constitué de deux sous-systèmes avec $N/2$ spins \uparrow dans le premier sous-système et $N/2$ spins \downarrow dans le deuxième, alors $E_{\text{tot}} = 0$ or $E_{\uparrow} = -N/4 = E_{\downarrow} \Rightarrow E_{\text{tot}} \neq E_{\uparrow} + E_{\downarrow}$.

6. En dérivant par rapport à V plutôt que par rapport à λ , on a $\lambda \frac{\partial J}{\partial V}(T, \mu, \lambda V) = \lambda \frac{\partial J}{\partial V}(T, \mu, V)$ soit $p^{gc}(T, \mu, \lambda V) = p^{gc}(T, \mu, V)$ pour tout λ .

* $\bar{Z}(T,p,N)$ = fonction de partition (T-p) :

$$\boxed{\bar{Z}(T,p,N) = \sum_{\ell} e^{-\beta(E_{\ell} + pV_{\ell})}} \quad (3.32)$$

3.3.2 Enthalpie libre et grandeurs thermodynamiques

* **Def. Enthalpie libre** : $G = -kT \ln \bar{Z}$. G est la **fonction génératrice** de l'ensemble isotherme-isobare. On laisse les définitions et propriétés qui suivent en exercice.

* **Volume moyen** : $\bar{V} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}$.

* **Énergie moyenne** : $\bar{E} + p\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \bar{Z}$.

* Écart-type de V , entropie (T-p) notée $S^{tp} \dots$

* **Prop.** $G = \bar{E} - TS^{tp} + p\bar{V}$ (**transformation de Legendre**) et $S^{tp} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}$.

* On définit enfin μ^{tp} **potentiel chimique (T-p)** par : $\mu^{tp} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$.

* **Cas du fluide simple** : G additive $\Rightarrow \mu^{tp} = \mu^{tp}(T,p)$ ne dépend pas de N et

$$\boxed{G(T,p,N) = N\mu^{tp}(T,p)} \text{ ou encore } \boxed{\bar{E} - TS^{tp} + p\bar{V} = \mu^{tp}N.}$$

3.4 Équivalence des ensembles à la limite thermodynamique

3.4.1 La limite thermodynamique

* **Def. Limite thermodynamique** : $N \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow \infty$ en gardant constante la densité du système : $N/V = \text{cste}$.

* Alors on peut négliger les fluctuations et confondre les variables internes avec leur moyenne (et avec leur valeur la plus probable). Tous les paramètres peuvent être considérés comme fixés (extérieurs).

3.4.2 Équivalence microcanonique–canonique

* Dans le formalisme canonique, on a vu $T = T^m(\tilde{E})$ (cf. paragraphe 3.1.2) et à l'approximation continue, la densité de probabilité de l'énergie s'écrit $P(E) = \rho(E)e^{-E/kT}/Z$. Or $\rho(E) \simeq e^{S^m(E)/k}$ (cf. paragraphe 2.3.3). À l'approximation gaussienne, on a donc :

$$P(E) \simeq P(\tilde{E})e^{-\frac{(E-\tilde{E})^2}{2(\Delta E)^2}} \text{ avec } P(\tilde{E}) \simeq \frac{1}{Z} e^{\frac{1}{k} (S^m(\tilde{E}) - \frac{\tilde{E}}{T})}. \quad (3.33)$$

Or la normalisation impose $P(\tilde{E}) = (2\pi(\Delta E)^2)^{-1/2}$. En considérant \tilde{E} et ΔE comme des fonctions de T , V et N , on en déduit :

$$Z(T,V,N) = \sqrt{2\pi(\Delta E)^2} e^{\frac{1}{k} (S^m(\tilde{E}) - \frac{\tilde{E}}{T})} \quad (3.34)$$

d'où $F = -kT \ln Z = \tilde{E} - TS^m(\tilde{E}) - kT \ln(2\pi(\Delta E)^2)/2$. Comme $\Delta E \sim \sqrt{N}$, on peut négliger le terme non extensif en $kT \ln N$, ce qui conduit à :

$$\boxed{F(T, V, N) = \tilde{E} - T^m(\tilde{E})S^m(\tilde{E})}, \quad (3.35)$$

où \tilde{E} est fonction de T , V et N . En posant de plus $\bar{E} = \tilde{E}$, on a $\boxed{S^c = (\bar{E} - F)/T = S^m}$.

* Pour les grandeurs intensives, on dérive l'équation (3.35) avec $S^m(\tilde{E}) = S^m(\tilde{E}(T, V, N), V, N)$:

$$\begin{aligned} p^c &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial V}\right)_{T, N} + T \left[\left(\frac{\partial S^m}{\partial V}\right)_{E, N} + \left(\frac{\partial S^m}{\partial E}\right)_{V, N} \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial V}\right)_{T, N} \right] \\ &= T \left(\frac{\partial S^m}{\partial V}\right)_{E, N} = p^m. \end{aligned} \quad (3.36)$$

D'où $\boxed{p^c = p^m}$. De même, en dérivant par rapport à N , on trouve : $\boxed{\mu^c = \mu^m}$.

* On en conclut qu'à la limite thermodynamique, les ensembles microcanonique et canonique sont **équivalents**.

3.4.3 Généralisation aux autres distributions

* On admet que le résultat précédent se généralise à tous les ensembles étudiés : **à la limite thermodynamique, tous les ensembles statistiques sont équivalents**. Pour un système assez grand, on pourra donc conduire les calculs dans le formalisme le mieux adapté.

* On retrouve alors toute la **thermodynamique classique** où l'énergie moyenne \bar{E} est appelée **énergie interne** du système (notée U).

* On montrera simplement ci-dessous que l'on retrouve facilement la notion de **potentiel thermodynamique** à partir de la théorie des ensembles.

3.4.4 Évolution vers l'équilibre et potentiels thermodynamiques

* Relâchement d'une contrainte dans S en contact avec un thermostat R :

· $S \cup R$ isolé $\Rightarrow S_{\text{tot}}$ augmente.⁷

· Or $S_{\text{tot}} = S(\tilde{E}) + S_R(E_{\text{tot}} - \tilde{E})$ et $S_R(E_{\text{tot}} - \tilde{E}) = S_R(E_{\text{tot}}) - \tilde{E}/T$ d'où :

$$S_{\text{tot}} = S_R(E_{\text{tot}}) + S - \frac{\tilde{E}}{T} = S_R(E_{\text{tot}}) - \frac{F}{T}. \quad (3.37)$$

· S_{tot} augmente (à E_{tot} constante) $\Rightarrow F$ diminue donc F est le **potentiel thermodynamique** pour l'ensemble canonique.

· Le nouvel état d'équilibre atteint après relâchement d'une contrainte correspond au **minimum de l'énergie libre** compte tenu des contraintes restantes.

* On montre aussi que J et G sont les potentiels thermodynamiques pour les ensembles grand-canonique et isotherme-isobare respectivement.

7. À la limite thermodynamique, on ne précisera plus S^m ou S^c . Les propriétés d'évolution évoquées ici sont toutefois valables indépendamment de la limite thermodynamique.

Chapitre 4

Particules identiques en physique statistique

Sommaire

4.1	Système de particules identiques	40
4.1.1	Particules indépendantes ou en interaction?	40
4.1.2	Particules discernables ou indiscernables?	40
4.2	Système de particules indépendantes et “discernables”	40
4.2.1	Description canonique	41
4.2.2	Statistique de Boltzmann	41
4.3	Système de particules indépendantes et indiscernables	41
4.3.1	Bosons et fermions	41
4.3.2	Le facteur d’indiscernabilité et le problème d’une description canonique	42
4.3.3	Description grand-canonique : statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac	43
4.3.4	Limite classique des statistiques quantiques et approximation de Maxwell-Boltzmann	45

4.1 Système de particules identiques

Dans ce chapitre, on considère un système physique à l'équilibre constitué de N particules **identiques** i.e. possédant toutes les mêmes propriétés intrinsèques. Ce sera le cas de la plupart des systèmes considérés pour les applications. Avant de pouvoir calculer les propriétés du système, il faut se donner son Hamiltonien H et en calculer les énergies propres E_ℓ .

4.1.1 Particules indépendantes ou en interaction ?

* De façon très générale, on peut écrire le Hamiltonien d'un système de N particules :

$$H = \sum_{j=1}^N h_j + H_{\text{int}}, \quad (4.1)$$

où h_j est le **Hamiltonien à une particule** pour la $j^{\text{ème}}$ particule (et contient l'énergie cinétique et l'énergie potentielle associée aux champs extérieurs) et H_{int} est le **Hamiltonien d'interaction** (à deux particules ou plus).

* Def. N particules sont dites **indépendantes** ou **sans interaction** lorsque $H_{\text{int}} \ll \sum_{j=1}^N h_j$ de sorte que $H = \sum_{j=1}^N h_j$.

* Dans ce cas, une étude préliminaire du système à une particule permet de remonter aux propriétés du système à N particules sans interaction.

* Ex. Gaz suffisamment dilué pour que la distance moyenne entre particules soit grande devant la portée des interactions.

4.1.2 Particules discernables ou indiscernables ?

* Def. N particules sont dites **discernables** si on peut leur attribuer à chacune un numéro fixe.

* Même si, en mécanique quantique, des particules identiques sont toujours indiscernables, il existe en physique statistique deux cas où l'on pourra considérer les particules comme "discernables" :

- particules (indiscernables) liées à des **sites discernables**¹ : atomes ou ions dans un cristal, électrons dans un isolant.
- particules (indiscernables) à la **limite classique** : à chaque instant, les positions et vitesses sont connues donc on peut numéroter les particules. L'indiscernabilité sera prise en compte en divisant le nombre d'états accessibles par le nombre de permutations $N!$.

4.2 Système de particules indépendantes et "discernables"

Si on note λ un état propre du Hamiltonien à une particule (aussi appelé **état individuel**) associé à la valeur propre ε_λ , alors un microétat du système à N particules est caractérisé par la donnée d'une liste **ordonnée** $\ell = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N)$ d'états individuels. L'énergie correspondante

est $E_\ell = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\lambda_j}$.

1. On a déjà utilisé implicitement ce cas pour l'étude du cristal paramagnétique parfait au paragraphe 3.1.4.

4.2.1 Description canonique

* Fonction de partition canonique :

$$\begin{aligned} Z_{\text{disc}} &= \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}} = \sum_{(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N)} e^{-\beta \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\lambda_j}} = \sum_{(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N)} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_1}} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_2}} \dots e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_N}} \\ &= \left(\sum_{\lambda_1} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_1}} \right) \left(\sum_{\lambda_2} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_2}} \right) \dots \left(\sum_{\lambda_N} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_N}} \right) = z^N, \end{aligned} \quad (4.2)$$

où $z = \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}}$ est la fonction de partition du système à une particule, dite **fonction de partition individuelle**. $z(T, V)$ ne dépend pas de N .

* Conséq. 1. Énergie libre : $F = Nf$ où $f = -kT \ln z = f(T, V)$.

* Conséq. 2. Énergie moyenne : $\bar{E} = N\bar{\varepsilon}$ où $\bar{\varepsilon} = -\partial \ln z / \partial \beta$ soit :

$$\bar{E} = \frac{N}{z} \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}}. \quad (4.3)$$

4.2.2 Statistique de Boltzmann

* On introduit $n_{\lambda}^{(\ell)}$ le nombre de particules dans l'état individuel λ pour le microétat ℓ du système à N particules. On a alors :

$$E_{\ell} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\lambda_j} = \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{(\ell)} \varepsilon_{\lambda}. \quad (4.4)$$

* En moyennant, on obtient $\bar{E} = \sum_{\lambda} \bar{n}_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}$. On a noté \bar{n}_{λ} la moyenne de $n_{\lambda}^{(\ell)}$ aussi appelée **nombre d'occupation moyen** de l'état individuel λ . En identifiant avec l'équation (4.3),² on en déduit :

$$\bar{n}_{\lambda} = \frac{N}{z} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} \quad (\text{statistique de Boltzmann}). \quad (4.6)$$

* Pour un système de particules indépendantes "discernables," le nombre d'occupation moyen décroît exponentiellement avec l'énergie de l'état individuel considéré. C'est la **statistique de Boltzmann**.

4.3 Système de particules indépendantes et indiscernables

4.3.1 Bosons et fermions

* Rappels : selon la valeur du moment cinétique de spin S projeté sur (Oz) , on distingue deux types de particules.

- Bosons : particules de spin entier $S = n\hbar$ (où $n \in \mathbb{N}$) alors la fonction d'onde est **symétrique** dans l'échange des particules (postulat de symétrisation). Ex. les photons, les atomes de He^4 , les paires de Cooper d' e^- .

2. On retrouve aussi ce résultat en écrivant directement :

$$\bar{n}_{\lambda_0} = \sum_{\ell} n_{\lambda_0}^{(\ell)} P_{\ell} = \frac{1}{Z} \sum_{\ell} n_{\lambda_0}^{(\ell)} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda}^{(\ell)} \varepsilon_{\lambda}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_{\lambda_0}} = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial \varepsilon_{\lambda_0}} = \frac{N}{z} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_0}}. \quad (4.5)$$

- Fermions : particules de spin demi-entier $S = (n + \frac{1}{2})\hbar$ (où $n \in \mathbb{N}$) alors la fonction d'onde est **antisymétrique** dans l'échange des particules (postulat d'antisymétrisation, déterminant de Slater, ...) \Rightarrow **Principe d'exclusion de Pauli** : deux particules dans un système de N fermions ne peuvent pas être dans le même état quantique. Ex. les électrons, les protons, les neutrons.
- * Conséq. pour la physique statistique : un microétat du système est toujours caractérisé par la donnée de N états individuels mais on ne peut pas attribuer un de ces états individuels à une particule en particulier. ℓ est donc une liste **non ordonnée** de N états individuels. Pour des bosons, il n'y a pas de restriction sur cette liste alors que pour des fermions, le principe d'exclusion de Pauli implique que la liste contient des états individuels tous différents.

4.3.2 Le facteur d'indiscernabilité et le problème d'une description canonique

- * De façon générale, une liste non ordonnée d'états individuels est caractérisée de façon unique par la donnée d'une "**complexion**" $\{n_\lambda\}$ i.e. par la donnée du nombre d'occupation n_λ de chaque état individuel.
- * Dans le formalisme canonique, les complexions doivent obéir à la contrainte supplémentaire : $\sum_\lambda n_\lambda = N$. C'est cette contrainte qui rend difficiles les calculs canoniques dans le cas de particules indiscernables.
- * Pour calculer la fonction de partition canonique, on peut toutefois se ramener au cas d'une somme sur les listes ordonnées d'états individuels à condition de ne pas compter plusieurs fois les listes ordonnées correspondant au même microétat à N particules i.e. en multipliant par le **facteur d'indiscernabilité** $f(\{n_\lambda\}, N) = 1/\text{nombre de listes ordonnées correspondant à la complexion } \{n_\lambda\}$ et telles que $\sum_\lambda n_\lambda = N$. On écrit donc :

$$Z_{\text{ind}} = \sum_{\{\lambda_j\} \text{ non ordonnée}} e^{-\beta \sum \lambda_j \varepsilon_{\lambda_j}} = \sum_{\{\lambda_j\} \text{ ordonnée}} f(\{n_\lambda\}, N) e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_1}} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_2}} \dots e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_N}} . \quad (4.7)$$

- * On voit que, contrairement au cas discernable, on ne peut plus factoriser Z puisque f dépend de la complexion.
- * Cas des bosons
 - Ex. de N bosons à deux états individuels α et β : la contrainte s'écrit $n_\alpha + n_\beta = N$ et, à une liste non ordonnée, correspondent $\binom{N}{n_\alpha} = N!/(n_\alpha! n_\beta!)$ listes ordonnées. On en déduit $f(n_\alpha, n_\beta, N) = n_\alpha! n_\beta! / N!$.
 - Général. au cas d'un nombre quelconque d'états individuels λ :

$$f_{\text{Bosons}}(\{n_\lambda\}, N) = \frac{\prod_\lambda n_\lambda!}{N!} . \quad (4.8)$$

- * Cas des fermions : le principe d'exclusion de Pauli impose que $n_\lambda = 0$ ou 1 . Avec la convention $0! = 1! = 1$, on en déduit :

$$f_{\text{Fermions}}(\{n_\lambda\}, N) = \frac{\prod_\lambda \alpha(n_\lambda)}{N!} , \quad (4.9)$$

où $\alpha(n_\lambda) = 1$ si $n_\lambda = 0$ ou 1 et $\alpha(n_\lambda) = 0$ sinon.

* Rq. En utilisant la correspondance entre listes non ordonnées et complexions, on peut aussi écrire :

$$Z_{\text{ind}} = \sum_{\{n_\lambda\} | \sum_\lambda n_\lambda = N} e^{-\beta \sum_{\lambda_j} \varepsilon_{\lambda_j}} = \sum_{\{n_\lambda\} | \sum_\lambda n_\lambda = N} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda}. \quad (4.10)$$

On peut ensuite poursuivre les calculs canoniques en introduisant un multiplicateur de Lagrange pour gérer la contrainte $\sum_\lambda n_\lambda = N$. Dans la suite, on passe plutôt au formalisme grand-canonique qui permet des calculs plus simples en levant cette contrainte.

4.3.3 Description grand-canonique : statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac

* En levant la contrainte $\sum_\lambda n_\lambda = N$, le réservoir de particules permet aux différents états individuels λ de se peupler indépendamment les uns des autres. Pour une complexion $\{n_\lambda\}$ donnée, on a alors $N_\ell = \sum_\lambda n_\lambda^{(\ell)}$ et $E_\ell = \sum_\lambda n_\lambda^{(\ell)} \varepsilon_\lambda$. On en déduit la grande fonction de partition³ :

$$\begin{aligned} Q_{\text{ind}} &= \sum_{\ell} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)} = \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta(\sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda - \mu \sum_\lambda n_\lambda)} \\ &= \sum_{\{n_\lambda\}} e^{-\beta \sum_\lambda n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} = \sum_{\{n_\lambda\}} \prod_{\lambda} e^{-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} \\ &= \prod_{\lambda} \sum_{n_\lambda} e^{-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)} = \prod_{\lambda} q_\lambda, \end{aligned} \quad (4.11)$$

où $q_\lambda = \sum_{n_\lambda} e^{-\beta n_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)}$ est la “**grande fonction de partition de l'état individuel λ .**”⁴ Ici, la factorisation a été possible car les nombres d'occupation n_λ sont indépendants. La somme dans la définition de q_λ est prise sur toutes les valeurs possibles de n_λ .

* Grandeurs thermodynamiques

- Grand potentiel : $J = -kT \ln Q_{\text{ind}} = \sum_\lambda j_\lambda$ avec $j_\lambda = -kT \ln q_\lambda$.
- Nombre d'occupation moyen : on a vu que $\bar{N} = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \sum_\lambda kT \left(\frac{\partial \ln q_\lambda}{\partial \mu}\right)_{T,V}$ or $\bar{N} = \sum_\lambda \bar{n}_\lambda$ d'où, par identification⁵ :

$$\bar{n}_\lambda = kT \left(\frac{\partial \ln q_\lambda}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (4.13)$$

3. Comme précédemment, on utilise ici la correspondance entre le microétat du système à N particules et la complexion $\{n_\lambda^{(\ell)}\}$. Dans la somme sur toutes les complexions possibles, l'exposant (ℓ) n'a plus de raison d'apparaître.

4. Il s'agit ici uniquement d'introduire des notations permettant de simplifier les calculs. L'appellation de “fonction de partition” pour q_λ ne doit pas être prise au pied de la lettre puisqu'un état individuel n'est pas un système physique. . .

5. On retrouve aussi ce résultat en écrivant directement :

$$\bar{n}_{\lambda_0} = \sum_{\ell} n_{\lambda_0}^{(\ell)} P_\ell = \frac{1}{Q} \sum_{\ell} n_{\lambda_0}^{(\ell)} e^{-\beta(\sum_\lambda n_\lambda^{(\ell)} (\varepsilon_\lambda - \mu))} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \varepsilon_{\lambda_0}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln q_{\lambda_0}}{\partial \varepsilon_{\lambda_0}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln q_{\lambda_0}}{\partial \mu}. \quad (4.12)$$

- Énergie moyenne : si on connaît le spectre du Hamiltonien individuel, alors on trouve l'énergie moyenne grâce à $\bar{E} = \sum_{\lambda} \bar{n}_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}$.

* Cas des bosons

- Pas de restriction sur $n_{\lambda} \Rightarrow q_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}=0}^{\infty} \left[e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)} \right]^{n_{\lambda}}$ soit (somme d'une série géométrique) :

$$q_{\lambda} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)}}. \quad (4.14)$$

- Pour que la série converge, il faut que $\varepsilon_{\lambda} - \mu > 0$ pour tout λ d'où, pour le niveau fondamental, $\varepsilon_0 > \mu$.⁶
- Nombre d'occupation moyen : $\bar{n}_{\lambda} = -kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)})$ soit :

$$\bar{n}_{\lambda} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)} - 1} \quad (\text{statistique de Bose - Einstein}). \quad (4.15)$$

- Prop. $q_{\lambda} = 1 + \bar{n}_{\lambda}$.
- Cas particulier $\mu = 0 \Rightarrow \bar{n}_{\lambda} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\lambda}} - 1}$. C'est la **statistique de Planck**. Elle s'applique à un système de bosons **en nombre non conservé**. En effet, dans ce cas, N n'est plus une variable du problème et on a nécessairement $\mu = 0$.⁷ C'est le cas des **photons** et des **phonons** qui seront vus lors de l'étude du corps noir et des vibrations du solide respectivement.

* Cas des fermions :

- Principe de Pauli $\Rightarrow n_{\lambda} = 0$ ou 1 . On en déduit :

$$q_{\lambda} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda}-\mu)}. \quad (4.16)$$

6. Interprétation : l'énergie libre μ nécessaire pour ajouter un boson au système doit être inférieure à celle du fondamental.

7. Plus précisément, si N n'est plus fixé, on peut reprendre l'approche canonique : $Z_{\text{ind}} = \sum_{\{n_{\lambda}\}} e^{-\beta \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}} =$

$\prod_{\lambda} \sum_{n_{\lambda}} e^{-\beta n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}} = \prod_{\lambda} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}}}$. On en déduit $\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \sum_{\lambda} \frac{\varepsilon_{\lambda}}{e^{\beta \varepsilon_{\lambda}} - 1}$ d'où l'expression ci-dessus pour \bar{n}_{λ} en identifiant avec $\bar{E} = \sum_{\lambda} \bar{n}_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}$.

- Il n'y a pas de restriction sur μ .
- Nombre d'occupation moyen : $\bar{n}_\lambda = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)})$ soit :

$$\bar{n}_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1} \quad (\text{statistique de Fermi - Dirac}). \quad (4.17)$$

- Prop. $q_\lambda = \frac{1}{1 - \bar{n}_\lambda}$.

4.3.4 Limite classique des statistiques quantiques et approximation de Maxwell-Boltzmann

- * Au premier chapitre, on a vu que la limite classique correspond aux **faibles densités** et aux **grandes températures** : $l = (V/N)^{1/3} \gg \hbar/\sqrt{3mkT} = \bar{\lambda}$. Il y a donc “peu” de particules pour un “grand” nombre d'états individuels accessibles. À la limite classique, on a donc $\bar{n}_\lambda \ll 1$ i.e. **faible occupation des états individuels**.⁸ De façon générale, l'approximation $\bar{n}_\lambda \ll 1$ est connue sous le nom d'**approximation de Maxwell-Boltzmann**.

* Approche grand-canonique

- D'après les équations (4.15) et (4.17), $\bar{n}_\lambda \ll 1 \Leftrightarrow e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \gg 1$ pour tout λ .
- Les deux statistiques quantiques précédentes se ramènent alors à :

$$\bar{n}_\lambda = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_\lambda} \quad (\text{statistique de Maxwell - Boltzmann}), \quad (4.18)$$

où le facteur $e^{\beta\mu}$ peut être vu comme un facteur de normalisation.

- Rq. Pour une même valeur de $\varepsilon_\lambda - \mu$, on a $\bar{n}_{\lambda FD} < \bar{n}_{\lambda MB} < \bar{n}_{\lambda BE}$: “**les bosons s'attirent, les fermions se repoussent**” (conséquence du principe de Pauli).⁹

* Approche canonique

- L'approximation de Maxwell-Boltzmann permet de factoriser la fonction de partition canonique dans le cas indiscernable. En effet, si on néglige les états pour lesquels $n_\lambda \geq 2$, alors le facteur d'indiscernabilité devient indépendant de la nature des particules

8. Cela n'exclut bien sûr pas qu'il y ait “quelques” états pour lesquels $n_\lambda \geq 2$ mais l'immense majorité des états vérifie $n_\lambda = 0$ ou $n_\lambda = 1$.

9. Les particules sont toutefois sans interaction. . .

(bosons ou fermions) et de la complexion considérée : $f(\{n_\lambda\}, N) = 1/N!$ (puisque $n_\lambda = 0$ ou 1 pour tout λ).

· L'équation (4.7) devient alors :

$$Z_{\text{ind}} = \sum_{\{\lambda_j\} \text{ ordonnée}} \frac{1}{N!} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_1}} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_2}} \dots e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_N}}, \quad (4.19)$$

soit $Z_{\text{ind}} = \frac{z^N}{N!}$. On retrouve donc le cas discernable à condition de diviser Z_{disc} par $N!$.

· On en déduit¹⁰ :

$$\bar{n}_\lambda = \frac{N}{z} e^{-\beta\varepsilon_\lambda}, \quad (4.20)$$

soit la statistique de Maxwell-Boltzmann écrite avec le facteur de normalisation correspondant à l'ensemble canonique.

· Validité de l'approximation de M-B : $\bar{n}_\lambda \ll 1 \Leftrightarrow ze^{\beta\varepsilon_\lambda} \gg N$ pour tout λ donc en particulier, pour le fondamental,

$$ze^{\beta\varepsilon_0} = \sum_{\lambda} e^{\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_\lambda)} \gg N. \quad (4.21)$$

· Comme $\varepsilon_0 < \varepsilon_\lambda$, les termes de la somme sont tous inférieurs à 1. Pour que l'approximation soit vérifiée, il faut donc :

- (i) un nombre d'états individuels très grand devant N i.e. **densité faible** et
- (ii) un nombre suffisant de termes non négligeables i.e. β pas trop grand i.e. **température élevée**.

* Ex. d'application de l'approximation de M-B : le gaz parfait classique.

10. Le terme supplémentaire $\ln N!$ est indépendant de β et la relation (4.3) est inchangée.

2^{ème} partie : Applications de la physique statistique à l'équilibre

Chapitre 5

Gaz parfaits et gaz réels classiques

Sommaire

5.1	Le gaz parfait classique	50
5.1.1	Gaz parfait monoatomique (\rightarrow <i>tutorats 3-4</i>)	50
5.1.2	Notion de degrés de liberté “gelés”	53
5.1.3	Gaz parfait diatomique (\rightarrow <i>tutorats 8-9</i>)	54
5.1.4	Généralisation au gaz parfait polyatomique	57
5.2	Les gaz réels	58
5.2.1	Modélisation des interactions dans un gaz réel	58
5.2.2	Propriétés thermodynamiques du gaz de van der Waals	61
5.2.3	La transition gaz-liquide	61
5.3	Le développement du viriel	64
5.3.1	Principe du développement	64
5.3.2	Développement du viriel à l’ordre 2	65
5.3.3	Lien avec l’équation d’état de van der Waals	66

But du chapitre : décrire les propriétés macroscopiques des gaz à T et p ambiantes \Rightarrow loi des gaz parfaits, équation d'état des gaz réels (équation de van der Waals), transition liquide-gaz.

5.1 Le gaz parfait classique

- * Def. Gaz parfait : système de N particules identiques **sans interaction** et **libres** de se déplacer dans un volume $V \Leftrightarrow l = (V/N)^{1/3} \gg e$ (portée des interactions) et pas de champ extérieur.
- * Def. Gaz parfait classique : GP dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann $\Leftrightarrow l \gg \bar{\lambda}$ i.e. l'échelle de longueur sur laquelle les effets quantiques se font sentir est petite devant la distance intermoléculaire moyenne.¹
- * Lorsque l'approximation de M-B ne s'applique pas, on parle de gaz parfait **quantique** ou **dégénéré**.

5.1.1 Gaz parfait monoatomique (\rightarrow tutorats 3-4)

On suppose le GP monoatomique i.e. constitué d'atomes (He, Ne, ...). Avant d'étudier le système de N particules, on étudie le Hamiltonien et la fonction de partition individuels. En effet, on a vu que dans l'approximation de M-B, on pouvait faire comme si les particules étaient discernables (à un facteur $1/N!$ près).

Hamiltonien individuel

- * Le Hamiltonien individuel contient la contribution des degrés de liberté de **translation** et celle des degrés de liberté **internes** i.e. liés à la structure interne des atomes (e^- , noyaux).
- * Comme on néglige les interactions (donc les collisions) entre atomes, la structure interne d'un atome ne dépend pas de la position ni de l'impulsion de l'atome considéré. Les degrés de liberté de translation et les degrés de liberté internes sont donc **découplés**² et on peut écrire : $h = h_{\text{translation}} + h_{\text{interne}}$.
- * Conséq. Un état individuel λ est caractérisé par la donnée d'un couple d'états propres (λ_t, λ_i) des hamiltoniens h_t et h_i respectivement. L'énergie associée est $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{\lambda_t} + \varepsilon_{\lambda_i}$. On peut alors factoriser la fonction de partition individuelle :

$$z = \sum_{\lambda} e^{-\beta\varepsilon_\lambda} = \sum_{(\lambda_t, \lambda_i)} e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda_t} + \varepsilon_{\lambda_i})} = \sum_{\lambda_t} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_t}} \sum_{\lambda_i} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_i}}, \quad (5.1)$$

soit $\boxed{z = z_t z_i}$ où z_t et z_i sont les fonctions de partition individuelles de translation et interne respectivement.

1. On retrouve facilement l'OG de la longueur d'onde de de Broglie thermique en considérant $p\bar{\lambda} \sim h$ (Heisenberg) avec $p^2/2m \sim kT$ i.e. $\bar{\lambda}$ représente l'extension spatiale de la fonction d'onde d'un atome d'énergie comparable à kT .

2. En termes plus mathématiques, les deux parties du hamiltonien commutent et les sous-espaces de Hilbert correspondants sont orthogonaux.

Degrés de liberté de translation

* Dans un premier temps, on oublie la structure interne i.e. on considère la particule comme **ponctuelle**.

* Hamiltonien individuel : $h_t = p^2/2m$ et niveaux d'énergie : $\varepsilon_{\lambda_t} = \hbar^2 k^2/2m$ où \vec{k} est quantifié à cause des conditions aux limites. Le fondamental est $\varepsilon_0 = 0$.³

* Approximation continue \Rightarrow densité de microétats en énergie : $\rho(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$.

* Fonction de partition individuelle : $z_t = \sum_{\lambda_t} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_t}} = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} I$,
avec :

$$I = \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = \int_0^\infty y e^{-\beta y^2} 2y dy = \frac{1}{\beta} \int_0^\infty e^{-\beta y^2} dy = \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^\infty e^{-z^2} \frac{dz}{\sqrt{\beta}} = \frac{(kT)^{3/2}}{2} \sqrt{\pi}, \quad (5.2)$$

soit $\boxed{z_t = \frac{V}{\lambda^3}}$ où $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ (longueur d'onde de de Broglie thermique).⁴

* Rq. 1. On peut faire le calcul dans l'espace des \vec{k} . Dans ce cas, l'approximation continue s'écrit en utilisant le volume d'une maille élémentaire $(2\pi)^3/V$:

$$\sum_{(k_x, k_y, k_z) \in \mathbb{Z}^3} \frac{(2\pi)^3}{V} f(\vec{k}) = \iiint f(\vec{k}) d\vec{k}. \quad (5.3)$$

On en déduit :

$$z_t = \sum_{\vec{k}} e^{-\beta\varepsilon(\vec{k})} = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\int_{-\infty}^\infty e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} dk \right)^3 = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\sqrt{\frac{2\pi mkT}{\hbar^2}} \right)^3 = \frac{V}{\lambda^3}. \quad (5.4)$$

* Rq. 2. z s'écrit comme le produit du volume V par une fonction de T seulement.

* Rq. 3. Validité de l'approximation de M-B : $z_t e^{\beta\varepsilon_0} \gg N$ implique, avec $\varepsilon_0 = 0$, $z_t = V/\lambda^3 \gg N$ soit $\boxed{l = (V/N)^{1/3} \gg \lambda}$ i.e. la distance λ sur laquelle se manifestent les effets quantiques doit être petite devant la distance moyenne entre les atomes du gaz. On retrouve ici directement la condition de densité faible et température élevée. En général, c'est l'hypothèse "sans interaction" qui devient fautive bien avant l'approximation de M-B.

Degrés de liberté internes

* Nuage électronique : mouvement des e^- dans le champ des noyaux :

$$z_e = \sum_{\lambda_e} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_e}} = \sum_{\varepsilon_{\lambda_e}} g(\varepsilon_{\lambda_e}) e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_e}} = g(\varepsilon_{\lambda_{e0}}) e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_{e0}}} \left(1 + \sum_{\varepsilon_{\lambda_e} > \varepsilon_{\lambda_{e0}}} \frac{g(\varepsilon_{\lambda_e})}{g(\varepsilon_{\lambda_{e0}})} e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda_e} - \varepsilon_{\lambda_{e0}})} \right). \quad (5.5)$$

3. Cf. chapitre 1 pour la particule libre dans un volume V et la justification de l'approximation continue.

4. On utilise la même notation λ pour la longueur d'onde de de Broglie thermique et pour un état individuel... Attention aussi aux préfacteurs : ici $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ alors qu'on avait posé $\bar{\lambda} = \hbar/\sqrt{3mkT}$.

- La dégénérescence du niveau électronique fondamental correspond à la dégénérescence de spin $2s + 1$.⁵
- $\varepsilon_{\lambda_e} - \varepsilon_{\lambda_{e0}} \sim 1$ eV ce qui correspond à une température de 12000 K. À T ambiante, on a donc $e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda_e} - \varepsilon_{\lambda_{e0}})} \ll 1$.
- Comme il y a un nombre fini et petit d'électrons par atome, $g(\varepsilon_{\lambda_e})$ reste d'ordre 1. On a donc :

$$z_e = (2s + 1)e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_{e0}}} \quad (5.6)$$

- Dans la suite, on prendra $\varepsilon_{\lambda_{e0}} = 0 \Rightarrow$ énergies à une constante près.
- * Noyau : mouvement des nucléons au sein du noyau : $\varepsilon_{\lambda_n} - \varepsilon_{\lambda_{n0}} \sim 1$ MeV. Ce degré de liberté est dit complètement "gelé" et on peut les oublier dans la suite (cf. paragraphe 5.1.2).

Propriétés thermodynamiques du GP monoatomique

- * Fonction de partition canonique du système à N particules :

$$Z = \frac{1}{N!} \left[(2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} \right]^N. \quad (5.7)$$

- * Énergie libre : Stirling $\Rightarrow F = -NkT \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 + \ln(2s + 1) \right]$ ou encore $F = NkT \ln \left(\frac{N\lambda^3}{eV(2s + 1)} \right)$.

Rq. F est bien **extensive**. Cela provient du facteur d'indiscernabilité $1/N!$ \Rightarrow lien avec le paradoxe de Gibbs.

- * Énergie moyenne : $\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{3N}{2} \ln \beta \right) = \frac{3N}{2}$ soit :

$$\bar{E} = \frac{3}{2} NkT \Rightarrow 1^{\text{ère}} \text{ équation d'état du GP.} \quad (5.8)$$

Rq. 1. On pouvait aussi appliquer le théorème d'équipartition.

Rq. 2. \bar{E} est indépendante de V (signature de l'absence d'interactions).

- * Capacité calorifique : $C_V = \frac{3}{2} Nk$ est indépendante de T .

\Rightarrow Chaleur spécifique molaire : $c_V = \frac{\mathcal{N}_A}{N} C_V = \frac{3}{2} R$ avec $R = k\mathcal{N}_A = 8.31$ J/K/mol (constante des gaz parfaits).

- * Entropie :

$$S = \frac{\bar{E} - F}{T} = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} + \ln(2s + 1) \right]. \quad (5.9)$$

C'est la **formule de Sackur et Tetrode**. On vérifie que S est bien extensive.

5. En toute rigueur, cette dégénérescence est plutôt celle du moment cinétique total $J = L + S$. Celle-ci vaut $(2l+1)(2s+1)$ (nombres de valeurs propres associées aux deux nombres quantiques l et s). Ici, on prend uniquement en compte la dégénérescence de spin (on prend $l = 0$) étant entendu qu'il y a des cas où la "structure fine" de l'atome peut intervenir.

* Pression : $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \Rightarrow pV = NkT \Rightarrow 2^{\text{ème}}$ équation d'état du GP.

On retrouve la **loi de Boyle-Mariotte** découverte expérimentalement au XIX^{ème} s.

* Potentiel chimique⁶ : $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \left[\ln \left(\frac{(2s+1)V}{\lambda^3} \right) - \ln N \right]$ soit

$$\mu = kT \ln \left(\frac{N\lambda^3}{(2s+1)V} \right) = \mu \left(T, \frac{N}{V} \right) \Rightarrow 3^{\text{ème}}$$
 équation d'état du GP. (5.10)

Rq. L'approximation de M-B ($N\lambda^3/V \ll 1$) entraîne $\mu < 0$ et $F < 0$ i.e. la contribution **entropique** $-TS$ à l'énergie libre F domine la contribution de l'énergie moyenne \bar{E} i.e. apporter une particule supplémentaire au gaz fait diminuer l'enthalpie libre G (le gain en entropie dépasse l'augmentation en énergie).

5.1.2 Notion de degrés de liberté “gelés”

* Selon que kT est très grand ou très petit devant l'écart d'énergie caractéristique $\Delta\varepsilon$ entre deux états individuels, on peut distinguer deux cas limites lors du calcul de la fonction de partition individuelle $z = \sum_{\lambda} e^{-\beta\varepsilon_{\lambda}}$ d'un degré de liberté donné. On généralise ici ce qu'on a vu sur l'exemple du GP monoatomique. Dans la suite, on se demandera systématiquement si on peut se placer dans l'un des cas suivants pour simplifier les calculs.

* 1^{er} cas : $kT \gg \Delta\varepsilon \Rightarrow$ l'agitation thermique est assez grande pour induire des états fortement excités. Le degré de liberté est dit **totalemment activé**. On peut alors utiliser l'**approximation continue** pour calculer z .

Ex. Degrés de liberté de translation du GP car $\Delta\varepsilon \simeq 4\pi^2\hbar^2/2mL^2 \simeq 10^{-37}$ J (avec $L = 1$ cm et $m = 10^{-26}$ kg) et $kT \simeq 4 \cdot 10^{-21}$ J.

* 2^{ème} cas : $kT \ll \Delta\varepsilon \Rightarrow$ seul le niveau fondamental est peuplé et⁷ $z \simeq g(\varepsilon_{\lambda_0})e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_0}}$. Le degré de liberté est dit **totalemment gelé**. Il ne contribue à F , \bar{E} , ou S que par la constante ε_{λ_0} (donc ne change pas C_V).

Ex. Degrés de liberté électroniques ou nucléaire du GP (cf. ci-dessus).

* Dans le cas intermédiaire où $kT \sim \Delta\varepsilon$, le degré de liberté est dit **partiellement activé**. Il y a une probabilité non négligeable de trouver des états excités mais le passage au continu n'est toutefois pas possible. Il faut alors effectuer un calcul direct de z .

6. On peut aussi utiliser $G = \mu N = F + pV = F + NkT$.

7. On factorise par le fondamental :

$$z_e = \sum_{\varepsilon_{\lambda}} g(\varepsilon_{\lambda})e^{-\beta\varepsilon_{\lambda}} = g(\varepsilon_{\lambda_0})e^{-\beta\varepsilon_{\lambda_0}} \left(1 + \sum_{\varepsilon_{\lambda} > \varepsilon_{\lambda_0}} \frac{g(\varepsilon_{\lambda})}{g(\varepsilon_{\lambda_0})} e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda_0})} \right). \quad (5.11)$$

Comme $\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda_0} \gg kT$, les termes dans la dernière somme sont négligeables à condition toutefois que la dégénérescence n'augmente pas trop vite avec ε_{λ} (à vérifier au cas par cas).

5.1.3 Gaz parfait diatomique (\rightarrow tutorats 8-9)

Hamiltonien individuel

- * Le Hamiltonien associé à la structure interne contient des termes correspondant aux degrés de liberté de vibration et de rotation : $h = h_{\text{translation}} + h_{e^-} + h_{\text{noyaux}} + h_{\text{vibration}} + h_{\text{rotation}}$.
- * De même que pour le GP monoatomique, le découplage entre $h_{\text{translation}}$ et h_{interne} résulte de l'absence d'interactions. On suppose de plus que les différents degrés de liberté internes sont aussi **découplés**. Cette approximation sera discutée plus loin.
- * Dans l'approximation de M-B, la fonction de partition canonique s'écrira donc⁸ :

$$Z = \frac{1}{N!} \left[(2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \right]^N z_{\text{vib}}^N z_{\text{rot}}^N. \quad (5.12)$$

Degrés de liberté de vibration

- * Approximation de Born-Oppenheimer : les noyaux sont séparés en moyenne d'une distance fixe $r_0 \simeq 1-2$ Å indépendante de la température. Cette approximation des "noyaux fixes" est justifiée car $m_{\text{noy}} \gg m_{e^-}$. Elle entraîne que la densité électronique dépend de la position relative des noyaux mais pas de leur vitesse.
- * On peut alors calculer l'**énergie potentielle** $e_p(r)$ de la molécule qui résulte de la compétition entre répulsion électrostatique (des noyaux et des nuages électroniques⁹) et affinité chimique des deux atomes (à l'origine de la liaison chimique) $\Rightarrow e_p(r)$ présente un minimum en r_0 .
- * Approximation harmonique : sous l'effet des fluctuations thermiques, les noyaux vibrent autour de leur position d'équilibre $\Rightarrow e_p(r) = -e_0 + \frac{1}{2}(r - r_0)^2 \frac{d^2 e_p}{dr^2}(r_0) \Rightarrow$ on modélise le degré de liberté de vibration¹⁰ par un **oscillateur harmonique quantique à une dimension** de pulsation propre :

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{m_R} \frac{d^2 e_p}{dr^2}(r_0)}, \quad (5.13)$$

où $m_R = m_A m_B / (m_A + m_B)$ est la masse réduite.

- Hamiltonien : $h_{\text{vib}} = \frac{p_x^2}{2m_R} + \frac{1}{2} m_R \omega^2 x^2$ avec $x = r - r_0$ et à la constante $-e_0$ près.
- États stationnaires : $|n\rangle = \phi_n(\hat{x}) = e^{-\frac{\hat{x}^2}{2}} h_n(\hat{x})$ où $\hat{x} = x/\sqrt{\hbar/m\omega}$ et h_n est le polynôme de Hermite de degré n .

8. La masse intervenant dans λ est la masse totale de la molécule $m_A + m_B$. De plus, en toute rigueur, il faudrait écrire " $2s+1$ " = $(2l+1)(2s+1)(2I_A+1)(2I_B+1)$ où I_A et I_B correspondent aux moments cinétiques des noyaux A et B . On considérera de toute façon que les degrés de liberté électroniques et nucléaires sont gelés.

9. Le couplage entre vibration et degrés de liberté électroniques et nucléaires est donc implicitement pris en compte dans la modélisation envisagée ici.

10. Pour une molécule diatomique, les modes de vibration transverses se confondent avec les modes de rotation. Il y a donc un seul degré de liberté de vibration, au sens de "un seul OH" ou "un seul degré de liberté de position" associé à la vibration (car un OH contient en fait deux degrés de liberté x et p_x ...).

- Niveaux d'énergie **non dégénérés** caractérisés par un seul nombre quantique $n \in \mathbb{N}$:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega.$$

- * Température caractéristique de la vibration : $\Delta\varepsilon = \hbar\omega \Rightarrow$ on introduit $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k}$.

- Cette température est d'autant plus grande que les noyaux sont légers et que les forces interatomiques sont intenses.¹¹
- O.G. $\theta_v(\text{H}_2) \simeq 6200 \text{ K}$, $\theta_v(\text{HCl}) \simeq 4200 \text{ K}$, $\theta_v(\text{O}_2) \simeq 2300 \text{ K}$, $\theta_v(\text{Cl}_2) \simeq 800 \text{ K}$.
- Conséq. Pour $T \ll \theta_v \simeq 1000 \text{ K}$, le degré de liberté de vibration est totalement gelé. En pratique, à T_{amb} , cette approximation n'est pas valable et un traitement quantique de la vibration s'impose.

- * Fonction de partition : $z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$ soit $z_{\text{vib}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$ (fonction de T seulement).

- * Énergie moyenne : $\bar{E}_{\text{vib}} = N\bar{\varepsilon}_{\text{vib}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_{\text{vib}} \Rightarrow \bar{E}_{\text{vib}} = \frac{Nk\theta_v}{2} \coth\left(\frac{\theta_v}{2T}\right)$.

- * Capacité calorifique : $C_{\text{vib}} = Nk \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \frac{1}{4 \sinh^2\left(\frac{\theta_v}{2T}\right)}$.

- Limite $T \gg \theta_v$: $C_{\text{vib}} \simeq Nk$ (équipartition pour un OH 1D classique).
- Limite $T \ll \theta_v$: $C_{\text{vib}} \simeq Nk \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} \rightarrow 0$ exponentiellement pour $T \rightarrow 0$.¹²
- Allure de C_{vib} :

Degrés de liberté de rotation

- * On considère tout d'abord le cas d'un GP diatomique A-B **hétéronucléaire** (i.e. A≠B donc noyaux discernables). Le cas homonucléaire est discuté plus bas. On s'intéresse aux mouvements de rotation à distance entre noyaux fixée i.e. on néglige le couplage rotation-vibration.
- * La rotation implique **deux** degrés de liberté : les deux angles d'Euler θ et ϕ . En mécanique classique, l'**énergie cinétique de rotation** s'écrit $E_{\text{rot}} = \frac{\vec{\sigma}^2}{2I} = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta)$ où $\vec{\sigma}$ désigne le moment cinétique et I le moment d'inertie de la molécule par rapport à son

11. $\frac{d^2 e_p}{dr^2}(r_0) \simeq \frac{e_0}{r_0^2}$ et r_0 peut être considéré comme indépendant de la molécule.

12. Ce comportement exponentiel est caractéristique du gel progressif d'un degré de liberté. Ici, avec $g_n = 1$ pour tout n , on a $z_{\text{vib}} \simeq e^{-\beta\hbar\omega/2} (1 + e^{-\beta\hbar\omega}) \Rightarrow \bar{E}_{\text{vib}} \simeq N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega}\right) \Rightarrow C_{\text{vib}} \simeq N\hbar\omega \left(\frac{\hbar\omega}{kT^2}\right) e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$.

centre de masse : $I \simeq m_R r_0^2$.¹³

* On modélise les deux degrés de liberté de rotation par un **rotateur quantique rigide**.

· Hamiltonien : $h_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2I}$ où \vec{L} est le moment cinétique orbital.

· États stationnaires : $|l, m\rangle = Y_l^m(\theta, \phi)$ (harmoniques sphériques) avec $L_z|l, m\rangle = m\hbar|l, m\rangle$ et $L^2|l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2|l, m\rangle$ où $-l \leq m \leq l$.

· Niveaux d'énergie caractérisés par deux nombres quantiques $l \in \mathbb{N}$ et $-l \leq m \leq l$ et

dégénérés $(2l+1)$ fois : $\varepsilon_{l,m} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$.

* Température caractéristique de la rotation : $\Delta\varepsilon = \hbar^2/2I \Rightarrow$ on introduit $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$.

· Cette température est d'autant plus grande que la molécule est petite et légère.

· O.G. $\theta_r \simeq 1$ K si A et B \neq H, $\theta_r \simeq 10$ K si A ou B = H et $\theta_r \simeq 85$ K pour H₂.¹⁴

· Conséq. Sauf pour H₂ ou D₂, on a $T_{\text{amb}} \gg \theta_r \Rightarrow$ les degrés de liberté de rotation sont totalement activés \Rightarrow limite classique, approximation continue, équipartition...

* Fonction de partition¹⁵ : $z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-\beta \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}} = \int_0^{\infty} (2l+1)e^{-\beta \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}} dl = \int_0^{\infty} e^{-\frac{x\hbar^2}{2kTI}} dx$

soit $z_{\text{rot}} = \frac{T}{\theta_r}$ (fonction de T seulement).

* Énergie moyenne : $\bar{E}_{\text{rot}} = N\bar{\varepsilon}_{\text{rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_{\text{rot}} \Rightarrow \bar{E}_{\text{rot}} = NkT$ i.e. équipartition avec deux degrés de liberté quadratiques indépendants.

* Capacité calorifique : $C_{\text{rot}} = Nk$.

* Rq. Ce qui précède n'est valable que si $T \gg \theta_r$. Le développement aux ordres supérieurs en T grâce à la formule de MacLaurin sera vue en tutorat.

Allure de C_{rot} :

* Exercice : dans le cas peu réaliste où les degrés de liberté sont gelés, i.e. pour $T \ll \theta_r$, montrer qu'on retrouve un comportement exponentiel de la capacité calorifique.¹⁶

Capacité calorifique du GP diatomique hétéronucléaire

13. Cette écriture néglige la rotation propre de la molécule i.e. le moment d'inertie dû aux électrons. Pour montrer $I = m_R r_0^2$, écrire $I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2$ avec $r_A + r_B = r_0$ et $m_A r_A = m_B r_B$.

14. Pour H₂, $m \simeq 10^{-27}$ kg et $r_0 \simeq 10^{-10}$ m $\Rightarrow I \simeq 10^{-47}$ kg m². Comme $\hbar \simeq 10^{-34}$ Js et $k \simeq 10^{-23}$ J/K, on trouve $\theta_r \simeq 100$ K.

15. Attention à ne pas confondre le nombre quantique l avec un microétat ℓ . L'approximation continue est écrite ici en fonction de l (avec $\Delta l = 1$).

16. On écrit z_{rot} en ne considérant que les deux premiers niveaux $l = 0$ ($g_0 = 1$) et $l = 1$ ($g_1 = 3$) : $z_{\text{rot}} \simeq 1 + 3e^{-2\frac{\theta_r}{T}} \Rightarrow \ln z_{\text{rot}} \simeq 3e^{-2\beta k\theta_r} \Rightarrow \bar{E}_{\text{rot}} \simeq 6Nk\theta_r e^{-2\frac{\theta_r}{T}} \Rightarrow C_{\text{rot}} \simeq 12Nk \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-2\frac{\theta_r}{T}}$.

Remarques complémentaires* Cas du GP diatomique homonucléaire

- Si $A=B$, le traitement quantique de la rotation impose la prise en compte du postulat de symétrisation par rapport à l'échange des noyaux \Rightarrow distinguer selon que A est un boson ou un fermion (cf. tutorat 9).
- Les degrés de liberté de spin nucléaire et de rotation sont alors couplés.
- Sauf pour H_2 ou D_2 , ces effets quantiques ne sont pas observables.

* Anharmonicité des vibrations : l'énergie potentielle $u(r)$ n'est pas strictement harmonique \Rightarrow prendre en compte des termes d'ordre supérieur (OH anharmonique).* Couplage rotation-vibration (négligable en général)

- Rotation \Rightarrow force centrifuge $\Rightarrow r$ change.
- Vibration $\Rightarrow r$ change $\Rightarrow I$ change.

5.1.4 Généralisation au gaz parfait polyatomique**Degrés de liberté de vibration**

- * Ex. Molécule triatomique coudée : 3 degrés de liberté de vibration.
- * Général. Molécule non linéaire à n atomes $\Rightarrow 3n - 6$ degrés de liberté de vibration.¹⁷
- * Conséq. $3n - 6$ oscillateurs harmoniques quantiques 1D **couplés** \Rightarrow décomposition en **modes normaux** de vibration¹⁸ i.e. OH fictifs indépendants de pulsations ω_α et de nombres quantiques $n_\alpha \Rightarrow$ pour $T \gg \theta_{v\alpha}$, $C_{\text{vib}} = (3n - 6)Nk$.

Degrés de liberté de rotation

- * Les degrés de liberté de rotation correspondent aux angles d'Euler. Comme précédemment, on a en général $T \gg \theta_r$. On en déduit :
- * Molécule linéaire¹⁹ : 2 degrés de liberté de rotation $\Rightarrow C_{\text{rot}} = Nk$.
- * Molécule non linéaire : 3 degrés de liberté $\Rightarrow C_{\text{rot}} = \frac{3}{2}Nk$.

Thermodynamique du GP polyatomique

- * Si on note z_i la fonction de partition correspondant aux degrés de liberté internes, on a :

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N z_i(T)^N \Rightarrow F = NkT \ln \left(\frac{N\lambda^3}{eV} \right) - NkT \ln(z_i(T)) . \quad (5.14)$$

17. On a $3n$ degrés de liberté de position en tout : -3 pour la translation du centre de masse et -3 pour l'orientation globale (angles d'Euler). Pour une molécule linéaire à n atomes, on a $3n - 5$ degrés de liberté de vibration car il n'y a que deux angles d'Euler.

18. Cette approche sera vue en détails au chapitre 7 lors de l'étude du gaz de phonons.

19. Le postulat de symétrisation doit alors être pris en compte. Cela conduit à $z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\theta_r}$ où le facteur de symétrie σ vaut 2 pour des molécules symétriques (CO_2 , C_2H_2) et 1 pour des molécules non symétriques (N_2O).

- * On en déduit que l'énergie moyenne du GP polyatomique (donc sa capacité calorifique) diffère de celle du GP monoatomique à cause des degrés de liberté internes mais que la pression et le potentiel chimiques sont inchangés : $pV = NkT$ et $\mu = kT \ln \left(\frac{N\lambda^3}{Vz_i(T)} \right)$.

5.2 Les gaz réels

- * En général, lorsqu'on abaisse la température ou qu'on augmente la pression dans un gaz moléculaire "standard," c'est l'hypothèse **sans interaction** ($l \gg e$) qui devient fautive avant l'approximation de M-B ($l \gg \lambda$).
- * En particulier, le modèle du gaz parfait ne permet pas de rendre compte du phénomène de **liquéfaction** d'un gaz qui est la manifestation à l'échelle macroscopique des interactions microscopiques entre particules ("comportement collectif").
- * Pour simplifier, nous considérons ici le cas de particules **sphériques sans structure interne** à la limite classique.²⁰

5.2.1 Modélisation des interactions dans un gaz réel

- * Hamiltonien : $H = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} + U(\{\vec{r}_j\})$ où l'énergie potentielle d'interaction totale U ne dépend que des positions $\{\vec{r}_j\}$ des centres de masse des particules.
- * Fonction de partition canonique classique pour des particules indiscernables :

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{E}} e^{-\beta \left(\sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} + U(\{\vec{r}_j\}) \right)} d\vec{r}_j d\vec{p}_j = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \int_{\mathcal{V}^N} e^{-\beta U(\{\vec{r}_j\})} d\vec{r}_j, \quad (5.15)$$

où la dernière intégrale est notée Y et appelée **intégrale de configuration**. Pour $U \ll kT$, on a $Y = V^N$ et on retrouve le GP monoatomique. Pour $U \sim kT$, on s'attend à la possibilité d'une transition de phase.

- * Hyp. 1. Interactions à deux particules
 - Comme les interactions sont à courte portée, les interactions à plus de deux corps sont très peu probables dans un gaz. On ne prend donc en compte que les interactions à **deux** particules seulement :

$$U(\{\vec{r}_j\}) = \sum_{i>j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (5.16)$$

où on a introduit $u(r)$ l'énergie potentielle d'interaction de deux particules dont les centres de masse sont séparés d'une distance r .²¹

20. Si on prend en compte les degrés de liberté internes du gaz réel, ceux-ci ne sont plus découplés des degrés de liberté de translation ce qui complique sérieusement le problème. . .

21. On suppose que u ne dépend que de la norme de \vec{r} (isotropie) car les particules sont supposées sphériques et sans structure interne. $u(r)$ est aussi appelée plus simplement énergie d'interaction de paire. Les sommes sont ici des sommes doubles sur les indices i et j .

- Deux contributions à $u(r)$: **répulsion stérique** à très courte distance (résulte du principe de Pauli sur les deux nuages électroniques) et **interactions attractives de van der Waals** à plus longue distance (décroissent en $1/r^6$ et résultent des interactions entre dipôles électriques permanents ou dipôles instantanés induits par les fluctuations des nuages électroniques).²²

$$\Rightarrow \text{Modèle pour } u(r) : \text{ potentiel de Lennard-Jones : } \boxed{u(r) = u_0 \left[\left(\frac{\rho_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{r} \right)^6 \right]}.$$

- O.G. 1. $\rho_0 \simeq \text{qq A} \Rightarrow$ interaction à courte portée.
 - O.G. 2. $u_0 \simeq 10^{-2} \text{ eV} \simeq kT$ à $T_{\text{amb}} \Rightarrow$ possibilité de transition de phase.
 - Rq. $u(d_0) = 0$ avec $d_0 = \rho_0/2^{1/6} \simeq 0.9\rho_0 \simeq$ distance minimale d'approche entre deux particules \simeq diamètre d'une **sphère dure** équivalente à une particule.
- * Hyp. 2. Approximation de champ moyen : on remplace l'énergie potentielle d'interaction d'une particule j_0 avec toutes les autres par sa valeur moyenne sur toutes les configurations $\{\vec{r}_i\}_{i \neq j_0}$ i.e.

$$\boxed{\sum_{i \neq j_0} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0}|) \rightarrow \sum_{i \neq j_0} \langle u(|\vec{r}_i - \vec{r}_{j_0}|) \rangle_{\{\vec{r}_i\}_{i \neq j_0}} = U_{\text{eff}}(\vec{r}_{j_0})}. \quad (5.17)$$

où U_{eff} est appelée **énergie potentielle effective d'interaction**.

- Justification : cette approximation repose sur le fait que la molécule j_0 voit les $N - 1$ autres particules comme un "nuage continu" que l'on peut considérer comme uniformément réparti. Elle revient donc à négliger les **corrélations de position** entre particules.

- Conséq. $U(\{\vec{r}_j\}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N U_{\text{eff}}(\vec{r}_j)$. Grâce à l'approximation de champ moyen, le Hamil-

tonien peut s'écrire $H = \sum_{j=1}^N h_j$ avec $\boxed{h_j = \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} U_{\text{eff}}(\vec{r}_j)}$. C'est le Hamiltonien d'un système de N particules **indépendantes mais soumises à un potentiel effectif** résultant de l'interaction avec les $N - 1$ autres particules. On en déduit :

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} \left(\int_{\mathcal{V}} e^{-\frac{1}{2} \beta U_{\text{eff}}(\vec{r})} d\vec{r} \right)^N}, \quad (5.18)$$

où \mathcal{V} désigne l'espace accessible à une particule.

- * Estimation de $U_{\text{eff}}(\vec{r})$

- Def. **Densité locale** de particules : $n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$. Alors $n(\vec{r})d\vec{r}$ représente le nombre de particules dans le volume $d\vec{r}$ autour du point \vec{r} . On a la condition de **normalisation** : $\int_{\mathcal{V}} n(\vec{r})d\vec{r} = N$.

²². On distingue trois contributions aux forces de van der Waals : (i) les forces de Keesom entre deux molécules polaires : $u_K(r) \sim -\mu_1\mu_2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT r^6$, (ii) les forces de Debye entre une molécule polaire et un dipôle induit : $u_D(r) \sim -\alpha_2\mu_1^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6$ et (iii) les forces de London entre deux dipôles induits : $u_L(r) \sim -4\nu\alpha_1\alpha_2/(4\pi\epsilon_0)^2 r^6$, où μ désigne un moment dipolaire permanent et α une polarisabilité.

- Prop. Pour un fluide **homogène** i.e. invariant par translation, $\langle n(\vec{r}) \rangle_{\{\vec{r}_j\}} = \frac{N}{V}$.
- D'après la définition (5.17), on a $U_{\text{eff}}(r_{j_0}^{\vec{r}}) = \int_{\mathcal{V}} u(|\vec{r} - r_{j_0}^{\vec{r}}|) \sum_{i \neq j_0} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle_{\{\vec{r}_i\}_{i \neq j_0}} d\vec{r}$.

La quantité $\langle \tilde{n}(\vec{r}) \rangle = \sum_{i \neq j_0} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle_{\{\vec{r}_i\}_{i \neq j_0}}$ apparaît alors comme la densité locale moyenne dans le “nuage” formé par les $N - 1$ particules **sachant que** la particule j_0 est en $r_{j_0}^{\vec{r}}$.

- On assimile les particules à des sphères dures de rayon $r_0 = d_0/2$ donc de “volume propre” $v_0 = 4\pi r_0^3/3$. Une particule exclut une sphère de rayon d_0 soit un volume $8v_0$. Le “nuage” des $N - 1$ autres particules a donc accès à un volume $V - 8v_0$. De plus, dans l'approximation de champ moyen, on traite les $N - 1$ particules $i \neq j_0$ comme un milieu homogène. On a donc :

$$\langle \tilde{n}(\vec{r}) \rangle = 0 \text{ si } |\vec{r} - r_{j_0}^{\vec{r}}| < d_0 \quad (5.19)$$

$$\langle \tilde{n}(\vec{r}) \rangle = \frac{N - 1}{V - 8v_0} \simeq \frac{N}{V} \text{ sinon.} \quad (5.20)$$

On en déduit :

$$U_{\text{eff}}(r_{j_0}^{\vec{r}}) = \frac{N}{V} \int_{|\vec{r} - r_{j_0}^{\vec{r}}| > d_0} u(|\vec{r} - r_{j_0}^{\vec{r}}|) d\vec{r} = \frac{N}{V} \int_{d_0}^{\infty} 4\pi r^2 u(r) dr. \quad (5.21)$$

Cette expression est indépendante de $r_{j_0}^{\vec{r}}$ et peut être notée $U_0 = -2a \frac{N}{V}$ avec :

$$a = -2\pi \int_{d_0}^{\infty} r^2 u(r) dr. \quad (5.22)$$

- Rq. $a > 0$ est défini à condition que les interactions soient **à courte portée** i.e. $u(r)$ décroît plus vite que $1/r^3$.
- Ex. Lennard-Jones $\Rightarrow U_0 = -\frac{64}{3} \frac{N}{V} u_0 v_0$.

* Fonction de partition du gaz réel : on remplace $U_{\text{eff}}(\vec{r})$ par U_0 dans l'équation (5.18) en tenant compte du fait que le volume exclu pour une particule²³ vaut $V_0 = Nb$ où $b = \frac{2}{3} \pi d_0^3 = 4v_0$ est le **covolume**. On trouve :

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} (V - V_0)^N e^{-\frac{1}{2} \beta N U_0}, \quad (5.23)$$

soit avec les expressions de V_0 et U_0 :

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[\left(1 - \frac{Nb}{V} \right) e^{\beta a \frac{N}{V}} \right]^N, \quad (5.24)$$

où on reconnaît $Z_{\text{GP}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$.

23. En fait, l'estimation du volume exclu pose problème puisqu'elle dépend de la configuration des particules : on pourrait prendre $V_0 = 8Nv_0$ dans le cas où les volumes exclus ne se recouvrent pas et environ 6 fois moins dans le cas d'un empilement compact (cf. Schwabl, p. 243). Par comparaison avec le développement du viriel à l'ordre 2 (cf. paragraphe 5.3.2), on voit qu'il faut prendre $V_0 = 4Nv_0$. L'argument suivant proposé par DGLR est moyennement convaincant : pour une paire de particules, le volume exclu vaut $\frac{4}{3} \pi d_0^3$ et il y a $\frac{N(N-1)}{2}$ paires de particules d'où un volume exclu total $\frac{N(N-1)}{2} \frac{4}{3} \pi d_0^3$ et un volume exclu par particule $V_0 = \frac{1}{N} \frac{N(N-1)}{2} \frac{4}{3} \pi d_0^3 \simeq \frac{N}{2} \frac{4}{3} \pi d_0^3$.

5.2.2 Propriétés thermodynamiques du gaz de van der Waals

* Énergie libre : $F = F_{\text{GP}} - NkT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - a \frac{N^2}{V}$ (extensive).

* Pression : $p = p_{\text{GP}} + \frac{NkT}{1 - \frac{Nb}{V}} \frac{Nb}{V^2} - a \frac{N^2}{V^2}$ soit $p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \frac{1}{1 - \frac{Nb}{V}} \right) - a \frac{N^2}{V^2}$ d'où :

$$\boxed{\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT \Rightarrow \text{équation d'état de van der Waals.}} \quad (5.25)$$

· Rq. 1. Terme en $aN^2/V^2 \Rightarrow$ pression plus faible que GP à cause du potentiel attractif et $\sim (N/V)^2$ car interactions de paires.

· Rq. 2. Terme en $Nb \Rightarrow$ portée non nulle des interactions.

* Énergie moyenne : $\bar{E} = \bar{E}_{\text{GP}} - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\beta a N^2}{V} \right)$ soit :

$$\boxed{\bar{E} = \frac{3}{2} NkT - a \frac{N^2}{V}.} \quad (5.26)$$

Le premier terme est l' E_c du gaz et le second correspond à l' E_p d'interaction ($= NU_0/2$).

* Capacité calorifique : $C_V = C_{V\text{GP}} = \frac{3}{2} Nk$.

* Entropie : $S = S_{\text{GP}} + Nk \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) < S_{\text{GP}}$ car moins de volume accessible.

5.2.3 La transition gaz-liquide

Isothermes de van der Waals

* Pression $p(T, V, N)$ à T et N fixés : $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{2aN^2}{V^3} - \frac{NkT}{(V - Nb)^2}$

$\Rightarrow p(V)$ passe par un extremum lorsque $V - Nb = \sqrt{\frac{kT}{2aN}} V^{3/2}$. On résout graphiquement et on trouve :

· (i) pour $T > T_c$, p décroît continûment avec V . On parle de **fluide supercritique**.

· (ii) pour $T < T_c$, p présente une zone d'**instabilité** où p croît avec V (i.e. $\chi_T < 0$).

· Le point C qui marque le changement de comportement est appelé **point critique** et a pour coordonnées²⁴ : $V_c = 3Nb$, $kT_c = \frac{8a}{27b}$ et $p_c = \frac{a}{27b^2}$.

* Allure des isothermes et courbe spinodale

24. Ce point correspond à la tangence des courbes $V - Nb$ et $\sqrt{\frac{kT}{2aN}} V^{3/2}$ i.e. $\frac{3}{2} \sqrt{\frac{kT}{2aN}} V_c^{1/2} = 1$ d'où en injectant dans $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$, $V_c - Nb = \frac{2}{3} V_c$.

- V grand : compressibilité forte et U négligeable \Rightarrow gaz \simeq parfait.
- V petit : compressibilité faible, $V \simeq Nb$ et $U \simeq E_c \Rightarrow$ **liquide**. Alors les hypothèses permettant d'établir l'équation de van der Waals (interactions à deux particules seulement, pas de corrélations de position, densité faible) sont **injustifiées**.²⁵
- Expérimentalement, on teste les prédictions en mesurant le "facteur de compression au point critique" : $\frac{p_c V_c}{NkT_c} = \frac{3}{8} = 0.375$ indépendamment du gaz considéré. Pour He, Ne, H₂ ou N₂, on trouve bien un rapport constant et $\simeq 0.3$ mais pour les molécules polaires H₂O ou NH₃, on a 0.23 et 0.24 respectivement.

Équilibre liquide-vapeur

* Énergie libre $F(T, V, N)$ à $T < T_c$ et N fixés :

$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = -p \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T, N} = \frac{V}{\chi T} \Rightarrow$ dans la zone d'instabilité, F est une fonction **concave** de V . Or, F minimum à l'équilibre $\Rightarrow F$ est convexe. Le système homogène ne peut donc être à l'équilibre entre I_1 et $I_2 \Rightarrow$ **système diphasique**.

* Étude du système diphasique

- Entre I_1 et I_2 , le système se sépare en deux **sous-systèmes macroscopiques homogènes en équilibre** A et B contenant chacun N_A et N_B molécules. On note V_A et V_B le volume des systèmes A et B constitués de N molécules. On a alors $N = N_A + N_B$ et $V = \frac{N_A}{N} V_A + \frac{N_B}{N} V_B$ d'où l'on tire $\frac{N_A}{N} = \frac{V_B - V}{V_B - V_A}$ et $\frac{N_B}{N} = \frac{V - V_A}{V_B - V_A}$. L'énergie libre du système diphasique s'écrit donc :

$$F = \frac{N_A}{N} F(V_A, T, N) + \frac{N_B}{N} F(V_B, T, N) \quad (5.27)$$

$$= F(V_A, T, N) + \frac{V - V_A}{V_B - V_A} [F(V_B, T, N) - F(V_A, T, N)] , \quad (5.28)$$

i.e. graphiquement, l'état du système correspond au point M barycentre des points A et B affectés des coefficients $\frac{N_A}{N}$ et $\frac{N_B}{N}$ respectivement.

²⁵. L'équation de van der Waals a l'avantage de prédire l'existence d'une transition de phase mais elle ne peut en aucun cas décrire le liquide de façon satisfaisante.

- À V fixé, parmi l'ensemble des cordes (AB) possibles, celle qui minimise l'énergie libre est la corde (LG) qui correspond à la **construction de la tangente commune** telle que $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_L = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_G$ i.e. $p(V_L) = p(V_G)$.
- Rq. 1. Le diphasique réalise le minimum de F non seulement entre I_1 et I_2 mais aussi entre L et G . Les états homogènes situés entre L et I_1 et entre I_2 et G sont dits **métastables**.
- Rq. 2. Lorsque F est convexe, le diphasique ne conduit jamais à une énergie libre inférieure à celle du système homogène.
- Les proportions de liquide et de gaz sont données par la **règle du bras de levier** :

$$N_L = N \frac{V_G - V}{V_G - V_L} \text{ et } N_G = N \frac{V - V_L}{V_G - V_L}. \quad (5.29)$$

- Entre L et G , $F(V)$ linéaire $\Rightarrow p = \text{cste}$. La pression dans le système diphasique est appelée **pression de vapeur saturante** :

$$p = \frac{F(V_L, T, N) - F(V_G, T, N)}{V_G - V_L} = p_{\text{sat}}(T). \quad (5.30)$$

- L'énergie libre du système diphasique s'écrit alors :

$$F = F(V_L, T, N) + p_{\text{sat}}(T)(V_L - V). \quad (5.31)$$

- * Retour sur les isothermes et courbe spinodale : dans le diagramme (P, V), la coexistence gaz-liquide se traduit par un **palier de liquéfaction** horizontal à $p = p_{\text{sat}}$ entre L et G . Le lieu des points L et G pour $T < T_C$ définit la **courbe binodale** (ou courbe de saturation). Graphiquement, on positionne le palier grâce à la **règle de Maxwell des aires égales** :

$$p_{\text{sat}}(V_G - V_L) = \int_{V_L}^{V_G} p(V) dV, \quad (5.32)$$

où $p(V)$ est donnée par l'équation de van der Waals.

Caractéristiques de la transition

- * Coexistence de deux phases : dans l'approche ($T-p$), on peut écrire $G = N_L \mu_L + N_G \mu_G = N_L(\mu_L - \mu_G) + N \mu_G$ or d'après l'équation (5.31), $G = F + pV = F(V_L, T, N) + p_{\text{sat}} V_L$ est indépendante de N_L d'où $\mu_L(T, p_{\text{sat}}) = \mu_G(T, p_{\text{sat}})$ i.e. **égalité des potentiels chimiques** des deux phases.
- * Variation d'entropie (exercice) : montrer que lorsqu'on passe de L à G ,

$$S_G - S_L = Nk \ln \left(\frac{V_G - Nb}{V_L - Nb} \right) > 0, \quad (5.33)$$

i.e. la transition liquide-gaz s'accompagne d'une **augmentation d'entropie** associée à la chaleur qu'il faut fournir pour effectuer la transformation, appelée **chaleur latente de vaporisation** :

$$L = \frac{T(S_G - S_L)}{N} = kT \ln \left(\frac{v_G - b}{v_L - b} \right), \quad (5.34)$$

où v_G et v_L sont les volumes par particule dans les phases gaz et liquide.

Rq. L ne dépend que de T et $L \rightarrow 0$ pour $T \xrightarrow{<} T_C$.

- * Existence d'états métastables : des états homogènes situés entre L et I_1 (liquide surchauffé) et entre I_2 et G (vapeur sursaturée) peuvent être atteints par des évolutions lentes et persistent tant que les fluctuations restent faibles même si le système diphasique est le vrai état d'équilibre.²⁶

Ces trois propriétés de la transition liquide–gaz pour $T < T_C$ sont caractéristiques d'une **transition de phase du premier ordre**. Pour $T > T_C$, la distinction entre liquide et gaz n'a plus de sens et on parle de **fluide supercritique**. En $T = T_C$, la transition devient du second ordre.

5.3 Le développement du viriel

Même si le modèle de van der Waals adopté ci-dessus permet de prévoir l'existence de la transition gaz–liquide, les hypothèses de départ posent problème pour décrire la phase condensée (liquide) et plus généralement le fluide lorsqu'il n'est pas suffisamment dilué. Il existe une méthode de développement systématique **en puissances de la densité** N/V pour obtenir l'équation d'état d'un système de N particules sans structure interne à la limite **classique** et à la limite **thermodynamique**. Cette méthode s'appelle **développement du viriel** et on l'expose ici brièvement.

5.3.1 Principe du développement

- * On cherche à écrire l'équation d'état du système sous la forme :

$$\boxed{\frac{p}{kT} = B_1(T) \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^3 + \dots}, \quad (5.35)$$

où $B_n(T)$ est appelé $n^{\text{ème}}$ **coefficient du viriel**. D'après l'étude du GP, on doit avoir $B_1(T) = 1$.

- * Rq. 1. Le terme d'ordre n correspond aux interactions à n particules. Pour décrire correctement un liquide, il faudrait donc pouvoir effectuer le développement jusqu'à un ordre très grand, ce qui est en général impossible sans effectuer d'approximations supplémentaires.
- * Rq. 2. Les B_n sont homogènes à (volume) $^{n-1} = L^{3(n-1)}$.
- * Formalisme grand-canonique : on a vu (cf. équation (3.21)) que :

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, V, N) \quad \text{avec} \quad Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} Y_N(T, V), \quad (5.36)$$

où $Y_N(T, V) = \int_{\mathcal{V}^N} e^{-\beta U(\{\vec{r}_j\})} d\vec{r}_j$ est l'intégrale de configuration à N particules.²⁷

· En posant $\alpha = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu}$, on peut alors écrire la grande fonction de partition sous la

²⁶. Ces états métastables sont détruits par une perturbation suffisante (impureté, choc, introduction d'une bulle de vapeur...).

²⁷. On a $Y_0(T, V) = 1$, $Y_1(T, V) = V$ et $Y_2(T, V) = \int_{\mathcal{V}^2} e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ avec, par définition de l'énergie d'interaction de paire $u(r)$, $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$.

forme d'une série entière du paramètre α :

$$Q = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Y_N}{N!} \alpha^N. \quad (5.37)$$

· Pression : en écrivant $J = -kT \ln Q = -pV$ pour un fluide simple, on a :

$$p = \frac{kT}{V} \ln \left(1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Y_N}{N!} \alpha^N \right). \quad (5.38)$$

· En composant les séries entières, on obtient formellement la série entière pour la pression :

$$\frac{pV}{kT} = \sum_{N=1}^{\infty} a_N \alpha^N, \quad (5.39)$$

où les coefficients a_N ne dépendent que de T et V et ont pour dimension L^{3N} .

· Nombre moyen de particules :

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial \alpha} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu} \right)_T \quad (5.40)$$

$$= V \left(\frac{\partial p}{\partial \alpha} \right)_{T,V} \beta \alpha = \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{pV}{kT} \right)_{T,V} = \sum_{N=1}^{\infty} N a_N \alpha^N. \quad (5.41)$$

· On inverse alors la série entière précédente pour écrire $\alpha = \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \bar{N}^m$ où les β_m sont homogènes à l'inverse d'un volume. Enfin, on injecte ce développement dans l'équation (5.39). À la limite thermodynamique, $\bar{N} = N$. On obtient donc pV/kT sous la forme d'un développement en N^m soit le développement du viriel cherché.

5.3.2 Développement du viriel à l'ordre 2

* Pression²⁸ : $\frac{pV}{kT} = Y_1 \alpha + \frac{1}{2} (Y_2 - Y_1^2) \alpha^2$.

* Nombre moyen de particules : $\bar{N} = Y_1 \alpha + (Y_2 - Y_1^2) \alpha^2$.

* Exercice : Montrer alors que $\alpha = \frac{1}{Y_1} \bar{N} + \frac{1}{Y_1} \left(1 - \frac{Y_2}{Y_1^2} \right) \bar{N}^2$. En déduire le développement du viriel à l'ordre 2 à la limite thermodynamique :

$$\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + \frac{V}{2Y_1^2} (Y_1^2 - Y_2) \left(\frac{N}{V} \right)^2. \quad (5.42)$$

* Avec $Y_1 = V$ et $Y_2 = \int_{\mathcal{V}^2} e^{-\beta u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = V \int_{\mathcal{V}} e^{-\beta u(|\vec{r}|)} d\vec{r}$, on a :

$$Y_1^2 - Y_2 = V \int_{\mathcal{V}} (1 - e^{-\beta u(|\vec{r}|)}) d\vec{r}. \quad (5.43)$$

On en déduit les deux premiers coefficients du viriel :

$$\boxed{B_1(T) = 1 \quad \text{et} \quad B_2(T) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - e^{-\beta u(r)}) r^2 dr.} \quad (5.44)$$

28. C'est l'équation (5.38) à l'ordre 2 en utilisant $\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 \dots$

5.3.3 Lien avec l'équation d'état de van der Waals

* Approximation valable dans un gaz²⁹ :

$$u(r) = \infty \quad \text{si} \quad r < d_0 \quad (5.45)$$

$$u(r) < 0 \quad \text{et} \quad \frac{|u(r)|}{kT} \ll 1 \quad \text{si} \quad r > d_0. \quad (5.46)$$

* Conséq. $B_2(T) \simeq 2\pi \int_0^{d_0} r^2 dr + 2\pi \int_{d_0}^{\infty} \beta r^2 u(r) dr = \frac{2}{3} \pi d_0^3 + \frac{2\pi}{kT} \int_{d_0}^{\infty} r^2 u(r) dr$, soit avec les paramètres a et b définis précédemment (cf. équation (5.22)) :

$$\boxed{B_2(T) \simeq b - \frac{a}{kT}}. \quad (5.47)$$

* On en déduit l'équation d'état pour le développement du viriel à l'ordre 2 :

$$p + a \frac{N^2}{V^2} = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right). \quad (5.48)$$

* Rq. 1. (exercice) Montrer que cette équation ne prévoit pas de transition gaz-liquide. Il faudrait donc pousser le développement à un ordre supérieur.

* Rq. 2. Aux faibles densités, on retrouve l'équation d'état de van der Waals puisque $\frac{1}{1 + \frac{Nb}{V}} \simeq 1 - \frac{Nb}{V}$. C'est l'**ordre** dans lequel on effectue les différentes approximations qui conduit ou non à l'existence d'une transition. Reste que l'approche de van der Waals n'est a priori pas plus valable pour le liquide que le développement du viriel à l'ordre 2.

29. Cette approximation n'est pas valable pour un liquide puisqu'alors $u(r) \simeq kT$.

Chapitre 6

Quelques applications en chimie et en physico-chimie

Sommaire

6.1	Mélanges de gaz parfaits classiques	68
6.1.1	Mélange idéal de deux gaz parfaits	68
6.1.2	Énergie libre et entropie de mélange	69
6.1.3	Équilibre chimique en phase gazeuse	69
6.2	Solutions diluées	71
6.2.1	Interactions entre molécules en solution	71
6.2.2	Cas des solutions diluées	71
6.2.3	Pression osmotique d'une solution diluée	73
6.3	L'adsorption (<i>non traité</i> → <i>tutorats 10–11</i>)	74

But du chapitre : démontrer quelques résultats de thermochimie ou de physico-chimie à partir de modèles simples de physique statistique à l'équilibre.

6.1 Mélanges de gaz parfaits classiques

6.1.1 Mélange idéal de deux gaz parfaits

* On rappelle que, pour un GP, $Z(T,V,N) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda(T)^3} z_{\text{int}}(T) \right]^N$ où z_{int} désigne la fonction de partition individuelle des degrés de liberté internes et ne dépend que de T .

* Def. Mélange **idéal** de deux GP : deux gaz sans interaction (de nombres de particules respectifs N_1 et N_2) dans un volume accessible commun V .

* Énergie libre du mélange idéal : pas d'interaction $\Rightarrow Z = Z_1 Z_2$ d'où :

$$F(T,V,N_1,N_2) = N_1 kT \left[\ln \left(\frac{N_1 \lambda_1^3}{V z_{\text{int}1}} \right) - 1 \right] + N_2 kT \left[\ln \left(\frac{N_2 \lambda_2^3}{V z_{\text{int}2}} \right) - 1 \right]. \quad (6.1)$$

* Équation d'état : $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N_1,N_2} = \frac{N_1 kT}{V} + \frac{N_2 kT}{V}$ soit $pV = NkT$ où $N = N_1 + N_2$
 \Rightarrow **le mélange se comporte comme un GP de N particules.**

* Enthalpie libre : pour les applications en chimie, on se place dans l'ensemble $(T-p)$ et à la limite thermodynamique $\Rightarrow G = F + pV$ soit $G(T,p,N_1,N_2) = F(T,NkT/p,N_1,N_2) + NkT$ et en utilisant l'équation (6.1) :

$$G(T,p,N_1,N_2) = N_1 kT \ln \left(\frac{N_1 p \lambda_1^3}{NkT z_{\text{int}1}} \right) + N_2 kT \ln \left(\frac{N_2 p \lambda_2^3}{NkT z_{\text{int}2}} \right). \quad (6.2)$$

* Potentiel chimique du gaz 1 dans le mélange : $\mu_1(T,p,N_1,N_2) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T,p,N_2}$
 $= kT \ln \left(\frac{N_1 p \lambda_1^3}{NkT z_{\text{int}1}} \right) + N_1 kT \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2} \right) + N_2 kT \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \left(\frac{N_2}{N_1 + N_2} \right).$

Les deux derniers termes s'annulent et il reste :

$$\mu_1(T,p,N_1,N_2) = kT \ln \left(\frac{p \lambda_1^3}{kT z_{\text{int}1}} \right) + kT \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) = \mu_1^0(T,p) + kT \ln \varphi, \quad (6.3)$$

où $\mu_1^0(T,p)$ est le potentiel chimique du gaz 1 **seul** (i.e. **corps pur**, cf. équation (5.10)) et $\varphi = N_1/N$ est la **fraction molaire** du gaz 1 dans le mélange. En introduisant plutôt le

concentration du gaz 1 dans le mélange $c_1 = N_1/V$, on obtient :

$$\mu_1(T,p,N_1,N_2) = kT \ln \left(\frac{\lambda_1^3}{z_{\text{int}1}} \right) + kT \ln c_1. \quad (6.4)$$

* Rq. On vérifie que $G(T,p,N_1,N_2) = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$.

* Général. La généralisation à un mélange idéal de n GP est immédiate : $G(T,p,\{N_i\}) = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$.

6.1.2 Énergie libre et entropie de mélange

* On s'intéresse à l'opération de **mélange** à T et p constants : on retire la séparation entre deux GP initialement en équilibre à T et p dans deux volumes $V_1 = N_1 kT/p$ et $V_2 = N_2 kT/p$. On a $G_{\text{init}} = N_1 \mu_1^0(T,p) + N_2 \mu_2^0(T,p)$ et G_{final} est donné par l'équation (6.2).

* Avec $N_1/N = \varphi$ et $N_2/N = 1 - \varphi$, on en déduit la variation d'enthalpie libre appelée **enthalpie libre de mélange** par particule :

$$\frac{\Delta G}{N} = kT [\varphi \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi)] . \quad (6.5)$$

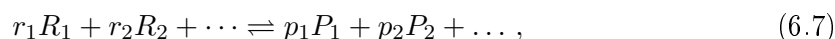
* **Entropie de mélange** : $G = \bar{E} - TS + pV \Rightarrow \Delta G = -T\Delta S$ car l'énergie moyenne $\bar{E} = \frac{3}{2}(N_1 + N_2)kT = \frac{3}{2}NkT$ et le volume $V = (N_1 + N_2)kT/p = V_1 + V_2$ ne varient pas au cours de l'opération de mélange. On en déduit :

$$\frac{\Delta S}{N} = -k [\varphi \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi)] > 0 . \quad (6.6)$$

Au cours du mélange, l'entropie augmente car le système gagne des configurations accessibles.

6.1.3 Équilibre chimique en phase gazeuse

* On considère un mélange de GP susceptibles de réagir entre eux selon la **réaction chimique réversible** :



où R_i et P_i désignent un réactif et un produit respectivement. La réaction est la seule interaction entre les GP réactifs et produits. Elle s'écrit sous la forme plus générale suivante :

$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$ où les $\nu_i \in \mathbb{Z}^*$ sont les **coefficients stoechiométriques algébriques** ($\nu_i > 0$ pour un produit et $\nu_i < 0$ pour un réactif).

* On note N_i le nombre de molécules A_i dans le système à l'**équilibre chimique**.¹ La réaction chimique impose que les N_i (ainsi que leurs fluctuations) ne sont pas indépendants mais sont liés par $n - 1$ contraintes qui résultent de la stoechiométrie de la réaction et qui traduisent le **couplage** entre les gaz via la réaction :

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_n}{\nu_n} . \quad (6.8)$$

1. On considère l'équilibre chimique atteint i.e. on ne s'intéresse pas à la cinétique de la réaction. Aux fluctuations près, le nombre de particules de chaque gaz est alors fixé.

* Condition générale d'équilibre chimique : G minimale à l'équilibre et T et p constants

$$\Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = 0 \text{ d'où :}$$

$$\boxed{\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i(T, p, \{N_i\}) = 0.} \quad (6.9)$$

* Loi d'action de masses : on note $c_i = N_i/V$ la concentration du $i^{\text{ème}}$ constituant. En généralisant l'équation (6.4) à n gaz, la condition d'équilibre (6.9) devient $\sum_{i=1}^n \nu_i \ln c_i =$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \ln \left(\frac{z_{\text{int } i}}{\lambda_i^3} \right) \text{ soit :}$$

$$\boxed{\prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = \frac{\prod_{\text{produits}} c_i^{\nu_i}}{\prod_{\text{réactifs}} c_i^{|\nu_i|}} = K(T) = \prod_{i=1}^n \left(\frac{z_{\text{int } i}}{\lambda_i^3} \right)^{\nu_i},} \quad (6.10)$$

où $K(T)$ est la **constante d'équilibre** de la réaction et a pour dimension $L^{-3 \sum_i \nu_i}$.

* Énergie libre de réaction : on considère la différence d'énergie libre ΔF entre le système constitué des produits seuls et le système constitué des réactifs seuls en proportions stoechiométriques soit, en utilisant l'équation (6.1) généralisée avec $N_i = \nu_i$:²

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n \nu_i kT \left[\ln \left(\frac{|\nu_i| \lambda_i^3}{V z_{\text{int } i}} \right) - 1 \right] = -kT \ln K + kT \sum_{i=1}^n \nu_i \ln \left(\frac{|\nu_i|}{eV} \right), \quad (6.11)$$

$$\text{d'où l'on déduit } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{kT} \right)_V = -\frac{d \ln K}{dT}.$$

* Loi de Van't Hoff :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{kT} \right)_V = -\frac{\Delta F}{kT^2} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -\frac{\Delta F + T \Delta S}{kT^2} = -\frac{\Delta \bar{E}}{kT^2}, \quad (6.12)$$

où $\Delta \bar{E} = Q_V$ est la **chaleur de réaction** à volume constant (différence d'énergie moyenne entre les produits et les réactifs en proportions stoechiométriques à T et V). Avec ce qui précède, on obtient :

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta \bar{E}}{kT^2} \text{ (loi de Van't Hoff).}} \quad (6.13)$$

2. En toute rigueur, comme l'équation (6.1) résulte de l'utilisation de la formule de Stirling, ce qui suit est valable pour des $\nu_i \gg 1$. Il faudrait donc plutôt considérer que les ν_i sont des nombres de moles i.e. prendre $N_i = \nu_i \mathcal{N}_A$ et raisonner sur l'énergie libre de réaction par mole...

- * Loi de Le Chatelier : si on augmente T à V constant, la loi d'action de masses (6.10) montre que l'équilibre se déplace dans le sens endothermique (i.e. qui consomme de la chaleur) : **principe de modération**.³
- * Interprétation probabiliste de la loi d'action de masses : pour des GP indépendants, la probabilité p_+ d'observer la réaction directe (réactifs \rightarrow produits) est proportionnelle à la probabilité de présence simultanée de ν_i molécules de réactifs, elle-même proportionnelle au produit des $c_i^{|\nu_i|}$. On en déduit $p_+ = K_+(T) \prod_{\text{réactifs}} c_i^{|\nu_i|}$. De même, pour la réaction inverse (produits \rightarrow réactifs), on a $p_- = K_-(T) \prod_{\text{produits}} c_i^{\nu_i}$. À l'équilibre, on doit donc avoir $p_+ = p_-$ ce qui conduit à la loi d'action de masses avec $K(T) = K_+(T)/K_-(T)$.

6.2 Solutions diluées

On considère ici des **solutions binaires** i.e. un fluide **homogène** constitué de deux types de molécules dans un même volume accessible V . On note N le nombre de molécules de **solvant** (espèce majoritaire) et N' le nombre de molécules de **soluté** (espèce minoritaire). Contrairement au mélange idéal de GP, les molécules peuvent interagir. On suppose les molécules sphériques et sans structure interne. On se place dans l'ensemble canonique à la limite classique et à la limite thermodynamique.

6.2.1 Interactions entre molécules en solution

- * En généralisant à deux espèces la fonction de partition vue au chapitre précédent pour le gaz réel, on trouve :

$$Z(T, V, N, N') = \frac{1}{N!} \frac{1}{N'} \frac{1}{\lambda^{3N}} \frac{1}{\lambda^{3N'}} Y(T, V, N, N'), \quad (6.14)$$

avec l'**intégrale de configuration** : $Y(T, V, N, N') = \int_{\mathcal{V}^N \times \mathcal{V}^{N'}} e^{-\beta U_{\text{tot}}(\{\vec{r}_i, \vec{r}'_j\})} d\vec{r}_i d\vec{r}'_j$.

- * L'énergie d'interaction totale U_{tot} fait intervenir les interactions solvant-solvant $U(\{\vec{r}_i\})$, soluté-soluté $U'(\{\vec{r}'_j\})$ et soluté-solvant $\tilde{U}(\{\vec{r}_i, \vec{r}'_j\})$ i.e.

$$U_{\text{tot}}(\{\vec{r}_i, \vec{r}'_j\}) = U(\{\vec{r}_i\}) + U'(\{\vec{r}'_j\}) + \tilde{U}(\{\vec{r}_i, \vec{r}'_j\}). \quad (6.15)$$

6.2.2 Cas des solutions diluées

- * Def. Une solution est dite **diluée** lorsque $N' \ll N$ i.e. pour la fraction molaire en soluté :

$$\varphi = \frac{N'}{N + N'} \simeq \frac{N'}{N} \ll 1. \quad (6.16)$$

3. Si $\Delta\bar{E} > 0$, il s'agit d'une réaction endothermique : les réactifs reçoivent une chaleur $Q_V > 0$ au cours de la réaction pour former les produits. Dans ce cas, une augmentation de T conduit à une augmentation des concentrations des produits par rapport aux réactifs donc à un déplacement de l'équilibre dans le sens qui consomme de la chaleur.

- * Hyp. 1. D'après l'étude des gaz réels, on peut supposer que $U \sim N^2$, $U' \sim N'^2$ et $\tilde{U} \sim NN'$. Au premier ordre en N' , on peut donc **négliger les interactions soluté–soluté** i.e. écrire $U_{\text{tot}} \simeq U + \tilde{U}$. Cela revient à considérer le soluté comme un GP qui interagit avec le solvant.⁴
- * Hyp. 2. On peut de plus considérer que les interactions soluté–solvant ne sont pas négligeables uniquement dans une sphère (de rayon $d_0 \sim$ portée des forces intermoléculaires) autour de chaque molécule de soluté dite “**sphère d'influence.**” Si la solution est suffisamment diluée, les sphères d'influence ne se recouvrent pas et on a :

$$\tilde{U}(\{\vec{r}_i, \vec{r}'_j\}) \simeq \sum_{j=1}^{N'} u_{\text{eff}}(\vec{r}'_j) = N' u_{\text{eff}}, \quad (6.17)$$

où u_{eff} est l'énergie d'interaction effective d'une molécule de soluté avec le solvant dans la sphère d'influence : u_{eff} est indépendante de \vec{r}'_j (car solution homogène) mais dépend de la densité N/V du solvant et de la température T .

- * On en déduit :

$$Y(T, V, N, N') = \int_{\mathcal{V}^N \times \mathcal{V}^{N'}} e^{-\beta(U(\{\vec{r}_i\}) + N' u_{\text{eff}})} d\vec{r}_i d\vec{r}'_j = Y_0(T, V, N) V^{N'} e^{-\beta N' u_{\text{eff}}}, \quad (6.18)$$

où $Y_0(T, V, N) = \int_{\mathcal{V}^N} e^{-\beta U(\{\vec{r}_i\})} d\vec{r}_i$ est l'intégrale de configuration du solvant seul.

- * Fonction de partition de la solution diluée :

$$Z(T, V, N, N') = Z_0(T, V, N) \frac{1}{N'!} \frac{V^{N'}}{\lambda^{3N'}} e^{-\beta N' u_{\text{eff}}}, \quad (6.19)$$

où $Z_0 = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda^{3N}} Y_0$ est la fonction de partition du solvant seul. Cette écriture montre qu'on peut factoriser Z par la contribution du **solvant seul** et par un **GP de N' molécules de soluté**. Le dernier terme représente les **interactions soluté–solvant**.

- * Enthalpie libre : avec $F = -kT \ln Z$ et $G = F + pV$, on obtient :

$$G(T, p, N, N') = G_0(T, p, N) + F_{\text{GP}}(T, V_0, N') + N' u_{\text{eff}} \left(\frac{N}{V_0}, T \right), \quad (6.20)$$

où $G_0(T, p, N)$ est l'enthalpie libre du solvant seul, F_{GP} est l'énergie libre du GP et $V_0(T, p, N)$ est le volume de la solution à T et p à l'ordre 0 en N' (i.e. le volume du solvant seul).⁵ Le premier terme de la somme est $\sim N$ et les deux derniers sont $\sim N'$.

- * Potentiel chimique du solvant : comme $V_0(T, p, N) = Nv(T, p)$ où v est le volume par particule de solvant, le dernier terme dans G est indépendant de N .

4. Cette hypothèse ne serait pas valable pour des électrolytes où les forces électrostatiques entre molécules de soluté sont à longue portée.

5. Le passage de l'ensemble canonique à l'ensemble (T, p) est en fait un peu subtil à cause du développement à l'ordre 1 en N' : il faut inverser $p(V)$ avec $V = V_0 + V_1 \dots$

De plus, $\left(\frac{\partial F_{\text{GP}}(T, Nv(T,p), N')}{\partial N}\right)_{T,p,N'} = v(T,p) \frac{\partial F_{\text{GP}}(T, V_0, N')}{\partial V} = -v(T,p) p_{\text{GP}}(T, V_0, N') = -v(T,p) \frac{N'kT}{V_0} \simeq -\varphi kT$. On en déduit :

$$\boxed{\mu(T,p,\varphi) = \mu_0(T,p) - \varphi kT}, \quad (6.21)$$

où $\mu_0(T,p)$ est le potentiel chimique du solvant seul.

* Potentiel chimique du soluté : $\mu'(T,p,\varphi) = \mu_{\text{GP}}(T, V_0, N') + u_{\text{eff}} = kT \ln \left(\frac{N'\lambda^3}{V_0}\right) + u_{\text{eff}}$

$$\boxed{\mu'(T,p,\varphi) = \mu'_0(T,p) + kT \ln \varphi}, \quad (6.22)$$

où $\mu'_0(T,p) = kT \ln \left(\frac{\lambda^3}{v(T,p)}\right) + u_{\text{eff}} \left(\frac{1}{v(T,p)}, T\right)$ contient les **interactions soluté-solvant**.

6.2.3 Pression osmotique d'une solution diluée

* Situation expérimentale : deux réservoirs contenant respectivement du solvant pur et une solution diluée séparés par une membrane "**semi-perméable**" (qui laisse passer les molécules de solvant mais pas celles de soluté).

* Équilibre chimique \Rightarrow égalité du potentiel chimique du solvant de part et d'autre de la membrane \Rightarrow d'après l'équation (6.21), la pression p' dans la solution diffère de la pression p dans le solvant pur et on a $\mu_0(T,p) = \mu_0(T,p') - \varphi kT$.

* Pression osmotique : $\Pi = p' - p$ est telle que $\mu_0(T,p') = \mu_0(T,p) + \Pi \frac{\partial \mu_0}{\partial p} = \mu_0(T,p) + \Pi \frac{V}{N}$
d'où $\Pi = \frac{N}{V} \varphi kT = \frac{N'}{V} kT$ soit $\boxed{\Pi = ckT}$ (loi de Van't Hoff) où c est la concentration en soluté.

* Rq. 1. $\Pi > 0 \Rightarrow$ la pression est plus élevée du côté de la solution \Rightarrow le niveau de la surface libre est plus élevé du côté de la solution : $\delta h = \frac{\Pi}{\rho g} \Rightarrow$ mesure expérimentale de Π et vérification de la loi de Van't Hoff.

* Rq. 2. Π est la pression qu'aurait un GP de N' molécules à la température T dans un volume V . Les écarts à la loi de Van't Hoff permettent de mesurer les interactions soluté-soluté (coefficients du viriel).

* O.G. $C = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \Pi \simeq \frac{10^{-2} \times 6 \cdot 10^{23}}{10^{-3}} 4 \cdot 10^{-21} \simeq 2.5 \cdot 10^4 \text{ Pa} \simeq 0.25 \text{ atm}$.

6. On a $G_0(T,p,N) = \mu_0(T,p)N$ pour le corps pur. Comme $\frac{\partial G_0}{\partial p} = V$, on a $\frac{\partial \mu_0}{\partial p} = \frac{V}{N}$.

6.3 L'adsorption (*non traité* → *tutorats 10-11*)

Chapitre 7

Applications des statistiques quantiques

Sommaire

7.1	Gaz parfait de fermions (\rightarrow <i>tutorats 11–12</i>)	76
7.1.1	Rappels sur le facteur de Fermi	76
7.1.2	Étude à température nulle	76
7.1.3	Étude à “basse” température	77
7.1.4	Électrons dans les métaux	80
7.1.5	Paramagnétisme de Pauli (<i>non traité</i> \rightarrow <i>tutorat 11</i>)	80
7.2	Gaz parfait de bosons (\rightarrow <i>tutorat 13</i>)	81
7.2.1	Rappels sur le facteur de Bose	81
7.2.2	Relation $N(\mu)$ et température de Bose	81
7.2.3	Étude à “haute” température ($T > T_B$)	82
7.2.4	Étude à “basse” température ($T \leq T_B$)	82
7.2.5	Exemples de systèmes de bosons à basse température	85
7.3	Gaz de phonons : chaleur spécifique des solides (\rightarrow <i>tutorat 14</i>)	86
7.3.1	Observations expérimentales	86
7.3.2	Modèle d’Einstein	86
7.3.3	Modèle de Debye	87
7.3.4	Notion de phonons	91
7.4	Gaz de photons : thermodynamique du rayonnement	92
7.4.1	Rappels sur les photons	92
7.4.2	Le corps noir	92
7.4.3	Loi de Planck du rayonnement	93
7.4.4	Propriétés thermodynamiques du rayonnement du corps noir	94
7.4.5	Émission du corps noir	95

On étudie ici le cas de particules identiques sans structure interne et sans interactions à la limite thermodynamique mais à température suffisamment basse pour que l'approximation de Maxwell-Boltzmann ne soit plus valable. Il faut alors considérer les **statistiques quantiques** introduites au chapitre 4 et distinguer le cas des fermions et des bosons.

7.1 Gaz parfait de fermions (\rightarrow tutorats 11-12)

7.1.1 Rappels sur le facteur de Fermi

- * Nombre d'occupation moyen dans la statistique de Fermi-Dirac (cf. équation (4.17)):
 $\bar{n}_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1}$ est appelé **facteur de Fermi**. Il n'y a pas de restriction sur μ . La courbe \bar{n}_λ vs ε présente un point d'inflexion en $\varepsilon = \mu$ où la pente vaut $-1/4kT$. Dans la suite, on prendra $\varepsilon_0 = 0$ pour le fondamental et on notera le facteur de Fermi $n(\varepsilon)$.
- * "Grande fonction de partition d'un état individuel" : $q_\lambda = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} = \frac{1}{1 - \bar{n}_\lambda}$.
- * Limite thermodynamique $\Rightarrow \bar{N} = N(T, V, \mu)$ est fixé \Rightarrow on peut utiliser indifféremment la variable $N(\mu)$ ou $\mu(N)$ i.e. le formalisme grand-canonique ou canonique.
- * Si l'approximation continue est valable, alors on peut écrire :

$$N = \bar{N} = \sum_\lambda \bar{n}_\lambda = \sum_{\varepsilon_\lambda} g(\varepsilon_\lambda) \bar{n}_\lambda(\varepsilon_\lambda) = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \rho(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (7.1)$$

où $\rho(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$ avec $A = (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ pour une particule libre à 3D dans un volume V et indépendamment de la nature des particules.

7.1.2 Étude à température nulle

- * $T = 0 \Rightarrow \bar{n}_\lambda$ est une fonction de Heaviside : $\bar{n}_\lambda = 1$ si $\varepsilon \leq \mu_F$ et $\bar{n}_\lambda = 0$ si $\varepsilon > \mu_F$ où μ_F est le potentiel chimique du gaz parfait de fermions à température nulle. En d'autres termes, tous les états individuels d'énergie $\varepsilon_\lambda \leq \mu_F$ sont occupés (par $2s + 1$ particules de spins différents) et tous les niveaux $\varepsilon_\lambda > \mu_F$ sont vides. On en déduit la relation $N(\mu_F)$:

$$N = \int_0^{\mu_F} \rho(\varepsilon) d\varepsilon = A \int_0^{\mu_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} A \mu_F^{3/2}, \quad (7.2)$$

ce qui s'inverse selon :

$$\mu_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2s + 1} \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (7.3)$$

- * On définit alors :

• Nombre d'onde de Fermi : $k_F = \left(\frac{6\pi^2}{2s + 1} \frac{N}{V} \right)^{1/3}$ tel que $\mu_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$.

- Vitesse de Fermi: $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$.
- Sphère de Fermi: $\frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} \frac{N}{2s+1}$ où $(2\pi)^3/V$ s'interprète comme le volume occupé dans l'espace des k par un état quantique de translation.
- Énergie de Fermi: $\varepsilon_F = \mu_F = \mu(T=0)$.
- Température de Fermi: $T_F = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$ telle que $kT_F = \varepsilon_F$.

* Propriétés thermodynamiques à $T=0$:

- Énergie moyenne: $\bar{E}(T=0) = \int_0^{\mu_F} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{5} A \mu_F^{5/2}$ soit :

$$\boxed{\bar{E}(T=0) = \frac{3}{5} N k T_F \quad (\text{énergie de Fermi de point zéro}).} \quad (7.4)$$

- Pression: $T=0 \Rightarrow F = \bar{E} - TS = \bar{E} \Rightarrow p = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{T=0, N} = -\frac{3}{5} N k \left(\frac{\partial T_F}{\partial V} \right)_N = -\frac{3}{5} N k \left(-\frac{2}{3} \frac{T_F}{V} \right)$ soit :

$$\boxed{p(T=0) = \frac{2}{5} \frac{N k T_F}{V} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} \quad (\text{“pression quantique” ou “résiduelle”}).} \quad (7.5)$$

Rq. 1. $\bar{E}(T=0) \neq 0$ et $p(T=0) \neq 0$ est la conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli.

Rq. 2. La relation $pV = 2\bar{E}/3$ est caractéristique d'un gaz parfait 3D non relativiste et sans structure interne quelle que soit sa nature.

7.1.3 Étude à “basse” température

* Raisonnement qualitatif: on considère $T \ll T_F$ non nulle.

- Par rapport à la situation $T=0$, le nombre d'occupation change sur une largeur $\pm 2kT$ autour de ε_F .
- D'après l'équation (7.1), le nombre de fermions qui ont changé de niveau est $\rho(\varepsilon_F) \delta\varepsilon \sim kT \rho(\varepsilon_F)$ ce qui correspond à une variation de l'énergie moyenne de $\Delta \bar{E} \sim (kT)^2 \rho(\varepsilon_F)$.
- Comme $\rho(\varepsilon_F) \sim N/\varepsilon_F$ (cf. équation (7.2)), on attend donc :

$$\boxed{\Delta \bar{E} = \bar{E}(T) - \bar{E}(0) \sim N k \frac{T^2}{T_F}.} \quad (7.6)$$

- Conséq. 1. $C_V \sim N k \frac{T}{T_F} \ll N k$.
- Conséq. 2. $\mu(T) - \mu_F$ et $p(T) - p(0)$ se comportent comme $\sim \frac{T^2}{T_F^2}$.

* Développement de Sommerfeld : on cherche à calculer rigoureusement les valeurs des préfacteurs.

- Nombre de particules : on remarque que la dérivée $n'(\varepsilon)$ s'assimile à une distribution de Dirac pour $T \rightarrow 0$. On intègre alors l'équation (7.1) par parties :

$$N = \bar{N} = \int_0^\infty \rho(\varepsilon)n(\varepsilon)d\varepsilon = [\Phi(\varepsilon)n(\varepsilon)]_0^\infty - \int_0^\infty \Phi(\varepsilon)n'(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (7.7)$$

où on a noté $\Phi(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon \rho(\varepsilon')d\varepsilon'$ la primitive de $\rho(\varepsilon)$ telle que le terme entre crochets s'annule. Comme la dérivée $n'(\varepsilon)$ n'est non nulle qu'au voisinage de $\varepsilon = \mu \simeq \mu_F > 0$, on peut (i) étendre le domaine d'intégration à $-\infty$ et (ii) développer $\Phi(\varepsilon)$ au voisinage de μ selon $\Phi(\varepsilon) = \Phi(\mu) + (\varepsilon - \mu)\rho(\mu) + \frac{(\varepsilon - \mu)^2}{2} \rho'(\mu)$. On en déduit :

$$N = \Phi(\mu)[n(-\infty) - n(\infty)] - \rho(\mu) \int_{-\infty}^\infty (\varepsilon - \mu)n'(\varepsilon)d\varepsilon - \frac{\rho'(\mu)}{2} \int_{-\infty}^\infty (\varepsilon - \mu)^2 n'(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (7.8)$$

Avec $n(-\infty) = 1$ et $n(\infty) = 0$ et en remarquant que le deuxième terme est nul par symétrie de $n'(\varepsilon)$, on trouve :

$$N = \Phi(\mu) + \frac{\rho'(\mu)}{2} \int_{-\infty}^\infty (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\beta e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1)^2} d\varepsilon = \Phi(\mu) + \frac{\rho'(\mu)}{2\beta^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx, \quad (7.9)$$

où la dernière égalité est obtenue en posant $x = \beta(\varepsilon - \mu)$. L'intégrale sur x vaut $\pi^2/3$. On en déduit la relation $N(T, V, \mu)$:

$$\boxed{N = \int_0^\mu \rho(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} \rho'(\mu)(kT)^2.} \quad (7.10)$$

- Potentiel chimique : on cherche $\mu(T, V, N)$. On raisonne donc en canonique (à N fixé) et on écrit $N(T \ll T_F) = N(T = 0) = \int_0^{\mu_F} \rho(\varepsilon)d\varepsilon$. En utilisant l'équation (7.10), on trouve $\int_\mu^{\mu_F} \rho(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\pi^2}{6} \rho'(\mu)(kT)^2$. En explicitant $\rho(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/2}$, on obtient $\frac{2}{3} (\mu_F^{3/2} - \mu^{3/2}) = \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{2\sqrt{\mu}} (kT)^2$ soit $\mu^{3/2} = \mu_F^{3/2} - \frac{\pi^2}{8\sqrt{\mu}} (kT)^2$. Pour obtenir le premier terme correctif à $\mu = \mu_F$, il suffit de remplacer $\sqrt{\mu}$ par $\sqrt{\mu_F}$, de factoriser par $\mu_F^{3/2}$ et de développer la puissance $2/3$ au premier ordre. On trouve :

$$\boxed{\mu = kT_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right].} \quad (7.11)$$

- Énergie moyenne : il faut calculer $\bar{E} = \int_0^\infty \varepsilon \rho(\varepsilon)n(\varepsilon)d\varepsilon$. On reprend le raisonnement effectué pour N en remplaçant $\rho(\varepsilon)$ par $\varepsilon\rho(\varepsilon)$. En introduisant $\bar{E}(T = 0)$ (équation (7.4)) et en éliminant μ grâce à l'équation (7.11), on montre que (exercice) :

$$\boxed{\bar{E} = \bar{E}(T = 0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right],} \quad (7.12)$$

ce qui correspond à $\Delta \bar{E} = \frac{\pi^2}{4} Nk \frac{T^2}{T_F}$.

• Capacité calorifique: $C_V = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F}$ est beaucoup plus faible que pour le GP classique à T_{amb} i.e. il est “difficile” d’exciter les électrons dans un métal.

• Grand potentiel: $J = -kT \sum_{\lambda} \ln q_{\lambda} = -kT \int_0^{\infty} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \right) \rho(\varepsilon) d\varepsilon$. On intègre

par parties: $J = -kT \left[\frac{2}{3} A \varepsilon^{3/2} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \right) \right]_0^{\infty} + kT \int_0^{\infty} \frac{2}{3} A \varepsilon^{3/2} \frac{-\beta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} d\varepsilon$.

Le premier terme est nul et, dans le second terme, on reconnaît $\varepsilon \rho(\varepsilon) n(\varepsilon)$ d’où :

$$J = -\frac{2}{3} \bar{E} \quad (7.13)$$

Cette relation est caractéristique d’un gaz parfait 3D non relativiste et sans structure interne quelles que soient sa nature et la température. Avec $J = -pV$ (fluide simple), elle entraîne $pV = 2\bar{E}/3$.

• Entropie: en grand-canonique, on a $S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{V,\mu}$. On peut alors utiliser l’expression (7.12) mais en se rappelant qu’il s’agit d’une expression canonique. En utilisant aussi la relation (7.11), on trouve (exercice)¹:

$$S = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F} = C_V. \quad (7.14)$$

Rq. On voit que $S \rightarrow 0$ pour $T \rightarrow 0$ (3^{ème} principe de la thermodynamique).

• Pression²: $p = \frac{2\bar{E}}{3V} = \frac{2}{5} \frac{NkT_F}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$.

• Validité du développement³: l’OG de T_F est très variable selon le système étudié. T_F augmente avec N/V et diminue avec m . Les électrons dans les métaux et les e^- ultrarelativistes dans les naines blanches sont deux exemples où le développement s’applique.

1. On compose $\bar{E}(T,V,N)$ et $\mu(T,V,N)$: $\bar{E}^c(T,V,N) = \bar{E}^{gc}(T,V,\mu(T,V,N)) \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{E}^c}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \bar{E}^{gc}}{\partial T} \right)_{V,\mu} + \left(\frac{\partial \bar{E}^{gc}}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N}$. À l’ordre zéro en T/T_F , $\bar{E}^{gc} = \frac{2}{5} A \mu^{5/2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{E}^{gc}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = A \mu_F^{3/2} = \frac{3}{2} N$. De plus, d’après l’équation (7.11), au premier ordre en T/T_F , $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{\pi^2}{6} k \frac{T}{T_F}$.

2. Exercice: en injectant l’expression de kT_F en fonction de V et N , en déduire l’équation d’état du GP de fermions.

3. On peut aussi s’interroger sur la validité de l’approximation continue puisqu’alors $n(\varepsilon)$ varie très rapidement autour de $\varepsilon = \mu$. En effet, comme $n(\varepsilon)$ passe de 1 à 0 sur un intervalle d’énergie de l’ordre de kT , il faudrait en toute rigueur imposer $|\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n| \sim \varepsilon_n/n \ll kT$. Avec $\varepsilon_n \simeq 1$ eV et $n \simeq 10^6$ (pour une boîte de taille $L = 1$ mm, cf. 1.3.4), on voit finalement que l’approximation continue reste valable tant que $T \gtrsim 1$ K. Comme cette limite décroît comme L^{-3} , on a $T \gtrsim 1$ mK pour $L = 1$ cm. Sauf pour des systèmes confinés, l’approximation est donc vérifiée.

7.1.4 Électrons dans les métaux

* Modèle des électrons libres et indépendants : en première approximation, on considère que les électrons de **valence** du métal forment un GP de fermions de spin $s = 1/2$ i.e. on néglige les interactions avec le réseau ionique.

* Densité électronique d'un métal de valence Z_v : $n = Z_v \mathcal{N}_A \frac{\rho}{A}$ où ρ est la masse volumique du métal et A sa masse atomique.

O.G. pour le cuivre : $\rho = 8.9 \text{ g cm}^{-3}$, $A = 63.5 \text{ g mol}^{-1}$ et $Z_v = 1$ (car $[\text{Cu}] = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$)
 $\Rightarrow n \simeq 10^{23} \text{ cm}^{-3} = 10^{29} \text{ m}^{-3}$: densité $\simeq 10^3$ fois plus grande qu'un GP classique à T_{amb} .

* Statistique de Fermi-Dirac

- $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \simeq 10^{10} \text{ m}^{-1} \simeq 1 \text{ \AA}^{-1}$
- $v_F \simeq 10^{-34} \times 10^{10} / 10^{-30} \simeq 10^6 \text{ m s}^{-1}$: pas loin d'être relativiste.
- $\varepsilon_F = \mu_F = mv_F^2/2 \simeq 10 \text{ eV} \Rightarrow T_F \simeq 10^5 \text{ K} \Rightarrow$ aux températures où le métal est solide, le gaz d'électrons est **toujours dégénéré**.⁴

* Capacité calorifique molaire : $C_V = \alpha T$ avec $\alpha = \frac{\pi^2}{2} \frac{Z_v \mathcal{N}_A k}{T_F} \simeq 5 \times \frac{8}{10^5} \simeq 0.4 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Rq. 1. Expérimentalement, cette dépendance linéaire est bien vérifiée à basse température ($T \lesssim 1 \text{ K}$). Quantitativement, on trouve $\alpha \simeq 0.7 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. La différence est due aux interactions avec le réseau ionique.

Rq. 2. À plus haute température, cette capacité calorifique "électronique" est masquée par celle due aux vibrations du réseau (cf. paragraphe 7.3.1 sur les phonons). On a alors $C_V = \alpha T + \beta T^3$ et l'étude de C_V/T en fonction de T^2 permet de déterminer α et β .

* Compressibilité : $p(T=0) \simeq n\mu_F \simeq 10^{29} \times 10^{-18} \simeq 10^{11} \text{ Pa} \Rightarrow$ cette pression très élevée est équilibrée par les forces électromagnétiques \Rightarrow cohésion du métal.

Conséq. Module de compression : $B = \frac{1}{\chi_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} \simeq p \simeq 10^{11} \text{ Pa}$.⁵

Expérimentalement, dans le cas du cuivre, on a $B = 13.4 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ pour un module théorique $B = 6.3 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$. La différence s'explique par la contribution des interactions avec le réseau qui est du même ordre de grandeur.

7.1.5 Paramagnétisme de Pauli (*non traité* \rightarrow *tutorat 11*)

C'est un exemple classique d'application de la statistique de Fermi-Dirac. Le modèle de Pauli permet de prévoir la contribution des spins des électrons de conduction à l'aimantation. Notons que ces électrons contribuent aussi à l'aimantation par un effet diamagnétique (diamagnétisme de Langevin). Les calculs sur le paramagnétisme de Pauli seront menés en tutorat.

4. En effet, $T \lesssim T_F$ est équivalent à $kT \lesssim \mu_F \sim \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$ i.e. $\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \lesssim \frac{\hbar}{\sqrt{mkT}}$ soit $l \lesssim \bar{\lambda}$ (cf. paragraphe 1.4.3).

5. On a utilisé le fait que $p(T=0)$ est une loi de puissance de V : $p(T=0) \sim V^{-5/3}$.

7.2 Gaz parfait de bosons (→ tutorat 13)

On considère ici le cas 3D de **bosons** sans structure interne et sans interactions à la limite thermodynamique. Ces bosons sont supposés **massiques** et **non relativistes** de sorte que le Hamiltonien individuel est simplement : $h = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$ comme précédemment.

7.2.1 Rappels sur le facteur de Bose

- * Nombre d'occupation moyen dans la statistique de Bose-Einstein (cf. équation (4.15)):

$\bar{n}_\lambda = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1}$ est appelé **facteur de Bose**. Le potentiel chimique doit vérifier $\mu < \varepsilon_0$. Dans la suite, on prendra $\varepsilon_0 = 0$ pour le fondamental et on notera le facteur de Bose $n(\varepsilon)$.

- * “Grande fonction de partition d'un état individuel” : $q_\lambda = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}} = 1 + \bar{n}_\lambda$.

7.2.2 Relation $N(\mu)$ et température de Bose

- * Def. On introduit la **fugacité** du gaz : $z = e^{\beta\mu}$ de sorte que $\mu = kT \ln z$ et $z \in]0,1[$ (car $\mu < 0$).

- * Nombre de particules : en posant de plus $x = \beta\varepsilon$, on a :

$$N = \bar{N} = \int_0^\infty \rho(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{A\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} d\varepsilon = \frac{A}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\frac{e^x}{z} - 1} dx. \quad (7.15)$$

On en déduit la relation implicite entre N et μ (via z) :

$$\boxed{I_{1/2}(z) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\frac{e^x}{z} - 1} dx = \frac{N}{A(kT)^{3/2}},} \quad (7.16)$$

avec $A = (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ indépendant de T et proportionnel à V .

- * Allure de $I_{1/2}(z)$: fonction croissante qui vaut 0 en 0 et qui tend vers $I_{1/2}(1) \simeq 2.315$ pour $z \rightarrow 1$.

Conséq. À V fixé, si $\frac{N}{A(kT)^{3/2}} < 2.315$, i.e. à “haute” température, l'équation (7.16) constitue une relation **univoque** entre N et μ . À “basse” température, l'analyse précédente pose problème puisqu'on ne peut plus trouver de valeur de μ solution de l'équation (7.16). En fait, pour $z \rightarrow 1$, i.e. pour $\mu \rightarrow 0$, $n(\varepsilon)$ diverge au voisinage de $\varepsilon = 0$ et l'approximation continue n'est plus valable (cf. condensation de Bose-Einstein au paragraphe 7.2.4).

- * Température de Bose : la température T_B qui marque la **transition** entre ces deux comportements physiques différents est appelée température de Bose. Elle vérifie $\frac{N}{A(kT_B)^{3/2}} = 2.315$ soit :

$$\boxed{T_B = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{1}{2.315} \frac{4\pi^2}{2s + 1} \frac{N}{V} \right)^{2/3}.} \quad (7.17)$$

Rq. À des facteurs numériques près, T_B a la même expression que T_F mais alors que T_F est caractéristique du gaz de fermions à température nulle, T_B marque ici la limite entre comportements “haute” et “basse” température du gaz de bosons.

7.2.3 Étude à “haute” température ($T > T_B$)

* Énergie moyenne: il faut calculer $\bar{E} = \int_0^\infty \varepsilon \rho(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{A\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$. Avec le même changement de variable que précédemment et en introduisant $I_{3/2}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx$, on trouve :

$$\boxed{\bar{E} = (2s + 1) I_{3/2}(z) \frac{V}{\lambda^3} kT,} \quad (7.18)$$

avec $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ la longueur d’onde de de Broglie thermique.

Rq. Cette relation peut être vue en formalisme grand-canonique ($\bar{E}(T, V, \mu)$) ou canonique ($\bar{E}(T, V, N)$) en utilisant l’équation (7.16).

* Grand potentiel: $J = -kT \sum_\lambda \ln q_\lambda = -kT \int_0^\infty \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} \right) A\varepsilon^{1/2} d\varepsilon$. On intègre par parties: $J = [\dots]_0^\infty - kT \int_0^\infty \frac{2}{3} A\varepsilon^{3/2} \frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} d\varepsilon$. Le premier terme est nul et, dans le second terme, on reconnaît $\varepsilon \rho(\varepsilon) n(\varepsilon)$ d’où :

$$\boxed{J = -\frac{2}{3} \bar{E}} \quad (7.19)$$

Cette relation est celle déjà trouvée pour les fermions au paragraphe 7.1.3 (GP 3D sans structure interne). Avec $J = -pV$ (fluide simple), elle entraîne $pV = 2\bar{E}/3$.

* Pression: $p = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{2}{3} (2s + 1) I_{3/2}(z) \frac{kT}{\lambda^3}$.

* Rq. Limite classique: $n(\varepsilon) \ll 1 \Rightarrow e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1 \Rightarrow n(\varepsilon) \simeq e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$
d’où $J = kT \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}) A\varepsilon^{1/2} d\varepsilon \simeq -kT \int_0^\infty n(\varepsilon) A\varepsilon^{1/2} d\varepsilon = -NkT$. Comme $J = -2\bar{E}/3$, on a finalement $\bar{E} = \frac{3}{2} NkT$.

7.2.4 Étude à “basse” température ($T \leq T_B$)

La condensation de Bose-Einstein

* Pour $T = T_B$, $\mu = 0$ de sorte que $n(0) = 1/(e^{-\beta\mu} - 1) \rightarrow \infty \Rightarrow$ physiquement, le nombre de bosons dans l’état fondamental ne diverge pas mais devient **macroscopique** i.e. du même ordre que N . L’approximation continue n’est alors plus valable puisque \bar{n}_λ varie très rapidement aux basses énergies.

* Nombre d’occupation du fondamental noté $\bar{n}_0 = n(0) = N_0$ et supposé macroscopique :

$$N_0 \sim N \gg 1. \text{ Alors } n(0) = 1/(e^{-\beta\mu} - 1) \simeq 1/(-\beta\mu) \Rightarrow \boxed{\mu \simeq -\frac{kT}{N_0}.}$$

- * On peut alors se demander si seul le nombre de bosons dans le niveau fondamental devient macroscopique. Pour le premier niveau excité, on a $\varepsilon_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi^2}{V^{2/3}}$ d'où, pour $T \leq T_B \sim \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}$, $\beta\varepsilon_1 \geq \frac{\varepsilon_1}{kT_B} \sim \frac{1}{N^{2/3}} \gg \frac{1}{N_0} \simeq \left|\frac{\mu}{kT}\right|$. On en déduit :

$$n(\varepsilon_1) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} - 1} \simeq \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_1} - 1} \leq \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_1}{kT_B}} - 1} \simeq \frac{kT_B}{\varepsilon_1} \sim N^{2/3} \ll N. \quad (7.20)$$

Comme $n(\varepsilon)$ est décroissante, on en déduit que **seul** le nombre d'occupation du fondamental devient macroscopique pour $T \leq T_B$.

- * Conséq. Pour $T \leq T_B$, le système est constitué d'un nombre macroscopique de bosons "**condensés**" dans l'état fondamental et d'un nombre macroscopique de bosons excités. C'est la condensation de Bose-Einstein.
- * Rq. 1. Les bosons excités forment un système macroscopique "**normal**" (i.e. un mélange statistique) alors que le condensat constitue un système macroscopique dans un état quantique **pur**. On s'attend donc à des manifestations quantiques à l'échelle macro.
- * Rq. 2. Les bosons condensés restent indiscernables des autres : il n'y a **pas** séparation de phase et le système reste homogène spatialement.

Propriétés physiques

- * Nombre de bosons condensés : on raisonne en canonique (N fixé) et on sépare les cas $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon > 0$. Pour $\varepsilon > 0$, on peut utiliser l'approximation continue avec $\mu = 0$ d'où⁶ :

$$N = N_0 + \int_{0^+}^{\infty} \frac{A\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = N_0 + \frac{A}{\beta^{3/2}} I_{1/2}(1). \quad (7.21)$$

Or, par définition de T_B , $I_{1/2}(1) = \frac{N}{A(kT_B)^{3/2}}$. On en déduit $N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2}\right)$.

- * Énergie moyenne : les bosons condensés ne contribuent pas à l'énergie moyenne d'où :

$$\bar{E} = \int_{0^+}^{\infty} \frac{A\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon = \frac{A}{\beta^{5/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} I_{3/2}(1) \text{ soit } \bar{E} \simeq 0.770 NkT \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} \sim (N - N_0)kT.$$

- * Capacité calorifique : $C_V \simeq 1.925 Nk \left(\frac{T}{T_B}\right)^{3/2} \sim (N - N_0)k \rightarrow 0$ pour $T \rightarrow 0$.

- * Grand potentiel et énergie libre (exercice)⁸ : en considérant que $N_0 \sim N$ et en utilisant l'expression de μ , montrer que $J = F = -\frac{2}{3}\bar{E}$ (à des termes négligeables devant NkT près).

6. Ici encore, il faut en toute rigueur que T ne soit pas trop petit de sorte qu'on puisse remplacer $\beta\varepsilon_1$ par 0^+ dans la borne inférieure de l'intégrale...

7. On utilise encore $A = \frac{N}{2.315(kT_B)^{3/2}}$ et $\frac{1}{2.315} \frac{\sqrt{\pi}}{2} I_{3/2}(1) \simeq 0.770$.

8. La contribution du fondamental à J vaut $-kT \ln q_0 = kT \ln(1 - e^{\beta\mu}) \simeq kT \ln(-\beta\mu) \simeq -kT \ln N_0 \ll NkT$. D'où le même calcul que pour l'équation (7.19) avec $\mu = 0$. De plus, $J = F - \mu N \simeq F$ car $\mu N \simeq -(N/N_0)kT \ll NkT$.

$$* \text{ Entropie: } S = \frac{\bar{E} - F}{T} = \frac{5}{3} \frac{\bar{E}}{T} \Rightarrow S \simeq 1.283 Nk \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \sim (N - N_0)k.$$

$$* \text{ Pression (exercice)}^9: p = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} = \frac{2}{3} (2s+1) I_{3/2}(1) \frac{kT}{\lambda^3} \simeq 1.341 (2s+1) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2}.$$

On retiendra que pour $T \leq T_B$, p n'est fonction que de T et que $p \sim T^{5/2}$.¹⁰

Interprétation en termes de transition de phase

* Comme pour la transition gaz-liquide, le fait que $p = p(T)$ pour $T \leq T_B$ s'interprète comme la signature de la **coexistence** entre le condensat de Bose et le gaz "normal" (cf. variance et règle des phases) \Rightarrow diagramme $p(T)$.

* Toutefois, la condensation de B-E possède deux caractéristiques remarquables: (i) l'état homogène du condensat seul n'est jamais atteint (sauf à $T = 0$ et $V = 0$ mais il faut alors prendre en compte les interactions) et (ii) il n'y a pas séparation spatiale des deux phases dans la zone de coexistence.

* Isothermes: à T et N fixés, tant que le volume est assez grand, on a un gaz "normal" de bosons. D'après ce qui précède, V est alors donné par $A(kT)^{3/2} = (2s+1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{V}{\lambda^3} = \frac{N}{I_{1/2}(z)}$.

Ceci reste vrai tant que $V > V_B = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{N\lambda^3}{(2s+1)I_{1/2}(1)} \sim T^{-3/2}$. Pour $V \leq V_B$, le système présente un condensat et la pression reste constante $p = p_B \sim T^{5/2}$ sur le "**palier de coexistence**." En éliminant T entre V_B et p_B , on a alors $p_B V_B^{5/3} = \text{cste}$ indépendante de T . D'où l'allure des isothermes à N fixé.

* Rq. 1. Allure de la capacité calorifique C_V :¹¹

* Rq. 2. On obtient une transition de phase malgré l'absence d'interactions entre bosons. On parle d'attraction effective entre bosons: "les bosons s'attirent" contrairement aux fermions qui "se repoussent" à cause du principe de Pauli.

9. Revenir à $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{T,N}$. Comme $E \sim T_B^{-3/2}$ et $T_B \sim V^{-2/3}$, on a $E \sim V$ d'où le résultat.

10. Pour le gaz de photons où l'on a aussi $\mu = 0$, on aura $p \sim T^4$ car la densité d'état $\rho(\varepsilon)$ s'exprimera différemment.

11. Selon la classification d'Ehrenfest, basée sur la (dis)continuité des dérivées de l'énergie libre, la condensation de Bose-Einstein est une transition de phase du **troisième ordre** puisque C_V est continue mais pas sa dérivée.

7.2.5 Exemples de systèmes de bosons à basse température

Superfluidité de l'hélium 4

- * Grâce à sa faible masse, He^4 (boson constitué de 2 protons, 2 neutrons et 2 électrons) est a priori le meilleur candidat pour observer la condensation de B-E car alors $T_B = 3.4$ K n'est pas trop faible.
- * Expérimentalement, on observe le diagramme de phases suivant avec, pour $T \leq T_\lambda = 2.17$ K, l'apparition d'une phase liquide de viscosité rigoureusement nulle appelée phase **superfluide** et sujette à des phénomènes surprenants (mouillage total de toute surface, siphon, effet fontaine, second son. . .).
- * Cette "**transition λ** " peut faire penser à la condensation de B-E (condensat d'énergie et d'entropie nulles \Rightarrow effets quantiques à l'échelle macro) mais elle est caractérisée par (i) l'absence de coexistence de phase, (ii) absence de chaleur latente et (iii) discontinuité spectaculaire de $C_V \Rightarrow$ transition de phase du **second ordre**.
- * Ce n'est donc pas la condensation de B-E. En fait, dans l'état superfluide, seuls 10 % des atomes sont dans le même état quantique et la prise en compte des interactions (phonons) est indispensable pour expliquer cette transition.

Supraconductivité

- * En dessous d'une température critique T_C , la résistance de certains métaux devient rigoureusement nulle.
- * L'explication est basée sur l'appariement des électrons à basse température sous forme de **paires de Cooper** (bosons) \Rightarrow **théorie BCS** (Bardeen, Cooper, Schrieffer, Nobel 1972).
- * Cet appariement résulte de l'attraction effective exercée par un électron sur un deuxième électron via une déformation du réseau ionique (phonon): à cause de la grande inertie du réseau d'ions positifs, le passage d'un électron crée localement un excès de charges + qui persiste et qui est susceptible d'attirer un deuxième électron. Les deux électrons appariés ont des spins opposés et forment un boson d'où la possibilité de condensation B-E.

"Vraie" condensation de Bose-Einstein

- * Observée pour la première fois en 1995 (70 ans après la prédiction d'Einstein) sur $N \simeq 2000$ atomes de Rubidium refroidis par laser ($\simeq 1$ μK) puis par évaporation dans un piège magnétique ($\simeq 100$ nK): densité faible pour pouvoir négliger les interactions (Cornell, Wieman et Ketterle, Nobel 2001).¹²
- * Application: "laser à atomes" qui produirait un faisceau d'atomes qui sont tous dans le même état quantique.

12. Expérimentalement, on arrive à identifier le condensat et le gaz normal en relâchant soudainement le piégeage et en laissant le système se dilater. Par absorption d'un faisceau laser résonnant, on obtient une image de la distribution spatiale du nuage d'atomes qui est directement reliée à la distribution des vitesses (à partir de laquelle on peut estimer la température effective du gaz). En dessous de la température de transition, les images montrent la présence d'un pic central anisotrope qui est la signature du condensat et qui se superpose à une tache diffuse de forme gaussienne caractéristique d'un gaz normal.

7.3 Gaz de phonons : chaleur spécifique des solides (\rightarrow *tutorat 14*)

7.3.1 Observations expérimentales

- * Allure de la capacité calorifique d'un **solide cristallin à maille monoatomique** constitué de N atomes :

- * À "haute" température, $C_V = 3Nk$: c'est la **loi de Dulong et Petit** (1819), conséquence directe du théorème d'équipartition.
- * À "basse" température, $C_V(T) = \alpha T + \beta T^3$: **gel progressif** des degrés de liberté. On estime les coefficients α et β en traçant $C_V(T)/T$ vs T^2 .
- * $\alpha \neq 0$ seulement pour un **métal** : on a vu au paragraphe 7.1.4 que le comportement linéaire de $C_V(T)$ correspond à la contribution des **électrons de conduction** (qui peuvent être assimilés à un GP de fermions avec $T \ll T_F$). En pratique, cette contribution est rapidement masquée par le comportement en T^3 dès que $T \gtrsim$ qq K.
- * Dans la suite, on considère le cas d'un **isolant** (ou d'un semi-conducteur) pour lequel $C_V(T) = \beta T^3$. Le but de cette partie est de prévoir ce comportement d'**origine quantique** grâce à la physique statistique. On supposera de plus le cristal **parfait** i.e. sans défauts, dislocations ni lacunes. La capacité calorifique résulte alors seulement des **vibrations** des N atomes autour de leur position d'équilibre.

7.3.2 Modèle d'Einstein

- * Le modèle le plus simple proposé par Einstein en 1907 consiste à considérer les N atomes comme N OH quantiques 3D identiques, **indépendants** et **discernables** (car associés à des sites discernables).
- * Justification : modèle de type **champ moyen** : en première approximation, un atome ressent un potentiel effectif $U_{\text{eff}}(r)$ résultant des interactions avec tous les autres atomes et qui ne dépend que de l'écart r de l'atome considéré à sa position d'équilibre (et non de la position des $N - 1$ autres atomes).
- * Potentiel effectif : à une constante U_0 près et en négligeant les corrections anharmoniques, on peut considérer que le potentiel effectif est **harmonique** : $U_{\text{eff}}(r) = \frac{1}{2} \kappa r^2$.
 $\Rightarrow N$ OH 3D de pulsation propre $\omega_E = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$.
- * Niveaux d'énergie individuels **non dégénérés** caractérisés par trois nombres quantiques $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$: $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega_E$.

* Fonction de partition : $Z = z^N = \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_E}{2} \right)} \right)^{3N}$.

* Propriétés thermodynamiques : les calculs sont les mêmes que pour l'étude de la vibration du GP diatomique (cf. paragraphe 5.1.3). En particulier, on trouve :

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1}{4 \sinh^2 \left(\frac{\theta_E}{2T} \right)} \quad \text{où } \theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k} \text{ est la "température d'Einstein."} \quad (7.22)$$

· Limite $T \gg \theta_E \Rightarrow C_V \simeq 3Nk$ (Dulong et Petit).

· Limite $T \ll \theta_E \Rightarrow C_V \simeq 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \neq T^3$.

⇒ Le modèle d'Einstein ne reproduit pas les observations expérimentales à basse température : il est indispensable de prendre en compte le **couplage** entre les atomes.

7.3.3 Modèle de Debye

Pour prendre en compte le couplage, Debye a proposé en 1921 de modéliser le cristal par N atomes **reliés** à leurs plus proches voisins par des ressorts identiques de raideur κ et de longueur au repos a , la distance interatomique.¹³

Chaîne d'atomes à 1D

* On considère une chaîne 1D de N atomes couplés. On note $u_n = x_n - na$ le déplacement du $n^{\text{ème}}$ atome par rapport à sa position d'équilibre $x_n^0 = na$ (pour $n = 0$ à $N - 1$). Pour modéliser un grand système, on impose des **conditions aux limites périodiques** : $u_N = u_0$. Les calculs détaillés seront effectués en tutorat.

* PFD appliqué au $n^{\text{ème}}$ atome : $m\ddot{u}_n = \kappa(u_{n+1} - u_n) - \kappa(u_n - u_{n-1})$
 ⇒ système de N équations couplées : $\ddot{u}_n = -\omega_0^2(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$ où $\omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$.

* Solution sous forme d'**ondes progressives** : $u_n^k(t) = \tilde{u}_k e^{i(kna - \omega(k)t)}$ est solution lorsque :

$$\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right| \quad (\text{relation de dispersion}). \quad (7.23)$$

* CLP ⇒ k prend les valeurs **discrètes** $k_p = \frac{2\pi p}{Na}$ où $p \in \mathbb{Z}$. Aux grands N , ces valeurs forment un **quasi-continuum**.

La solution en onde progressive correspond donc à une **vibration collective** des N atomes à la pulsation $\omega_p = 2\omega_0 |\sin(p\pi/N)|$ et de longueur d'onde $\lambda_p = Na/p$.

13. On adopte ici les notations classiques pour un solide : $a \sim (V/N)^{1/3}$ pour le pas du réseau, k et λ pour le nombre d'onde et la longueur d'onde des vibrations du réseau (à ne pas confondre avec la constante de Boltzmann et la longueur d'onde de de Broglie respectivement).

- * Première zone de Brillouin : physiquement, une longueur d'onde inférieure au pas du réseau n'a pas de sens $\Rightarrow p$ peut prendre N valeurs entre 0 et $N - 1$ ou, de façon équivalente,¹⁴
- $$\boxed{-\frac{N}{2} \leq p < \frac{N}{2}} \text{ i.e. } k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right].$$
- Ce domaine de nombre d'onde définit la **première zone de Brillouin** qui contient N nombres d'onde.¹⁵

Rq. 1. La relation de dispersion est non-linéaire : le milieu est donc **dispersif**. Toutefois, aux petits k i.e. aux grandes longueurs d'onde ou aux basses fréquences, on a $\omega(k) \simeq ck$ où $\boxed{c = a\omega_0}$ est la **vitesse du son** dans la chaîne d'atomes.

Rq. 2. Pour le cas 1D, l'**onde acoustique** correspondante est évidemment **longitudinale** i.e. déplacement des atomes dans le sens de propagation de l'onde.

- * Analyse en modes normaux : à partir des solutions en ondes progressives $u_n^{kp}(t)$, on introduit les N **variables normales**¹⁶ $\zeta_p(t) = \sum_{n=0}^{N-1} u_n^{kp}(t)e^{-ik_pna}$, alors on montre que
- $$\boxed{\ddot{\zeta}_p = -\omega_p^2 \zeta_p} \text{ i.e. les } N \text{ modes propres de vibration } \zeta_p \text{ se comportent comme } N \text{ OH 1D}$$
- indépendants** mais **différents**.

Généralisation à 3D

- * Dans le cas 3D, on admet qu'une analyse en modes normaux permet aussi de découpler les équations et que le problème est équivalent à $3N$ OH 1D **indépendants** mais **différents**. Il y a alors N modes propres caractérisés par les N vecteurs d'onde $\vec{k} \in \mathbb{R}^3$ permis par les CL. À chaque vecteur d'onde permis sont associés 3 modes propres correspondant aux **trois polarisations possibles** : une **longitudinale** (mode de compression) notée l et **deux transverses** notées t (modes de cisaillement) \Rightarrow trois branches acoustiques.
- * À 3D, la première zone de Brillouin a une forme complexe et les relations de dispersion $\omega_\alpha(\vec{k})$ (où $\alpha = l$ ou t) ne sont pas linéaires. Dans la suite, on adoptera l'**approximation de Debye** valable aux "faibles" k i.e. $k \ll 2\pi/a$: dans ce cas, on peut considérer que
- $$\boxed{\omega_\alpha(\vec{k}) = c_\alpha |\vec{k}|} \quad (\alpha = l \text{ ou } t).$$
- c_l est la vitesse du son (i.e. des ondes longitudinales ou encore des ondes de compression) et c_t est la vitesse des ondes transverses (ou de cisaillement).

14. Le changement $k \rightarrow k + 2\pi/a$ conduit à la même solution pour $u_n^k(t)$ par périodicité de la relation de dispersion (7.23).

15. Une solution quelconque des équations couplées est donc une combinaison linéaire des N ondes progressives correspondantes.

16. C'est une transformation de Fourier discrète. Elle s'inverse facilement ce qui permet de passer à $u_n^{kp}(t)$ connaissant les N modes normaux $\zeta_p(t)$. En termes mathématiques, le changement de base (ondes progressives \rightarrow modes normaux) permet de rendre diagonal le système d'équations couplées.

- * Hamiltonien du solide : c'est le hamiltonien d'un système de N modes propres (indépendants mais différents) ayant chacun trois polarisations possibles : $H = \sum_{\{\vec{k}, \alpha\}} h_{\vec{k}, \alpha}$ où $h_{\vec{k}, \alpha}$ est le hamiltonien d'un OH quantique 1D de fréquence propre $\omega_\alpha(\vec{k})$. La somme comporte donc $3N$ termes (N vecteurs d'ondes permis par les CL \times 3 polarisations).
- * Énergies propres : un microétat du système des N modes propres est caractérisé par la donnée de $3N$ nombres quantiques $n_{\vec{k}, \alpha} \in \mathbb{N}$ tels que, à une constante U_0 près :

$$E(\{n_{\vec{k}, \alpha}\}) = \sum_{\{\vec{k}, \alpha\}} \left(n_{\vec{k}, \alpha} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\alpha(\vec{k}). \quad (7.24)$$

- * Fonction de partition canonique : les modes propres (et les polarisations) étant indépendants, Z se factorise selon : $Z = \sum_{\{n_{\vec{k}, \alpha}\}} e^{-\beta E(\{n_{\vec{k}, \alpha}\})} = \prod_{\{\vec{k}, \alpha\}} z_{\vec{k}, \alpha}$ où $z_{\vec{k}, \alpha}$ est la fonction de partition du mode propre (\vec{k}, α) et s'écrit :

$$z_{\vec{k}, \alpha} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_\alpha(\vec{k})} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega_\alpha(\vec{k})}{2}\right)}. \quad (7.25)$$

Propriétés thermodynamiques du solide

- * Énergie libre : $F = -kT \ln Z = kT \sum_{\vec{k}, \alpha} \left[\frac{\beta\hbar\omega_\alpha(\vec{k})}{2} + \ln\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_\alpha(\vec{k})}\right) \right]$.
- * Énergie moyenne :

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \alpha} \hbar\omega_\alpha(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}, \alpha} \frac{\hbar\omega_\alpha(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha(\vec{k})} - 1}. \quad (7.26)$$

Le premier terme est indépendant de T .¹⁷ C'est l'«énergie de point zéro» des $3N$ modes propres (notée $-E_0$).¹⁸

- * Capacité calorifique : on isole la polarisation α et on introduit $C_{V\alpha} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega_\alpha(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_\alpha(\vec{k})} - 1}$.
 . Pour \vec{k} appartenant à la première zone de Brillouin, on peut utiliser l'**approximation**

17. On néglige ici la dépendance des vitesses c_α avec la température. Ce terme (ainsi que le suivant) dépend de N et V via la forme de la première zone de Brillouin contenant les différents vecteurs d'onde \vec{k} .

18. Cette énergie représente aussi l'énergie de **dissociation du solide** (énergie à fournir pour séparer les atomes à $T = 0$).

continue¹⁹ :

$$\boxed{\sum_{\vec{k}} \rightarrow \int_0^{k_{\max}} \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk,} \quad (7.27)$$

où k_{\max} est le plus grand nombre d'onde dans la première zone de Brillouin et vérifie

$$N = \sum_{\vec{k}} 1 = \int_0^{k_{\max}} \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \text{ soit } \boxed{k_{\max} = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} \sim \frac{1}{a}.} \text{ On a donc }^{20} :$$

$$C_{V\alpha} = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{k_{\max}} \hbar\omega_{\alpha}(\vec{k}) \frac{\frac{\hbar\omega_{\alpha}(\vec{k})}{k_B T^2} e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}(\vec{k})}}{(e^{\beta\hbar\omega_{\alpha}(\vec{k})} - 1)^2} k^2 dk. \quad (7.28)$$

- En utilisant l'**approximation de Debye** $\omega_{\alpha}(\vec{k}) = c_{\alpha}k$ et en posant $x = \beta\hbar k c_{\alpha}$, on obtient :

$$C_{V\alpha} = k_B \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(\beta\hbar c_{\alpha})^3} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (7.29)$$

- On définit la **température de Debye** θ_{α} pour la polarisation α par

$$\boxed{k\theta_{\alpha} = \hbar k_{\max} c_{\alpha}} \Rightarrow x_{\max} = \frac{\theta_{\alpha}}{T} \text{ et } \frac{1}{\beta\hbar c_{\alpha}} = k_{\max} \frac{T}{\theta_{\alpha}}. \text{ Avec } k_{\max}^3 = 6\pi^2 \frac{N}{V}, \text{ on a :}$$

$$C_{V\alpha} = k_B \frac{V}{2\pi^2} 6\pi^2 \frac{N}{V} \left(\frac{T}{\theta_{\alpha}}\right)^3 \int_0^{\theta_{\alpha}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 3Nk_B \left(\frac{T}{\theta_{\alpha}}\right)^3 \int_0^{\theta_{\alpha}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (7.30)$$

- En supposant enfin que les trois polarisations ont des températures de Debye voisines $\theta_l \simeq \theta_t$ que l'on notera θ_D , on obtient pour la capacité calorifique totale :

$$\boxed{C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx.} \quad (7.31)$$

- Limite $T \gg \theta_D \Rightarrow x^4 e^x / (e^x - 1)^2 \sim x^2 \Rightarrow$ l'intégrale dans l'équation (7.31) vaut $\simeq \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3$ d'où $\boxed{C_V \simeq 3Nk}$ (Dulong et Petit). À haute température, les OH sont découplés.

- Limite $T \ll \theta_D \Rightarrow$ l'intégrale tend vers $\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$ d'où

$$\boxed{C_V \simeq \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3.} \quad (7.32)$$

Le modèle de Debye prédit bien le comportement en T^3 observé expérimentalement.

Les mesures permettent de plus d'estimer la température de Debye. Par exemple, on

19. On a $\Delta k \simeq \frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{L}$ d'où $\Delta\varepsilon = \hbar\Delta\omega \simeq \hbar c\Delta k \simeq \frac{2\pi\hbar c}{L}$. Avec $L \simeq 1$ cm et $c \simeq 10^3$ ms⁻¹, on a $\Delta\varepsilon \simeq 2\pi \times 10^{-34} \times 10^3 / 10^{-2} \simeq 10^{-28}$ J soit $\Delta\varepsilon/k \simeq 10^{-5}$ K : les degrés de liberté de vibration sont totalement activés même à basse température \Rightarrow on peut utiliser l'approximation continue. On a alors $\Delta^3 \vec{k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ et $d^3 \vec{k} = 4\pi k^2 dk$.

20. On note ici temporairement la constante de Boltzmann k_B pour ne pas la confondre avec le nombre d'onde...

trouve $\theta_D \simeq 150$ K pour le sodium et $\theta_D \simeq 2000$ K pour le carbone (sous la forme diamant).

Remarque sur le cristal à maille polyatomique

- * Si on considère un cristal de N mailles constituées de ν atomes par maille. Il y a alors $3N\nu$ degrés de liberté de vibration qui se répartissent en :
 - $3N$ modes **acoustiques** : vibrations d'ensemble des mailles $\Rightarrow N$ OH "basse fréquence" avec 3 polarisations \Rightarrow résultats précédents.
 - $3(\nu-1)N$ modes **optiques** : vibrations entre atomes au sein d'une même maille $\Rightarrow (\nu-1)N$ OH 3D "haute fréquence" dont on montre que la relation de dispersion $\omega(k)$ tend vers une pulsation non nulle pour $k \rightarrow 0$. Dans ce cas, la contribution à C_V décroît exponentiellement aux basses températures.
- * On en déduit que pour un isolant à maille polyatomique, on observe encore $C_V \sim T^3$ à basse température.

7.3.4 Notion de phonons

- * Def. Au mode normal de vibration (\vec{k}, α) de polarisation α et de pulsation $\omega_\alpha(\vec{k})$ est associé l'état **individuel** d'impulsion $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, d'énergie $\varepsilon_\alpha(\vec{k}) = \hbar\omega_\alpha(\vec{k})$ et de spin 1 (i.e. $S_z = \alpha = -1, 0$ ou 1 correspond aux trois polarisations possibles) d'une **quasi-particule**²¹ appelée **phonon**.
- * Conséq. Les modes propres sont alors équivalents à un **gaz de phonons indépendants** dont le nombre d'états individuels accessibles est **fini** et fixé à $3N$. Si on met de côté l'énergie de point zéro du solide, l'équation (7.24) montre que $n_{\vec{k}, \alpha}$ représente le nombre d'occupation de l'état individuel (\vec{k}, α) . En comparant avec l'équation (7.26), on en déduit le nombre d'occupation moyen : $\bar{n}_{\vec{k}, \alpha} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_\alpha(\vec{k})} - 1} \Rightarrow$ les phonons suivent la **statistique de Planck** i.e. **bosons** (car spin 1) à **potentiel chimique nul** (donc en nombre total non conservé, cf. paragraphe 4.3.3 et section suivante).
- * Cette interprétation en termes de phonons est très utile pour prendre en compte les éventuelles **interactions phonons-phonons** (anharmonicité du potentiel \Rightarrow couplage entre les différents modes normaux) et les **interactions électrons-phonons** qui sont à l'origine de la résistance électrique (cf. cours de Matière Condensée en M1).
- * Rq. Dans l'approximation de Debye, $\varepsilon_\alpha(\vec{k}) = \hbar kc_\alpha = pc_\alpha \Rightarrow$ analogie avec le gaz de photons sauf qu'ici l'énergie des phonons est bornée supérieurement par $\varepsilon_\alpha(\vec{k}_{\max})$ (ou encore nb fini d'états individuels accessibles aux phonons) alors qu'il n'y a pas de restriction sur l'énergie des photons (cf. section suivante).

21. On parle de quasi-particule car les phonons n'existent pas en dehors du réseau cristallin qui leur sert de support. De plus, contrairement à une vraie particule, l'énergie des phonons est bornée supérieurement.

7.4 Gaz de photons : thermodynamique du rayonnement

7.4.1 Rappels sur les photons

- * Dualité onde–corpuscule : l'énergie d'une onde (\vec{E}, \vec{B}) solution des équations de Maxwell est **quantifiée**. On peut lui associer un nombre **entier** de particules appelées **photons** qui sont les quanta associés au champ électromagnétique.
- * Photon = particule de masse $m = 0$, d'impulsion $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ et d'énergie $\varepsilon = \hbar\omega$ (relations de Planck-Einstein) avec $\omega = |\vec{k}|c$ (Maxwell) \Rightarrow particule **ultra-relativiste** $\varepsilon = |\vec{p}|c$ et $\vec{p} = 0$ exclu.
- * Polarisation : Maxwell $\Rightarrow \vec{k} \perp (\vec{E}, \vec{B}) \Rightarrow$ deux polarisations transverses (2 rectilignes ou 2 circulaires).
- * Conséq. **Photon = boson de spin 1** : $S_z = \pm 1$ correspondant aux deux polarisations i.e. dégénérescence 2 (et non 3) car $S_z = 0$ est exclu.²²
- * Rq. Analogie avec les phonons sauf qu'ici $\varepsilon = 0$ est exclu.

7.4.2 Le corps noir

- * Def. **Corps noir** : cavité vide et fermée, de volume V et dont les parois sont maintenues à la température T .²³
- * Rôle des parois (1) : à T fixée par un thermostat, l'agitation thermique (des électrons essentiellement) dans les parois entraîne l'**émission** d'un rayonnement électromagnétique **aléatoire** \Rightarrow à l'équilibre, il s'établit un système d'ondes (\vec{E}, \vec{B}) dans la cavité.
- * Linéarité des équations de Maxwell \Rightarrow solution = superposition de **modes propres** progressifs et monochromatiques.
- * Conditions aux limites \Rightarrow $k_i = \frac{2\pi n_i}{L_i}$ où $i = x, y, z$ et $n_i \in \mathbb{Z}$ avec $(n_x, n_y, n_z) \neq (0, 0, 0)$.
- * Comme pour les vibrations du solide, le système de modes propres peut être vu comme un **gaz de photons indépendants**. Il y a toutefois deux différences notables avec les phonons : (i) ici, les photons sont rigoureusement indépendants (car Maxwell linéaire \Rightarrow oscillateurs harmoniques) et (ii) pas de restriction sur ε .
- * Rôle des parois (2) : **absorption** des photons incidents sur les parois \Rightarrow mouvements des charges.²⁴ C'est le **couplage matière–rayonnement** \Rightarrow **le nombre de photons dans la cavité n'est pas une grandeur conservée** i.e. N n'est pas fixé dans le gaz de photons.²⁵

22. De façon plus générale, on montre qu'une particule de masse nulle et de spin s n'a que deux états de spin possibles (et non $2s + 1$).

23. On s'intéresse donc uniquement au rayonnement thermique. "Noir" signifie ici que la cavité absorbe tout et ne réfléchit rien.

24. Toutes les fréquences sont excitées (et pas seulement les raies caractéristiques des atomes constituant les parois) car défauts et vibrations du réseau couplent toutes les fréquences.

25. C'est une situation différente de la situation où le nombre de particules dans le gaz peut fluctuer à cause des échanges avec le réservoir (à nombre total de particules fixé). Ici, même si l'énergie totale est conservée, le nombre total de photons n'est plus fixé. La condensation de Bose-Einstein ne peut donc pas se produire pour des photons (ni pour des phonons).

- * Comme on l'a vu au paragraphe 4.3.3, la situation est alors équivalente à un gaz à **potentiel chimique nul**. À la limite thermodynamique, on peut donc utiliser le formalisme grand-canonique pour un gaz de bosons avec $\mu = 0$ i.e. la statistique de Planck.
- * Expérimentalement, on peut étudier le corps noir en perçant un petit trou dans la cavité et en mesurant l'intensité lumineuse qui s'en échappe avec un **spectromètre** \Rightarrow mesure de la **densité spectrale d'énergie** $u(\omega, T)$.
- * Historiquement, c'est la contradiction entre les prévisions de la théorie classique du champ électromagnétique (OH classiques \Rightarrow formule de Rayleigh-Jeans qui prévoit une divergence de $u(\omega, T)$ aux hautes fréquences) et les observations expérimentales ($u(\omega, T) \rightarrow 0$ aux hautes fréquences) qui a conduit Planck à formuler l'hypothèse des quanta.

7.4.3 Loi de Planck du rayonnement

- * Approximation continue : à cause des CL, on a $\Delta^3 \vec{k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$. Avec $L \simeq 1$ cm et $c \simeq 10^8$ ms⁻¹, on a $\Delta\varepsilon = \frac{2\pi\hbar c}{L} \simeq 2\pi \times 10^{-34} \times 10^8/10^{-2} \simeq 10^{-23}$ J soit $\Delta\varepsilon/k \simeq 1$ K \Rightarrow approximation continue justifiée à $T \gtrsim T_{\text{amb}}$.²⁶

- * Densité d'états : nombre de modes propres²⁷ tels que $|\vec{k}| \in [k, k + dk] = 2 \times \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$. On en déduit :

· la densité **spectrale** d'états telle que $dn = \rho(\omega)d\omega$: $\rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}$.

· la densité d'états **en énergie** telle que $dn = \rho(\varepsilon)d\varepsilon$: $\rho(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3}$.

La relation $\rho(\varepsilon) \sim \varepsilon^2$ est caractéristique d'un **gaz parfait ultra-relativiste à 3D**.

- * Statistique de Planck : $n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$. Ici $\varepsilon > 0 \Rightarrow$ pas de problème de divergence \Rightarrow pas de condensation de Bose-Einstein et $\mu = 0$ rigoureusement.

- * Densité spectrale d'énergie : $\bar{E} = \int_{0+}^{\infty} \hbar\omega\rho(\omega)n(\hbar\omega)d\omega = \int_{0+}^{\infty} Vu(\omega, T)d\omega$ avec :

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (\text{loi de Planck}). \quad (7.33)$$

- Limite classique : basse fréquence ou haute température : $u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT$. C'est la **formule de Rayleigh-Jeans**. Elle peut s'interpréter grâce au théorème d'équipartition : OH classiques de densité spectrale $\omega^2/\pi^2 c^3$.

- Limite haute fréquence ou basse température : $u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$. C'est la **loi de Wien**. Elle implique une décroissance exponentielle caractéristique d'un phénomène

26. C'est exactement le même OG que pour les phonons avec $c \simeq 10^8$ ms⁻¹ au lieu de $c \simeq 10^3$ ms⁻¹.

27. Il faut prendre en compte les deux polarisations d'où le facteur 2.

quantique (ainsi que \hbar , constante fondamentale qui manque dans l'approche classique pour prédire l'existence d'un maximum de la densité spectrale).

- Allure de $u(\omega, T)$:

- Le maximum de $u(\omega, T)$ est atteint pour $\omega_{\max} \simeq 2.82 \frac{kT}{\hbar}$.
- En pratique, on mesure plutôt la **luminance** $\tilde{u}(\lambda, T)$ telle que $\tilde{u}(\lambda, T)d\lambda = u(\omega, T)d\omega$. On montre alors que le maximum de $\tilde{u}(\lambda, T)$ vérifie²⁸ $\lambda_{\max}T \simeq 2.9 \text{ mm K}$ (**loi du déplacement de Wien**).

- * Rq. 1. Pour que λ_{\max} soit dans le visible (violet $0.4 \mu\text{m}$ – rouge $0.8 \mu\text{m}$), il faut $T \simeq 6000$ (rouge) – 8000 K (violet).
- * Rq. 2. La loi de Planck, valable pour un système à l'équilibre, représente une bonne approximation des situations hors-équilibre habituelles (rayonnement solaire, lampe électrique, chauffage infrarouge).

7.4.4 Propriétés thermodynamiques du rayonnement du corps noir

- * Énergie moyenne : $\bar{E} = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_{0+}^{\infty} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ où l'on a posé $x = \hbar\omega/kT$. L'intégrale vaut $\pi^4/15$ d'où :

$$\boxed{\bar{E} = \frac{\pi^2}{15} \frac{V}{(\hbar c)^3} (kT)^4 \sim T^4 \text{ (loi de Stefan – Boltzmann)}}. \quad (7.34)$$

d'où une capacité calorifique²⁹ $C_V \sim T^3$.

- * Grand potentiel : bosons à $\mu = 0 \Rightarrow J = -kT \int_0^{\infty} \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}\right) \rho(\varepsilon) d\varepsilon$ avec $\rho(\varepsilon) \sim \varepsilon^2$. On retrouve le calcul déjà vu au paragraphe 7.2.3 (exercice : IPP \Rightarrow facteur $1/3$ qui provient de l'intégration de ε^2) $\Rightarrow \boxed{J = -\frac{\bar{E}}{3}}$: relation caractéristique d'un GP 3D ultra-relativiste.

- * Pression : $J = -pV$ (corps simple) $\Rightarrow \boxed{p = \frac{\bar{E}}{3V} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}}$: c'est la **pression de radiation** du gaz de photons (elle ne dépend que de T car N n'est pas une variable du problème).

28. Selon que l'on maximise u en fonction de ω ou \tilde{u} en fonction de λ , on trouve deux versions différentes de la loi du déplacement et ω_{\max} et λ_{\max} ne vérifient pas $\lambda_{\max} = 2\pi c/\omega_{\max}$. Toutefois, en ordre de grandeur, on a $\lambda \sim 2\pi c/\omega \simeq c\hbar/kT$ soit $\lambda T \simeq 10^8 \times 10^{-34}/10^{-23} \simeq 10^{-3} \text{ m K}$.

29. On retrouve ici le même calcul que pour les phonons à basse température ($T \ll \theta_D$), cf. paragraphe 7.3.3.

- * Entropie : $S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} \frac{\bar{E}}{T} \sim T^3$ (donc tend vers 0 lorsque $T \rightarrow 0$ conformément au 3^{ème} principe).
- * Énergie libre : $F = \bar{E} - TS = -\frac{\bar{E}}{3} = J$ (on a aussi $J = F - \mu N = F$ avec $\mu = 0$, cf. bosons à basse température, cf. paragraphe 7.2.4).

7.4.5 Émission du corps noir

- * Nombre de photons sortant par un petit trou de surface S percé dans la cavité selon la direction \vec{k} (à $d^3\vec{k}$ près) et à la fréquence ω (à $d\omega$ près) pendant un intervalle de temps dt = nb de photons dans un cylindre de longueur $c dt$ avec \vec{k} et ω

$$= \frac{2d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \times \frac{S \cos \theta c dt}{V} \times \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (7.35)$$

où le premier terme représente le nombre de modes $\in [\vec{k}, \vec{k} + d^3\vec{k}]$ dans V (le facteur 2 prend en compte la polarisation), le deuxième terme est la fraction de volume occupé par les photons considérés et le troisième terme est le nombre d'occupation moyen de ces modes. En coordonnées sphériques (k, θ, ϕ) , on a $d^3\vec{k} = k^2 \sin \theta d\theta d\phi dk$.

- * Énergie émise à travers S pendant dt : on multiplie ce qui précède par $\hbar\omega$ et on intègre sur le demi-espace $k_x > 0$ i.e.

$$dE = \frac{S c dt}{4\pi^3} \int_{k=0+}^{\infty} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \frac{\hbar\omega \cos \theta}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} k^2 \sin \theta d\theta d\phi dk. \quad (7.36)$$

En intégrant sur ϕ (\Rightarrow facteur 2π) et sur θ (\Rightarrow ³⁰ facteur $1/2$) et en utilisant $k = \omega/c$, on trouve :

$$dE = \frac{S c dt}{4\pi^2} \int_{0+}^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega = \frac{S c dt \bar{E}}{4V}. \quad (7.37)$$

- * Puissance émise : en utilisant l'équation (7.34), on en déduit :

$$\boxed{P = \frac{dE}{dt} = S\sigma T^4} \quad (7.38)$$

où $\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k^4}{\hbar^3 c^2}$ est la **constante de Stefan**.

30. On a $\int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin 2\theta}{2} d\theta = \frac{1}{2}$.

Chapitre 8

Le ferromagnétisme, une introduction aux transitions de phase

Sommaire

8.1	Qu'est-ce que le ferromagnétisme?	98
8.1.1	Existence d'une aimantation spontanée en champ nul	98
8.1.2	La transition ferromagnétique-paramagnétique	98
8.1.3	Origine des interactions et modèles du ferromagnétisme	99
8.2	Le modèle d'Ising dans l'approximation de champ moyen	100
8.2.1	L'approximation de champ moyen	100
8.2.2	Comportement en champ nul	101
8.2.3	Comportement sous champ extérieur	102
8.2.4	Discussion	104

But du chapitre : expliquer simplement le ferromagnétisme en champ nul. On abordera rapidement le cas $B \neq 0$ (mais sans discuter en détail les domaines de Weiss).

Rappel : pour un cristal paramagnétique parfait (N spins $1/2$ indépendants dans V) soumis à un champ magnétique extérieur $\vec{B} = B\vec{e}_z$, on a vu que l'aimantation (moment magnétique total par unité de volume, cf. chapitres 2 et 3) est donnée par :

$$M = \frac{N}{V} \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right), \quad (8.1)$$

où $\mu = g\mu_B/2$. En particulier, l'aimantation en champ nul M_0 est nulle et la susceptibilité en champ faible suit la loi de Curie.

8.1 Qu'est-ce que le ferromagnétisme ?

8.1.1 Existence d'une aimantation spontanée en champ nul

- * Pour la plupart des métaux à température ambiante (par exemple, le cuivre), on a effectivement $M_0 = 0$. Toutefois, certains métaux comme le fer, le cobalt ou le nickel présentent une **aimantation spontanée** $M_0 \neq 0$ en champ nul. Ces métaux sont dits **ferromagnétiques**. Cette aimantation spontanée traduit un **comportement collectif** des spins (observable à l'échelle macroscopique) : c'est la signature d'un **couplage** entre spins qui conduit à l'existence d'une direction d'**orientation privilégiée** des moments magnétiques.

8.1.2 La transition ferromagnétique-paramagnétique

- * Expérimentalement, on constate que le comportement ferromagnétique disparaît au profit d'un comportement paramagnétique pour $T > T_C =$ **température de Curie** (pour le fer, $T_C = 1043$ K). On parle de **transition de phase** ferromagnétique-paramagnétique.

- **Paramètre d'ordre** : $M_0 = 0$ dans la phase désordonnée (para) et $M_0 \neq 0$ dans la phase ordonnée (ferro).
- **Brisure spontanée de symétrie** quand on passe de para (phase la plus symétrique) à ferro (moins symétrique).
- * La transition ferro-para en champ nul est une **transition de phase du second ordre** :
 - Pas de coexistence de phase en $T = T_C$.
 - Pas de variation d'entropie ni de chaleur latente.
 - **Continuité du paramètre d'ordre** en $T = T_C$.
 - **Divergence des susceptibilités** (i.e. C_V ou χ) en $T = T_C$.

- * Le point ($B = 0, T = T_C$) est appelé **point critique**. Au voisinage de ce point, les paramètres du système suivent des loi de puissance en fonction de $T - T_C$. On définit alors les **exposants critiques** β et γ tels que :
 - Aimantation en champ nul: $M_0(T) \sim (T_C - T)^\beta$ pour $T \lesssim T_C \Rightarrow$ on mesure $\beta \simeq 0.36 \pm 0.02$.
 - Susceptibilité magnétique en champ faible¹: $\chi(T) = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} \sim (T_C - T)^{-\gamma}$ pour $T \lesssim T_C$ et $\chi(T) \sim (T - T_C)^{-\gamma'}$ pour $T \gtrsim T_C \Rightarrow$ on mesure $\gamma \simeq \gamma' \simeq 1.35 \pm 0.05$.
- * Rq. 1. Au voisinage du point critique, les **fluctuations** ne sont plus négligeables (car les susceptibilités divergent).² Ces “fluctuations critiques” sont à l’origine du phénomène d’opalescence critique dans la transition gaz-liquide au point critique.
- * Rq. 2. Expérimentalement, on constate que les exposants critiques sont **indépendants du matériau ferromagnétique** considéré. Ces exposants sont donc caractéristiques de la transition de phase étudiée et du mécanisme physique sous-jacent. On peut alors définir des “**classes d’universalité**” pour les différentes transitions de phase. Tout l’enjeu consiste à modéliser la transition et à prédire les exposants critiques.

8.1.3 Origine des interactions et modèles du ferromagnétisme

- * Interactions entre moments magnétiques: si on considère les interactions entre deux moments i et j , le hamiltonien d’interaction s’écrit $H_{\text{int}} = \sum_{i>j} -J_{ij} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$ où J_{ij} est une constante de couplage (qui dépend a priori de i et j). Si on suppose de plus que J_{ij} décroît suffisamment vite avec la distance entre les moments i et j , alors on peut sommer uniquement sur les plus proches voisins (ppv) et supposer la constante de couplage indépendante de i et j soit :

$$H_{\text{int}} = \sum_{(i,j) \text{ ppv}} -J \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j. \quad (8.2)$$

Cette somme implique $nN/2$ termes où N est le nombre total de moments dans le système et n le nombre de ppv.

- * Justification: on peut penser que le couplage entre moments résulte d’une **interaction dipolaire**. En fait, cette interaction est trop faible³ et c’est l’**interaction d’échange** qui permet de justifier ce couplage. Cette interaction de forte intensité et à courte portée résulte des effets combinés de l’**interaction électrostatique** (répulsion coulombienne entre charges) et du **principe d’exclusion de Pauli**.

Par exemple, la fonction d’onde d’une paire d’électrons est le produit de la fonction d’onde de spin $\chi_{\text{spin}}(1,2)$ par la fonction d’onde orbitale $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Cette fonction d’onde doit être

1. On ne discutera pas ici les exposants α et α' pour la capacité calorifique: $C_V \sim (T_C - T)^{-\alpha}$.

2. Voir par exemple les paragraphes 3.1.3 et 3.2.2.

3. $E_{\text{dipole}} = \frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} \left(\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - \frac{3}{r_{ij}^2} (\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right) \simeq \frac{\mu_0}{4\pi r_{ij}^3} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j \simeq \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi a^3} \simeq 10^{-7} \times 10^{-46} / 10^{-29} \simeq 10^{-24}$ J

avec $a \simeq 2$ Å, $\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ et $\mu_B \simeq 10^{-23}$ J T⁻¹ soit $E_{\text{dipole}}/k \simeq 1$ K. Il faut donc une énergie d’interaction environ 1000 fois plus grande pour expliquer une transition de phase à $T \simeq 10^3$ K. L’interaction dipolaire (faible intensité mais longue portée) permet toutefois d’expliquer l’existence des domaines de Weiss.

antisymétrique. On peut alors distinguer deux cas :

- spins parallèles $\Rightarrow \phi$ est antisymétrique et les électrons restent “éloignés” l’un de l’autre (exclusion) \Rightarrow énergie électrostatique faible.
- spins antiparallèles $\Rightarrow \phi$ est symétrique et les électrons peuvent s’approcher l’un de l’autre \Rightarrow énergie électrostatique forte.

La différence d’énergie associée à ces deux cas est de l’ordre de 1 eV ce qui conduit à des énergies compatibles avec les températures de transition ferro–para observées expérimentalement. J , appelée **intégrale d’échange**, est positive : l’énergie d’une paire d’électrons de spins parallèles est plus faible que lorsque les spins sont antiparallèles.

- * Hamiltonien de Heisenberg : en ajoutant le hamiltonien des N moments magnétiques dans \vec{B} quelconque, on obtient :

$$H = - \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \cdot \vec{B} - J \sum_{(i,j) \text{ ppv}} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j. \quad (8.3)$$

Ce hamiltonien couple les différentes composantes des moments magnétiques \Rightarrow compliqué ! On peut rendre le problème soluble grâce à une **approximation de champ moyen**.

- * Hamiltonien d’Ising : on peut aussi choisir un modèle où seul μ_z intervient (i.e. on pose $\mu_x = \mu_y = 0$) et noter simplement μ_j la composante non nulle du $j^{\text{ème}}$ moment. Avec $\vec{B} = B\vec{e}_z$, on obtient alors le **modèle d’Ising** :

$$H = -B \sum_{j=1}^N \mu_j - J \sum_{(i,j) \text{ ppv}} \mu_i \mu_j. \quad (8.4)$$

Ce hamiltonien est soluble analytiquement à 1D ou sur un réseau 2D carré. Dans la suite, on l’étudie dans l’approximation de champ moyen.

8.2 Le modèle d’Ising dans l’approximation de champ moyen

8.2.1 L’approximation de champ moyen

- * Si on isole la contribution du spin j dans l’équation (8.4), on constate qu’elle peut écrire $-B_j \mu_j$ où $B_j = B + J \sum_{i \text{ ppv de } j} \mu_i$. Le deuxième terme de la somme est appelé le **champ moléculaire de Weiss**.
- * L’approximation de champ moyen consiste alors à remplacer B_j par sa moyenne sur tous les sites de sorte que⁴ :

$$H = -B_{\text{eff}} \sum_{j=1}^N \mu_j \text{ où } B_{\text{eff}} = B + \tilde{J}M \text{ avec } \tilde{J} = nJ \frac{V}{N}. \quad (8.5)$$

4. On utilise $\sum_{i \text{ ppv de } j} \bar{\mu}_i = n\bar{\mu} = nM \frac{V}{N}$. D’autre part, on veut qu’en moyenne, les équations (8.4) et (8.5)

donnent le même résultat. En faisant $B = 0$, on voit que (8.4) $\Rightarrow \bar{H} = -\frac{nN}{2} J \left(\frac{MV}{N} \right)^2 = -\frac{n}{2N} JM^2 V^2$ (car dans l’approximation de champ moyen, on néglige les corrélations i.e. $\overline{\mu_i \mu_j} = \bar{\mu}_i \bar{\mu}_j$) alors que (8.5) $\Rightarrow \bar{H} =$

- * On est alors ramené au cas d'un système de moments **indépendants** mais où B_{eff} dépend de la variable interne M . Si on applique le résultat du cristal parfait avec B_{eff} , on obtient la **condition d'auto-cohérence** pour l'aimantation :

$$M = \frac{N}{V} \mu \tanh \left(\frac{\mu B + \mu \tilde{J} M}{kT} \right). \quad (8.6)$$

8.2.2 Comportement en champ nul

- * Résolution graphique : en posant $x = \beta \tilde{J} \mu M$, l'équation (8.6) devient :

$$\tanh x = \frac{kT}{nJ\mu^2} x. \quad (8.7)$$

Graphiquement, on en déduit l'existence d'une température critique $T_C = \frac{nJ\mu^2}{k}$ telle que :

- pour $T \geq T_C$: une seule solution $M = 0 \Rightarrow$ **paramagnétique**.
- pour $T < T_C$: trois solutions $M = 0$ et $M = \pm M_0 \Rightarrow$ **ferromagnétique**.

- * Stabilité des solutions : elle est donnée par la condition de **minimisation** de l'énergie libre à l'équilibre \Rightarrow on admet la forme de $F(N, T, V, M, B = 0)$ en fonction de M . Il faut alors que $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right) > 0$.

$-\frac{nJVM}{N} MV = -\frac{n}{N} JM^2 V^2$. En toute rigueur, il faudrait donc ajouter la constante $\frac{n}{2N} JM^2 V^2$ au hamiltonien de champ moyen. Cette constante ne change pas le calcul du moment magnétique moyen ni l'équation d'auto-cohérence (8.6). Toutefois, cette constante est importante pour calculer correctement l'énergie libre $F(T, V, N, M, B)$ en considérant M comme un paramètre extérieur, puis minimiser F par rapport à M et retrouver la condition d'auto-cohérence.

* Aimantation au voisinage de T_C : pour $T \lesssim T_C$, on a $M \simeq 0$ d'où $x \ll 1$ et la condition d'auto-cohérence s'écrit $x - \frac{x^3}{3} = \frac{T}{T_C} x$ soit, en éliminant la solution $x = 0$:

$x = \pm \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)}$. Avec $M = \frac{kTx}{\tilde{J}\mu} = \frac{T}{T_C} x \frac{N\mu}{V} \simeq \frac{N\mu}{V} x$, on obtient :

$$\boxed{M_0(T) = \pm \frac{N\mu}{V} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)}}. \quad (8.8)$$

\Rightarrow le modèle d'Ising en champ moyen prévoit un **exposant critique** $\beta = 1/2$.

8.2.3 Comportement sous champ extérieur

* Résolution graphique : pour $B \neq 0$, on pose $x = \beta\mu(B + \tilde{J}M)$. Il faut résoudre :

$$\tanh x = \frac{T}{T_C} x - \frac{\mu B}{kT_C}. \quad (8.9)$$

Graphiquement, on voit que :

- pour $T \geq T_C$: une seule solution $M_0 \sim B$ aux champs faibles \Rightarrow **paramagnétique**.
- pour $T < T_C$ et B faible : trois solutions (non nulles).
- pour $T < T_C$ et B fort : une seule solution (non nulle) \Rightarrow aimantation de **même signe** que B .

- * Stabilité des solutions pour $T < T_C$, on montre que la solution de signe opposé à B obtenue en champ faible est **métastable** et que le minimum global d'énergie libre est atteint pour la solution de même signe que $B \Rightarrow$ à $T < T_C$ fixée et B variable, **transition de phase du premier ordre** entre un état "ferro +" et un état "ferro-" (métastabilité, cycle d'hystérèse).⁵
- * Susceptibilité magnétique pour $T \gtrsim T_C$: pour $B \rightarrow 0$, on a $x \rightarrow 0$. En faisant $\tanh x \simeq x$ dans l'équation (8.9), on trouve $x \simeq \frac{\mu B}{k(T - T_C)}$. Or $x = \frac{\mu B}{kT} + \frac{T_C}{T} \frac{VM}{N\mu}$ d'où $M \simeq \frac{N}{V} \frac{\mu^2 B}{k(T - T_C)}$ soit pour l'aimantation de la phase paramagnétique :

$$\chi \simeq \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{k(T - T_C)} \quad (\text{loi de Curie - Weiss}). \quad (8.10)$$

\Rightarrow le modèle d'Ising en champ moyen prévoit un **exposant critique** $\gamma' = 1$.

- * Susceptibilité magnétique pour $T \lesssim T_C$: on dérive les deux membres de l'équation (8.9) par rapport à B soit :

$$(1 - \tanh^2 x) \frac{\partial x}{\partial B} = \frac{T}{T_C} \frac{\partial x}{\partial B} - \frac{\mu}{kT_C}. \quad (8.11)$$

Avec $\frac{\partial x}{\partial B} = \frac{\mu}{kT} + \frac{T_C}{T} \frac{V\chi}{N\mu}$, on obtient :

$$(1 - \tanh^2 x) \left(\frac{\mu}{kT} + \frac{T_C}{T} \frac{V\chi}{N\mu} \right) = \frac{V\chi}{N\mu}. \quad (8.12)$$

En utilisant à nouveau l'équation (8.9) et le fait que $\frac{T}{T_C} x - \frac{\mu B}{kT_C} = \frac{VM}{N\mu}$, on trouve :

$$\left[1 - \left(\frac{VM}{N\mu} \right)^2 \right] \left(\frac{\mu}{kT} + \frac{T_C}{T} \frac{V\chi}{N\mu} \right) = \frac{V\chi}{N\mu}. \quad (8.13)$$

Pour $T \lesssim T_C$ et $B \rightarrow 0$, on peut remplacer M par M_0 donné par l'équation (8.8) :

$$\left(3 \frac{T}{T_C} - 2 \right) \left(\frac{\mu}{kT} + \frac{T_C}{T} \frac{V\chi}{N\mu} \right) \simeq \frac{V\chi}{N\mu}. \quad (8.14)$$

d'où au premier ordre en $T_C - T$:

$$\chi \simeq \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{2k(T_C - T)}. \quad (8.15)$$

\Rightarrow le modèle d'Ising en champ moyen prévoit un **exposant critique** $\gamma = 1$.

5. Les cycles d'hystérèse observés expérimentalement sont aussi influencés par l'existence des domaines de Weiss : courbe de première aimantation, aimantation rémanente, champ coercitif, "mémoire" de l'échantillon...

8.2.4 Discussion

- * Les exposants $\beta = 1/2$ et $\gamma = 1$ sont **caractéristiques** de l'approximation de champ moyen (indépendamment de la dimensionnalité du problème). Ces exposants restent toutefois assez éloignés des valeurs observées ($\beta \simeq 0.36$ et $\gamma \simeq 1.35$).
- * En effet, au voisinage du point critique, les **fluctuations** et les **corrélations** deviennent importantes. Or, l'approximation de champ moyen les néglige.
- * À l'aide de méthodes plus sophistiquées ou de calculs numériques, on trouve :
 - Modèle d'Ising 1D : pas de transition de phase.⁶
 - Modèle d'Ising 2D (calcul exact) : $\beta = 1/8 = 0.125$ et $\gamma = 7/4 = 1.75$.
 - Modèle d'Ising 3D (approx.) : $\beta \simeq 0.327$ et $\gamma \simeq 1.239$.
 - Modèle de Heisenberg 3D (approx.) : $\beta \simeq 0.365$ et $\gamma \simeq 1.386$.

6. Il n'y a en fait aucune transition de phase possible à 1D.