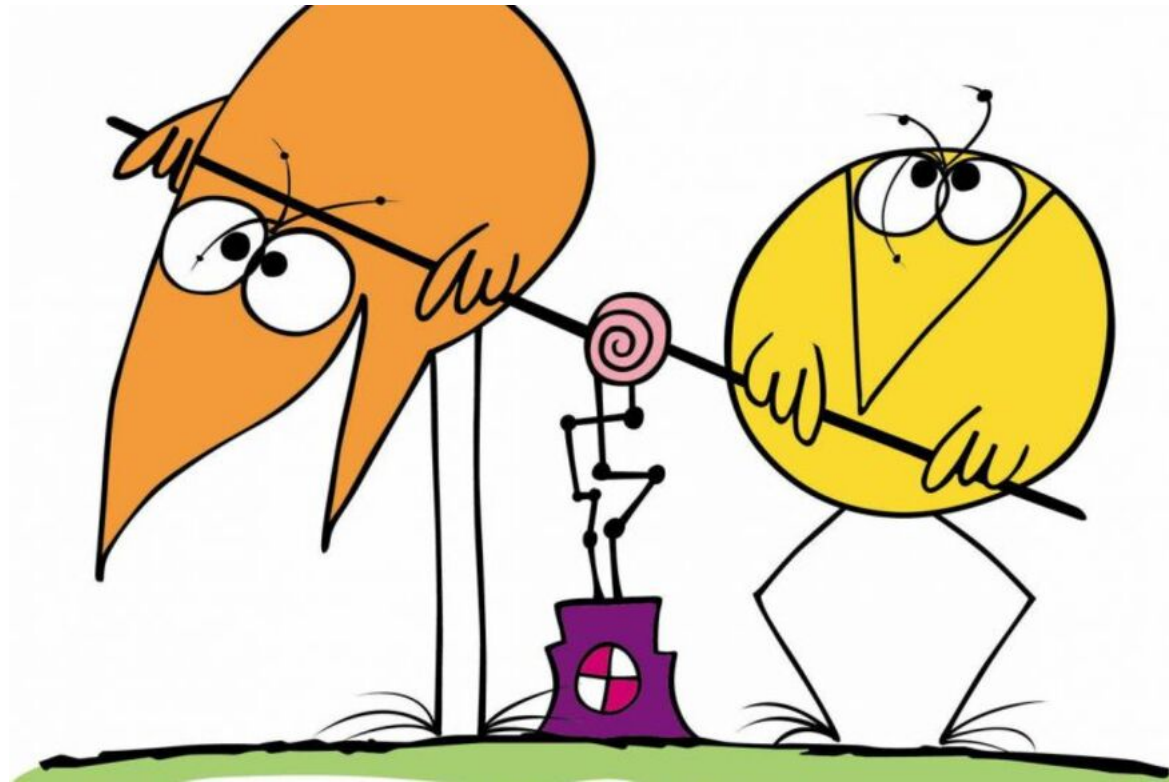


# Travaux dirigés de Physique Statistique



Préparation à l'Agrégation de Physique  
ENSP Montrouge 2024–25

## Table des matières

### Abrégé du programme de MP

<b>TD1 La physique statistique en classes prépa</b>	<b>4</b>
Ex. 1 Aspect thermodynamique du paramagnétisme . . . . .	4
Ex. 2 Systèmes à deux niveaux d'énergie dégénérés . . . . .	5
Ex. 3 L'expérience de Jean Perrin . . . . .	6
Ex. 4 L'expérience de Kappler . . . . .	7
Ex. 5 Aperçu de l'effet thermoélectrique . . . . .	8
Ex. 6 Capacité thermique du dihydrogène gazeux . . . . .	9
Ex. 7 Modèle de fil élastique . . . . .	11
Ex. 8 Contribution électronique à la capacité thermique d'un gaz . . . . .	12
Ex. 9 Polarisation d'un milieu diélectrique . . . . .	14
<b>Séance 2 Rappels et compléments de Physique statistique</b>	<b>16</b>
<b>1 Les notions d'ensemble et de probabilité ■ Principe Ergodique</b>	<b>16</b>
<b>2 L'entropie statistique</b>	<b>18</b>
2.1 Définition . . . . .	18
2.2 Entropie minimale • Entropie maximale . . . . .	18
<b>3 Système isolé à l'équilibre ■ Ensemble microcanonique</b>	<b>19</b>
3.1 Le postulat fondamental de la mécanique statistique . . . . .	19
3.2 Définition des variables d'état du système . . . . .	19
3.3 Fluctuations statistiques • Théorie de Gibbs–Einstein . . . . .	19
3.4 Évolution vers l'équilibre de sous-systèmes . . . . .	20
<b>4 Système à l'équilibre avec un thermostat ■ Ensemble canonique</b>	<b>21</b>
4.1 Probabilité canonique . . . . .	21
4.2 Définition des variables d'état du système • Lien avec la fonction de partition . . . . .	22
4.3 Fluctuations et critère d'évolution . . . . .	23
4.4 Théorème d'équipartition de l'énergie . . . . .	24
4.5 Systèmes de particules indépendantes . . . . .	24
<b>5 Système à l'équilibre avec un avec un thermostat et un réservoir de particules ■ Ensemble grand-canonique</b>	<b>25</b>
5.1 Résultats majeurs . . . . .	25
5.2 Systèmes de particules sans interactions . . . . .	25
5.3 Population des états individuels • Statistiques quantiques . . . . .	26

<b>TD3 Mécanique statistique classique et quantique. Applications.</b>	<b>28</b>
Ex. 10 Quelques questions pour réviser le cours . . . . .	28
Ex. 11 Étude statistique du gaz parfait monoatomique . . . . .	31
Ex. 12 Condensation de Bose–Einstein (cf. compo 1993) . . . . .	34
Ex. 13 Aspect statistique du rayonnement du corps noir (cf compo 1996 et 2011) . . . . .	36
Ex. 14 Propriétés de la distribution de Fermi–Dirac . . . . .	39




## Avant-propos

Contrairement à la thermodynamique, qui est rencontrée de manière relativement équivalente par tous les candidats au concours, la physique statistique est plus clivante car abordée très différemment selon les parcours. Les attendus du concours sont doubles :

1. En leçon : connaître et enseigner les fondements de la phy. stat. en CPGE.
2. En écrit ou lors des questions : maîtriser les concepts clés (l'entropie, la notion d'ensemble statistique, la fonction de partition, les statistiques quantiques, etc.) et faire le pont avec la mécanique quantique / physique statistique / physique du solide.

### Hierarchisation :

Vous retrouverez dans la marge devant certains exercices, voire certaines questions, différentes icônes pour vous aider à prioriser vos révisions :

-  indique une question dont le raisonnement, le calcul ou le résultat est à connaître par cœur. Vous ne pouvez pas passer à côté !
-  indique une question, un exercice inhabituel auquel il est bon de se confronter au moins une fois.
-  indique un exercice ou une question difficile/secondaire qui peut être réservé à une seconde lecture.

Dernière mise à jour 16 décembre 2024.

Crédits : Ce TD est librement adapté de ceux précédemment donnés par Jules Fillette et Matthieu Pierce.

Ce document est mis à disposition selon les termes de la licence [Creative Commons 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) : Attribution • Pas d'utilisation commerciale • Partage dans les mêmes conditions.



## Abrégé du programme de MP

**⚠ Attention !** Cet abrégé du cours de MP ne tient pas lieu de substitut à une relecture approfondie d'un vrai cours ! Consultez le Dunod MP/MP\* ou vos cours de prépa pour les ex MP, et évitez le DGLR de phys. stat. en première approche.

### 1. Micro et macro-états

- un **macro-état** est la caractérisation macroscopique du système par ses **variables d'état primitives** :  $S, U, V, N, \dots$  ainsi que  $T, p, \mu, \dots$  ;
- un **micro-état** est la caractérisation microscopique du système par les **propriétés de ses particules** :  $\vec{r}_i, \vec{v}_i, m_i, q_i^\dagger, \dots$

À un macro-état donné correspond une grande (infinie) quantité de micro-états !

### 2. Facteur de Boltzmann

**Loi de Boltzmann** : pour un système thermodynamique à l'équilibre thermique avec un thermostat de température  $T$ , la probabilité pour une particule microscopique indépendante de se trouver dans un micro-état donné  $i$  d'énergie  $\varepsilon_i$  est proportionnelle au **facteur de Boltzmann**

$$\mathbb{P}_i \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = e^{-\beta \varepsilon_i},$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann fixée à la valeur  $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  et  $\beta$  est la température inverse :  $\beta = 1/k_B T$ .

On peut aussi interpréter  $\mathbb{P}_i$  comme la fractions de particules du système étant dans l'état  $i$ .

**⚠ Attention !** Si il y a plusieurs micro-états, la probabilité du micro-état  $i$ ,  $\mathbb{P}_i$ , est différente de la probabilité  $\mathbb{P}(\mathcal{E} = \varepsilon_i)$  car il faut compter le nombre  $g_\varepsilon$  d'états d'énergie  $\varepsilon$  (c'est de qu'on appelle la dégénérescence).

Conséquence : Le rapport de fréquence de deux états  $i$  et  $j$  est

$$\frac{\langle N_i \rangle}{\langle N_j \rangle} = \frac{\mathbb{P}_i}{\mathbb{P}_j} = \exp\left(\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}\right).$$

- Si  $|\varepsilon_j - \varepsilon_i| \leq k_B T$ , les populations des deux états sont quasiment identiques,
- Si  $|\varepsilon_j - \varepsilon_i| \gg k_B T$ , la population de l'état de plus haute énergie est négligeable devant l'autre.

<sup>†</sup> Dans le cadre classique de la mécanique analytique, la donnée des positions et vitesses suffit, dans le cadre de la mécanique quantique, il faut la donnée de chaque fonction d'onde.

### 3. Valeurs moyennes et fluctuations de quantités physiques

La valeur moyenne et l'écart type d'une quantité  $Q$  (variable extensive du système) s'écrivent

$$\langle Q \rangle = \sum_i \mathbb{P}_i Q_i, \quad \sigma_Q = \sqrt{\langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2}.$$

Sur un système à  $N$  particules identiques à faible couplage, les fluctuations sont donc telles que

$$\langle Q \rangle \sim N = N \langle Q_{1 \text{ part}} \rangle \quad \sigma_Q \sim \sqrt{N} = \sqrt{N} \sigma_{Q,1 \text{ part}}, \quad \frac{\sigma_Q}{\langle Q \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

À la limite thermodynamique  $N \rightarrow +\infty$ , les fluctuations deviennent négligeables.

### 4. Equipartition et capacités thermiques

En particulier pour l'énergie :

**Théorème d'équipartition** :<sup>†</sup> un système classique ayant  $d_q$  degrés de liberté quadratiques possède une **énergie totale moyenne**

$$\langle \mathcal{E}_{\text{tot}} \rangle = \frac{d_q}{2} k_B T.$$

La contribution de  $d_q$  degrés de liberté quadratiques à la capacité molaire est donc  $c_{v,m} \sim \frac{d}{2} R$ .

Les effets quantiques deviennent prédominants lorsque les fluctuations thermiques  $k_B T$  ne sont plus supérieures à l'écart  $\Delta$  entre de niveaux d'énergie quantifiés :  $k_B T \leq \Delta$ , auquel cas les niveaux d'énergie sont considérés comme gelés et ne contribuent pas à  $\langle \mathcal{E}_{\text{tot}} \rangle$ .

### Exemples au programme

- Densité de particule dans une atmosphère isotherme
- Systèmes à spectres discrets d'énergie
- Capacité thermique des gaz et des solides

## TD1

## La physique statistique en classes prépa

La série d'exercices qui suit relève du programme de physique statistique de classe préparatoire; en particulier MP. Cette sélection permet de couvrir tout le programme de prépa et de revoir les exemples classiques et importants en termes de culture générale de physique. Les premiers exercices sont simples et présentent des applications directes du cours. Les derniers seront revus en cours de physique du solide ultérieurement.

## Bibliographie

- Salamito et al., *Physique tout-en-un MP/MP\**, Dunod (peu importe l'édition), Ch. 27 "Éléments de thermodynamique statistique"

## Exercice 1 – Aspect thermodynamique du paramagnétisme

On considère dans un volume  $V$  une assemblée d'un grand nombre  $N$  de dipôles magnétiques, de même norme  $\mu$  en moment magnétique, sans interaction entre eux et plongés dans un champ magnétique extérieur uniforme constant  $\vec{B} = B\hat{e}_z$ . On suppose que les dipôles sont soit parallèles à  $\vec{B}$  et de même sens (nombre moyen  $N_1$ ), soit parallèles et de sens contraire (nombre moyen  $N_2$ ). L'ensemble est au contact d'un thermostat qui le maintient à une température constante  $T$ .

On rappelle que l'énergie potentielle d'un dipôle magnétique  $\vec{M}$  dans le champ magnétique est

$$\mathcal{E}_p = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$

1. Déterminer  $N_1$  et  $N_2$  à l'équilibre thermique.
2. En déduire le vecteur moment magnétique moyen par unité de volume (ou aimantation  $\vec{M}$ ) et interpréter les cas limites aux basses et hautes températures.
3. Obtenir la contribution  $C_{\text{para}}$  du paramagnétisme étudié dans les questions précédentes à la capacité thermique du système. Commenter son évolution avec la température.

## Corrigé 1 – Aspect thermodynamique du paramagnétisme

1. En utilisant le facteur de Boltzmann pour les énergies  $\pm\mu B$ , l'équilibre thermique étant assuré par le thermostat et le problème pouvant être traité de manière classique, il vient

$$N_1 = Ae^{\beta\mu B} \quad \text{et} \quad N_2 = Ae^{-\beta\mu B}$$

$A$  est une constante de normalisation obtenue via  $N = N_1 + N_2$ , d'où

$$N_1 = N \frac{e^{\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)} \quad \text{et} \quad N_2 = N \frac{e^{-\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)}$$

2. L'aimantation est alors (en projection sur  $\hat{e}_z$ ) :

$$M = \frac{1}{V} [N_1\mu + N_2(-\mu)] \quad \text{d'où} \quad \vec{M} = \frac{N\mu}{V} \tanh(\beta\mu B)\hat{e}_z$$

L'allure de l'aimantation en fonction de  $\beta\mu B$  est donnée sur la figure 1.

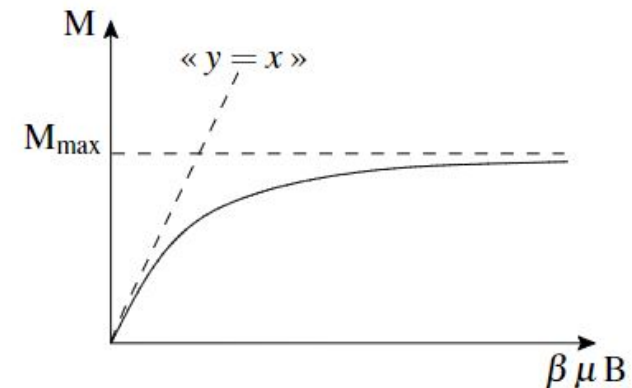


Figure 1 – Comportement de l'aimantation en fonction de la variable  $\mu B/k_B T$ .

Aux hautes températures, c'est-à-dire pour  $\beta\mu B \ll 1$ ,

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{Vk_B T}$$

On note qu'en posant  $\chi_m = \mu_0 M/B$  (susceptibilité magnétique), on obtient  $\chi_m = C/T$  où  $C$  est une constante indépendante de la température. Il s'agit de la loi de Curie du paramagnétisme (évolution en l'inverse de la température). Plus la température est élevée, plus le désordre est important, ce qui explique la diminution de l'aimantation. Aux basses températures, au contraire, l'agitation thermique devient très faible et l'effet magnétique l'emporte : les moments magnétiques s'alignent

dans la direction du champ et l'aimantation tend vers

$$M_{max} = \frac{N}{V} \mu$$

**3.** On peut définir la contribution  $C_{para}$  à la capacité thermique totale du système par la relation

$$C_{para} = \frac{\partial \langle \mathcal{E}_p \rangle}{\partial T}$$

En l'occurrence, il vient

$$C_{para} = -\frac{\partial}{\partial T} (N \langle \vec{M} \rangle \cdot \vec{B}) = -\frac{\partial}{\partial T} (N \langle \vec{M} \rangle) \cdot \vec{B} = -V \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \cdot \vec{B}$$

Avec les orientations précédentes des vecteurs, on déduit

$$C_{para} = -VB \frac{\partial M}{\partial T} = -VB \frac{\partial M}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

Le calcul élémentaire fournit

$$C_{para} = Nk_B \frac{\beta^2 \mu^2 B^2}{\cosh^2(\beta \mu B)}$$

C'est un système à deux niveaux donc ces phénomènes sont très classiques ! À basse température, cette capacité thermique est faible car l'agitation thermique est insuffisante pour permettre l'excitation des dipôles au niveau fondamental. Ensuite, à haute température, la capacité thermique est aussi faible car les populations des niveaux d'énergie ne peuvent quasiment plus varier. Ce n'est que pour une température « intermédiaire » ( $T \approx \mu B / k_B$  grosso modo) que la capacité thermique est la plus grande et que l'agitation thermique permet de façon la plus importante de modifier les populations des niveaux.

## Exercice 2 – Systèmes à deux niveaux d'énergie dégénérés

On considère un système de  $N$  particules pouvant exister dans 4 états quantiques différents : un état dans lequel l'énergie de la particule est nulle et trois états dans lesquels l'énergie est égale à  $\varepsilon$ . Les particules, indépendantes entre elles, sont à l'équilibre avec un thermostat de température  $T$ .

**1.** Exprimer pour une particule donnée :

- La probabilité qu'elle soit dans l'état quantique d'énergie nulle,
- la probabilité qu'elle soit dans un état quantique donné d'énergie  $\varepsilon$ ,
- la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie nulle,
- la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie  $\varepsilon$ .

**2.** Quelle est la condition pour que le système contienne, en moyenne, plus de particules d'énergie  $\varepsilon$  que de particules d'énergie nulle ?

**3.** Vers quelle limite tend l'énergie du système lorsque la température tend vers l'infini ?

## Corrigé 2 – Systèmes à deux niveaux d'énergie dégénérés

**1.** En notant  $\text{etat}_0$  l'état d'énergie nulle et  $\text{etat}_1$ ,  $\text{etat}_2$ ,  $\text{etat}_3$  les **trois états distincts** d'énergie  $\varepsilon$  on a  $\mathbb{P}(\text{etat}_0) = 1/Z$  et  $\mathbb{P}(\text{etat}_1) = \mathbb{P}(\text{etat}_2) = \mathbb{P}(\text{etat}_3) = e^{-\beta\varepsilon}/Z$  et par normalisation,  $Z = 1 + 3e^{-\beta\varepsilon}$ . Ainsi,

- $\mathbb{P}(\text{etat}_0) = \frac{1}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$
- $\mathbb{P}(\text{etat}_1) = \mathbb{P}(\text{etat}_2) = \mathbb{P}(\text{etat}_3) = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$
- $\mathbb{P}(n=0) = \mathbb{P}(\text{etat}_0) = \frac{1}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$  puisque l'état 0 est le seul état d'énergie nulle.
- $\mathbb{P}(n=\varepsilon) = \mathbb{P}(\text{etat}_1) + \mathbb{P}(\text{etat}_2) + \mathbb{P}(\text{etat}_3) = \frac{3e^{-\beta\varepsilon}}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$ . On établit ici une règle plus générale :  $\mathbb{P}(E=\varepsilon) = g_\varepsilon \times \mathbb{P}(\text{etat}_\varepsilon)$  où  $g_\varepsilon$  est la dégénérescence de l'état d'énergie  $\varepsilon$  *i.e.* le nombre d'états accessibles ayant cette énergie.

**2.** C'est le cas si  $\mathbb{P}(\varepsilon) > \mathbb{P}(0)$  *i.e.*  $3e^{-\beta\varepsilon} > 1$  *i.e.*  $T > \frac{\varepsilon}{k_B \ln(3)}$

**3.** Lorsque la température tend vers l'infini, les quatre états deviennent équiprobables et l'énergie du système tend vers

$$N \left( \frac{1}{4} \times 0 + \frac{1}{4} \times \varepsilon + \frac{1}{4} \times \varepsilon + \frac{1}{4} \times \varepsilon \right) = \frac{3}{4} N\varepsilon$$

**⚠ Attention !** Il est tentant de croire que lorsque la température augmente les particules migrent vers les états de plus haute énergie. C'est faux : la population d'un état donné d'énergie supérieure ne peut être plus importante que celle du fondamental. Ici, la population du niveau d'énergie devient plus importante que celle du fondamental du fait de la dégénérescence ! Lorsqu'un système présente  $N_2 > N_1$



on parle d'inversion de population mais il s'agit alors d'un système comme le LASER faisant intervenir des phénomènes quantiques et maintenu HORS-ÉQUILIBRE!

### Exercice 3 – L'expérience de Jean Perrin

Alors que le mouvement erratique de très petites particules, plus connu sous le nom de mouvement brownien, était connu depuis 1827 après les travaux du botaniste Brown, Jean Perrin a pu en 1908 effectuer une mesure expérimentale dudit mouvement, confirmant une théorie d'Einstein et l'approche de Boltzmann du monde microscopique. L'idée était d'observer ce mouvement chaotique de grains de taille micrométrique d'une émulsion de gomme-gutte dans l'eau et en particulier comptabiliser le nombre de particules selon l'altitude  $z$  dans un récipient à l'aide d'un microscope optique.

On donne quelques caractéristiques de l'expérience : rayon des grains  $r = 0,212\ \mu\text{m}$ , masse volumique des grains  $\rho = 1,1942\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , masse volumique de l'eau  $\rho_{eau} = 1,003\ \text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . À l'aide d'une cuve de  $100\ \mu\text{m}$  de hauteur et contenant 13000 grains, Jean Perrin a effectué des mesures de concentrations  $n(z)$  au niveau de quatre plans horizontaux équidistants (relativement à une concentration de référence  $n_0$  non précisée) :

$z\ (\mu\text{m})$	5	35	65	95
$n(z)/n_0$	100	47	22,6	12

La température pourra être prise égale à 293 K (bien que la valeur ne soit pas précisée dans l'article publié par Jean Perrin)

1. Quelle est la masse apparente d'un grain de gomme-gutte en solution ?
2. Exprimer la forme de la loi  $n(z)$  en fonction de  $z$ ,  $g$ ,  $k_B$ ,  $r$ , de la température  $T$  et des masses volumiques. Calculer une hauteur caractéristique et discuter du caractère judicieux du choix des grains de gomme-gutte et du dimensionnement de l'expérience.
3. Dédurre des mesures de Jean Perrin la valeur de la constante de Boltzmann, puis celle du nombre d'Avogadro. Commenter.

### Corrigé 3 – L'expérience de Jean Perrin

1. Un grain est principalement soumis à son poids et à la poussée d'Archimède (non négligeable vu les valeurs voisines des masses volumiques de l'eau et des grains). La somme de ces deux forces se réduit à un poids apparent  $-m^*g\hat{e}_z$  (avec  $(Oz)$  ascendant) faisant intervenir la masse apparente

$$m^* = (\rho - \rho_{eau})V = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_{eau})$$

2. On peut décrire la répartition des grains dans le fluide en condition hydrostatique et isotherme suivant une loi de Boltzmann où c'est l'énergie potentielle de pesanteur apparente qui intervient. Du coup,

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m^*gz}{k_B T}\right)$$

soit  $n(z) = n_0 e^{-z/H}$  avec

$$H = \frac{3k_B T}{4\pi r^3(\rho - \rho_{eau})g}$$

L'application numérique de la hauteur caractéristique  $H$  fournit  $H = 54\ \mu\text{m}$ . Le choix des grains de gomme-gutte est particulièrement judicieux puisque l'échelle caractéristique d'évolution de  $n(z)$  est macroscopique. De plus, la dimension proposée pour la cuve est tout à fait satisfaisante puisque de l'ordre de deux fois cette hauteur caractéristique de sorte qu'une variation notable de la quantité  $n(z)$  sera observable.

3. Il faut procéder par régression linéaire sur la loi  $\ln(n(z)/n_0) = f(z)$  que la théorie précédente prévoit affine et de pente  $-1/H$ . On peut aussi effectuer le tracé des points dans le plan  $(z, \ln(n(z)/n_0))$  et vérifier que l'on a bien une droite. C'est bien le cas et on tire la pente  $-1/H = -2,4\ \text{m}^{-1}$  donc

$$k_B = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_{eau})gH}{3T} \approx 1 \times 10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1},$$

puis

$$\mathcal{N}_A = \frac{R}{k_B} \approx 8 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}.$$

Les résultats sont du bon ordre de grandeur et ont valu le prix Nobel de physique 1926 à Jean Perrin. On peut noter au passage qu'il aurait été bien de disposer de plus de points relevés (pour la régression) et des incertitudes expérimentales pour mieux maîtriser le crédit à accorder à ces valeurs, mais Jean Perrin a fait ce qu'il a pu pour l'époque (il a quand même aussi procédé à d'autres évaluations par d'autres protocoles : tout concordait!).

### Exercice 4 – L'expérience de Kappler

L'expérience de Kappler (1931) a permis de mesurer la constante de Boltzmann à partir des fluctuations de position d'un petit pendule de torsion placé dans une enceinte thermostatée de température  $T$ . Le pendule est constitué avec un petit miroir suspendu au bout d'un fil de quartz. Ce miroir peut tourner autour de l'axe du fil et sa position est repérée par l'angle de torsion  $\theta$  du fil (angle entre la normale  $\vec{n}$  au miroir et la direction  $\vec{n}_0$  de celle-ci lorsque le fil n'est pas déformé). L'énergie potentielle associée à la torsion du fil est  $\frac{1}{2}C\theta^2$  où  $C$  est une constante caractérisant le fil.

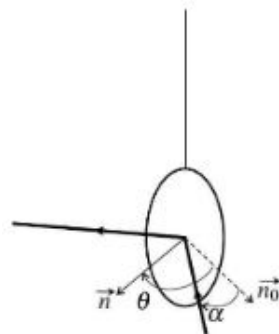


Figure 2 – Situation géométrique de l'expérience de Kappler

1. Un rayon lumineux arrivant sur le miroir fait un angle  $\alpha$  avec  $\vec{n}_0$ . Quel est l'angle  $\alpha'$  entre le rayon réfléchi et  $\vec{n}_0$ ? Le rayon réfléchi arrive sur un film photographique situé à grande distance  $L$  du miroir. Exprimer le déplacement  $d$  du point d'impact lorsque  $\theta$  varie d'un angle très faible  $\Delta\theta$ .

2. Du fait des chocs des molécules du gaz contenu dans l'enceinte avec le miroir, l'angle  $\theta$  fluctue autour de 0.

a) En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, exprimer  $\langle\theta^2\rangle$

b) Avec les données  $T = 287,1 \text{ K}$ ;  $C = 9,428 \times 10^{-16} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$  et  $L = 0,865 \text{ m}$ , Kappler a mesuré  $\langle d^2 \rangle = 1,250 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ . Quelle valeur de la constante de Boltzmann a-t-il trouvé?

3. Le fil était en quartz, de longueur  $l$  et de diamètre  $\delta$ , et sa constante de raideur vérifie la relation obtenue par la mécanique des milieux continus  $C = G \frac{\pi\delta^4}{32l}$  où  $G = 31,14 \times 10^6 \text{ Pa}$  est le module de rigidité du quartz. En supposant que  $l$  était de l'ordre de 1 m, déterminer l'ordre de grandeur de  $\delta$ .

### Corrigé 4 – L'expérience de Kappler

1. L'angle d'incidence du rayon sur le miroir est  $i = \theta - \alpha$  donc, par loi de Descartes de la réflexion, l'angle de réflexion (par rapport à  $\vec{n}$ ) est  $i' = -i$ , d'où  $\alpha' = i' + \theta$  (avec  $\vec{n}_0$ ) fournit

$$\alpha' = 2\theta - i$$

Si l'angle  $\theta$  varie de  $\Delta\theta$ , le rayon réfléchi tourne de l'angle double  $\Delta\alpha' = 2\Delta\theta$  et se déplace sur la pellicule (assez loin, c'est-à-dire avec  $L \gg d$ ) de

$$d \approx L\Delta\alpha' = 2L\Delta\theta$$

2.

a) Par application directe du théorème d'équipartition de l'énergie (comme incité par l'énoncé), il vient

$$\left\langle \frac{1}{2}C\theta^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

donc

$$\langle\theta^2\rangle = \frac{k_B T}{C}.$$

b) Les fluctuations de l'angle  $\theta$  autour de la valeur 0 sont associées à des fluctuations de  $d = 2L\theta$  autour de 0 aussi (en raisonnant avec  $d$  algébrique). Du coup,

$$\langle d^2 \rangle = 4L^2 \langle\theta^2\rangle,$$

donc

$$k_B = \frac{C \langle d^2 \rangle}{4L^2 T} = 1,37 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Le résultat est remarquablement proche de la valeur tabulée à **rigoureusement**  $1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , mais l'énoncé ne fournit pas les incertitudes de mesure pour affiner davantage la critique du résultat en l'assortissant de son incertitude.

3. On obtient un diamètre de fil

$$\delta = \left( \frac{32Cl}{\pi G} \right)^{1/4} \approx 4 \mu\text{m}$$

ce qui est extrêmement faible! L'expérience a dû être délicate à mettre en place...

## Exercice 5 – Aperçu de l'effet thermoélectrique

On communique aux électrons d'une plaque métallique en tungstène de l'énergie par chauffage. On admet que les électrons se comportent comme les molécules d'un gaz parfait et suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann. Le nombre  $dn_v$  d'électrons de conduction par unité de volume, ayant une composante de leur vitesse suivant un axe ( $O_x$ ) égale à  $v_x$  à  $dv_x$  près, est donné par l'expression

$$dn_v = n_v \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

$n_v$  est le nombre total d'électrons de conduction par unité de volume.

**1.** L'énergie d'extraction  $W_s$  est l'énergie nécessaire pour qu'un électron soit extrait du métal. Quelle vitesse minimale  $v_0$  doit avoir un électron pour sortir du métal? Effectuer l'application numérique pour  $W_s = 4,5$  eV.

**2.** En se limitant à la direction ( $O_x$ ), perpendiculaire à la plaque, quel domaine de vitesse correspond aux électrons sortants? En déduire le nombre total d'électrons émis par unité de temps et de surface, ainsi que le vecteur courant électrique volumique maximal  $\vec{J}_e$ .

**3.** Le tungstène a des masses molaire et volumique  $M = 184$  g·mol<sup>-1</sup> et  $\rho = 19,3 \times 10^3$  kg·m<sup>-3</sup>. En outre, sa conduction électrique est assurée par un électron par atome. Calculer  $n_v$  puis le vecteur courant électrique volumique à 2000 K.

## Corrigé 5 – Aperçu de l'effet thermoélectrique

**1.** L'énergie cinétique d'un électron, obtenu par chauffage du filament, et permettant l'extraction du métal est telle que  $\frac{1}{2}mv^2 > W_s$  d'où

$$v_0 = \sqrt{\frac{2W_s}{m}} = 1,3 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

On vérifie que l'électron est non relativiste ( $v_0 \ll c$ ). On peut bien raisonner avec la mécanique classique.

**2.** Le domaine des vitesses des électrons sortants est  $v_x \in [v_0, c]$ . Cependant, en mécanique classique pour laquelle on peut utiliser la statistique de Maxwell-Boltzmann, on peut étendre ce domaine en première approximation à  $v_x \in [v_0; \infty[$ .

$$dN = S dt n_v \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{v_0}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x.$$

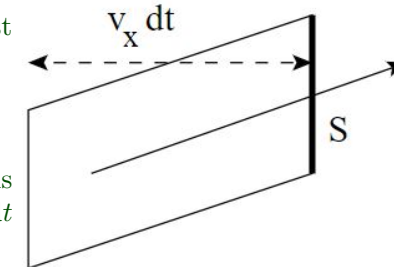
On intègre et comme  $W_s = \frac{1}{2}mv_0^2$ , on tire le nombre d'électrons émis par unité de temps et de surface :

$$\frac{dN}{S dt} = n_v \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{W_s}{k_B T}\right).$$

Le nombre d'électrons émis par unité de temps est  $dN/dt$  avec

$$dN = \int_{\text{sortants}} dV dn_v.$$

$dV$  représente le volume occupé par les électrons qui vont sortir à travers une section  $S$  pendant  $dt$  et vaut  $dV = v_x dt S$  (voir figure). Alors,



On en déduit le vecteur densité de courant électrique :

$$\vec{J}_e = \frac{dN}{S dt} (-e) \hat{e}_x = -n_v e \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{W_s}{k_B T}\right) \hat{e}_x.$$

**3.** Puisque  $n_v = \frac{\rho}{M/N_A}$ , on déduit

$$n_v = 6,3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

et, à 2000 K (en notant que  $k_B T = 0,17$  eV,

$$|\vec{J}_e| = 3,3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}.$$



**Exercice 6 – Capacité thermique du dihydrogène gazeux**

On s'intéresse à la capacité thermique du dihydrogène lorsqu'il est gazeux.

**1.** L'écart entre deux niveaux d'énergie de translation d'une molécule  $\text{H}_2$  est de l'ordre de grandeur de  $\Delta_{\text{trans}} = \frac{h^2}{m^* \mathcal{L}^2}$  où  $m^* = 3,345 \times 10^{-27}$  kg est la masse de la molécule et  $\mathcal{L}$  la taille du récipient dans lequel le gaz est contenu. Calculer  $\Theta_{\text{trans}} = \Delta_{\text{trans}}/k_B$  pour une valeur réaliste de  $\mathcal{L}$  et conclure quant à l'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie pour les degrés de liberté de translation.

**2.** La distance entre les deux noyaux d'hydrogène dans la molécule  $\text{H}_2$  est supposée ici constante, égale à  $a = 74,14$  pm.

a) Vérifier que le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe des noyaux est  $I \sim m \times a^2/4$ . Calculer numériquement  $I$ .

b) Rappeler les expressions du moment cinétique  $L$  et de l'énergie cinétique  $E_c$  d'un solide en rotation autour d'un axe fixe en fonction de son moment d'inertie  $I$  et de sa vitesse angulaire de rotation  $\omega$ . En déduire une expression de  $E_c$  en fonction de  $L$  et  $I$  uniquement.

c) En physique quantique, l'expression de l'énergie de rotation en fonction du moment cinétique reste la même qu'en mécanique classique et le moment cinétique est quantifié : les valeurs possibles de  $L^2$  sont  $l(l+1)\hbar^2$  où  $l$  est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart énergétique  $\Delta_{\text{rot}}$  entre deux niveaux d'énergie de rotation de la molécule de dihydrogène en fonction de  $\hbar$  et  $I$ .

d) Calculer numériquement  $\Theta_{\text{rot}} = \Delta_{\text{rot}}/k_B$ .

**3.** On s'intéresse aux mouvements de vibration de la molécule. On note  $r$  la distance entre les deux noyaux d'hydrogène qui n'est plus nécessairement égale à  $a$ . L'énergie potentielle de déformation de la molécule est modélisée par

$$E_p = E_0 \left( e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1 \right)$$

avec  $E_0 = 7,716 \times 10^{-19}$  J et  $\alpha = 2,002 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . L'énergie cinétique de vibration est donnée par  $E_c = m^* r^2/8$ .

a) Tracer la courbe donnant  $E_p/E_0$  en fonction de  $r$ .

b) On s'intéresse à des petites vibrations pour lesquelles  $\alpha(r-a) \ll 1$ . Trouver l'expression de la constante  $k$  telle que  $E_p \sim k(r-a)^2/2$ . Calculer numériquement  $k$ .

c) Exprimer l'énergie mécanique de vibration en fonction de  $u = r - a$  et  $\dot{u}$ . En déduire l'expression de la fréquence  $\nu$  de vibration. Calculer numériquement  $\nu$ .

d) En physique quantique, les niveaux d'énergie de vibration sont  $(n+1/2)h\nu$  où  $n$  est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart énergétique  $\Delta_{\text{vib}}$  entre deux niveaux d'énergie de vibration. Calculer numériquement  $\Theta_{\text{vib}} = \Delta_{\text{vib}}/k_B$ .

**4.** Estimer la capacité thermique molaire à volume constant du dihydrogène aux températures suivantes : 50 K ; 500 K et 10 000 K.

**Corrigé 6 – Capacité thermique du dihydrogène gazeux**

**1.** Tant que l'on prend une taille  $\mathcal{L}$  macroscopique, on trouve une température  $\Theta_{\text{trans}}$  ridiculement faible. Par exemple, pour une longueur  $\mathcal{L} = 0,1$  cm,  $\Theta_{\text{trans}} = 1 \times 10^{15}$  K. Cela veut dire que l'agitation thermique permet l'excitation d'un large continuum énergétique sur les trois degrés de liberté en translation du centre d'inertie  $G$  de la molécule : ceux-ci ne sont pas « gelés » et on doit les prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie (contribution  $\frac{3k_B T}{2}$  à l'énergie moyenne par molécule, donc  $\frac{3R}{2}$  à la capacité thermique molaire totale à volume constant). On peut dire que  $\Theta_{\text{trans}}$  représente la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en translation (largement dépassée en général, d'autant plus que le dihydrogène n'est gazeux qu'au-dessus de 20 K aux pressions usuelles!).

**2.**

a) On modélise la molécule par une haltère symétrique dont chaque « poids » est quasi-ponctuel, de masse  $m^*/2$  et à une distance  $a/2$  du centre d'inertie  $G$ . Or, le moment d'inertie d'un point matériel de masse  $m$  à une distance  $d$  de l'axe de référence est  $md^2$  donc, par extensivité,

$$I \approx \frac{m^* a^2}{2} + \frac{m^* a^2}{2}$$

soit en effet

$$I \approx \frac{m^* a^2}{4} = 4,597 \cdot 10^{-48} \text{ kg.m}^2$$

b) On rappelle que, pour un solide en rotation autour d'un axe fixe,  $L = I\omega$  et  $\mathcal{E}_c = \frac{1}{2}I\omega^2$ . L'élimination de  $\omega$  entre ces deux relations fournit

$$\mathcal{E}_c = \frac{L^2}{2I}$$

c) L'énergie cinétique de rotation, tenant compte de la quantification avec le nombre quantique  $l$ , est (à l'aide de la question précédente)

$$\mathcal{E}_{c,l} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

On a là les niveaux d'énergie de rotation dont le plus petit écart est réalisé entre les nombres  $l = 0$  et  $l = 1$ , soit

$$\Delta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I}$$

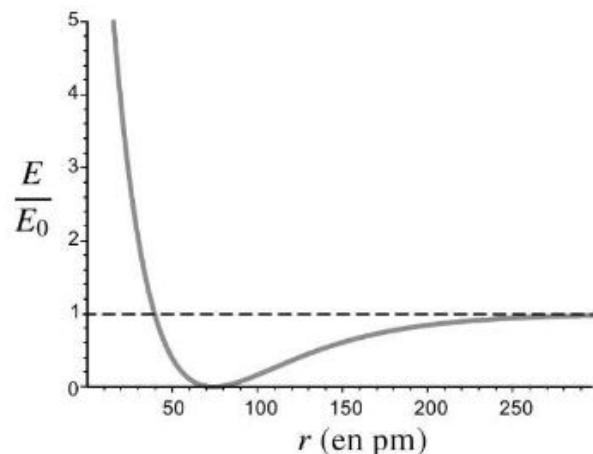
d) On déduit la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en rotation

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = 175 \text{ K}$$

Cette température est plus « accessible » que la précédente relative à la translation : à la température ambiante, les deux degrés de liberté en rotation de la molécule de dihydrogène sont à prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie et donnent une contribution  $k_B T$  à l'énergie moyenne par molécule, donc  $R$  à la capacité thermique molaire totale à volume constant.

3.

a) Le tracé attendu, en prenant garde aux unités (!), est le suivant :



**Figure 3** – Energie potentielle de vibration de la molécule en fonction de la distance entre les deux atomes

Le minimum d'énergie potentielle de déformation de la molécule est atteint pour  $r = a$  (ce qui est cohérent avec le choix déjà effectué de  $a$  dans les questions précédentes).

b) L'énergie potentielle de déformation

$$\mathcal{E}_p = E_0(e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1)$$

est développable à l'ordre 2 en  $\alpha(r-a) \ll 1$ , d'où (sachant que  $e^x \approx 1 + x + x^2/2$ )

$$\mathcal{E}_p \approx \frac{1}{2}k(r-a)^2 \quad \text{avec} \quad k = 2\alpha^2 E_0 = 618,5 \text{ N.m}^{-1}$$

c) L'énergie mécanique de vibration (sous-entendu sans les effets de translation) est

$$\mathcal{E}_{m,vib} = \mathcal{E}_{c,vib} + \mathcal{E}_{p,vib}$$

L'énergie cinétique de vibration est fournie par l'énoncé (en tenant compte sans le dire d'un changement de référentiel pour faire abstraction des translation et rotation

de la molécule). Par conséquent,

$$\mathcal{E}_{m,vib} = \frac{1}{8}m^* \dot{u}^2 + \frac{1}{2}ku^2$$

Cette expression se met sous la forme canonique de l'énergie d'un oscillateur harmonique unidimensionnel classique

$$\mathcal{E}_{m,OH} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

dont on sait que la fréquence propre des oscillations est

$$\nu_{OH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Par identification, il vient

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4k}{m^*}} = 1,369 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Il s'agit d'une fréquence dans le domaine de l'infrarouge proche.

d) Le plus petit écart énergétique entre deux niveaux d'énergie ; ie de vibration consécutifs est  $\Delta_{vib} = h\nu$  Par conséquent, la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en vibration est

$$\Theta_{vib} = \frac{\Delta_{vib}}{k_B} = 6,57 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Cette température n'est pas fréquente d'accès et ce n'est que suffisamment au-delà que les deux degrés de liberté en vibration (cinétique et potentiel) de la molécule de dihydrogène sont à prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie et donnent une contribution  $k_B T$  à l'énergie moyenne par molécule, donc  $R$  à la capacité thermique molaire totale à volume constant.

4. Il suffit d'exploiter les conclusions des questions précédentes concernant chaque type de degré de liberté de la molécule dont le dégel est effectif lorsque  $T$  dépasse la température caractéristique  $\Theta$  associée :

- À 50 K, seuls les trois degrés de liberté quadratiques en position du centre d'inertie de chaque molécule jouent, donc  $C_{v,m}(50 \text{ K}) = \frac{3}{2}R$ .
- À 500 K, on ajoute en plus les deux degrés de liberté quadratiques en rotation (dégelés) donc  $C_{v,m}(500 \text{ K}) = \frac{5}{2}R$ .
- À 10000 K, on ajoute en plus les deux degrés de liberté quadratiques en vibration (dégelés) donc  $C_{v,m}(10000 \text{ K}) = \frac{7}{2}R$ .

Noter que le dégel des degrés de liberté ne se fait pas brutalement mais progressivement avec la température (dans une zone de température relativement étendue en amont de la température caractéristique associée  $\Theta$ ).

**Exercice 7 – Modèle de fil élastique**

On modélise un fil élastique par un ensemble de  $N$  maillons  $O_n O_{n+1}$  de même longueur  $a$  avec  $N \gg 1$ . Ces maillons sont tels que

$$\overrightarrow{O_n O_{n+1}} = \varepsilon_n a \hat{e}_x$$

avec  $\varepsilon_n = \pm 1$ . On pose  $N_+ = \frac{1+x}{2}N$  le nombre de maillons tels que  $\varepsilon_n = +1$ . De plus, on précise que l'entropie du système vérifie la formule de Boltzmann  $S = k_B \ln(\Omega)$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\Omega$  est le nombre de micro-états (pour un macro-état donné).

1. Exprimer  $L = O_0 O_n$  en fonction de  $N$ ,  $a$  et  $x$ .

2. On suppose que  $L \ll Na$  et on rappelle la formule de Stirling  $\ln((!q)) \sim q \ln(q) - q$  pour  $q \gg 1$ . Montrer que l'entropie vaut :

$$S = Nk_B \left[ \ln(2) - \frac{1}{2}(1+x) \ln(1+x) - \frac{1}{2}(1-x) \ln(1-x) \right]$$

3. On donne le développement limité suivant, pour  $x \ll 1$  :

$$(1+x) \ln(1+x) + (1-x) \ln(1-x) \sim x^2$$

En déduire l'expression de  $S$  en fonction de  $k_B$ ,  $L$ ,  $N$  et  $a$ .

4. On néglige toute interaction entre les maillons et on admet que l'énergie cinétique microscopique de chaque maillon est de la forme  $\alpha k_B T$  où  $\alpha$  est une constante. Exprimer l'énergie interne  $U$  du fil en fonction de  $\alpha$ ,  $N$ ,  $k_B$  et  $T$ .

5. Pour un fil élastique fixé à une extrémité et tendu à l'autre extrémité par une force  $F$ , on peut négliger le travail des forces de pression et le travail au cours d'une évolution élémentaire réversible où le fil s'allonge de  $dL$  vaut  $\delta W_{rev} = F dL$ . Établir l'expression de  $F$  en fonction de  $T$ ,  $k_B$ ,  $N$ ,  $a$  et  $L$  (on supposera  $T$  fixée). Commenter.

**Corrigé 7 – Modèle de fil élastique**

1. Puisqu'il y a  $N^+$  maillons dans un sens,  $N^-$  maillons dans l'autre, et que  $N^+ + N^- = N$ , on tire

$$L = O_0 O_N = N^+ a + N^- (-a) = (2N^+ - N) a$$

soit

$$L = N a x$$

On remarque que  $x = LNa$  représente le taux d'allongement du fil.

2. On utilise la (fameuse) formule de Boltzmann (fameux)

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

où  $\Omega$  représente le nombre de micro-états qui correspondent à un même macro-état du fil (c'est-à-dire une longueur  $L$  donnée). Or, le macro-état correspond à  $N^+$  fixé et le nombre de façons d'avoir  $N^+$  maillons dans un sens parmi  $N$  maillons est la combinatoire  $\binom{N}{N^+} = \frac{N!}{N^+! N^-!}$ . Ainsi,

$$S = k_B \ln(N!) - k_B \ln(N^+!) - k_B \ln(N^-!)$$

d'où

$$S \approx k_B [N \ln(N) - N^+ \ln(N^+) - N^- \ln(N^-)]$$

en utilisant la formule de Stirling pour  $N \gg 1$ ,  $N^+ \gg 1$  et  $N^- \gg 1$ . Ensuite, après calculs élémentaires, on obtient

$$S = Nk_B \left[ \ln(2) - \frac{1}{2}(1+x) \ln(1+x) - \frac{1}{2}(1-x) \ln(1-x) \right]$$

3. Puisque  $L \ll Na$ ,  $x \ll 1$  et on développe  $S$ , soit

$$S \approx Nk_B \left[ \ln(2) - \frac{x^2}{2} \right]$$

Par conséquent,

$$S = Nk_B \left[ \ln(2) - \frac{L^2}{2N^2 a^2} \right]$$

On remarque que si l'on étire le fil (augmentation de  $L$ ), son entropie diminue! Au vu du modèle microscopique, cette évolution est normale puisque, ce faisant, on ordonne les maillons (on en met de plus en plus dans un même sens). Ce résultat est général aux fils en caoutchouc organisés ainsi en « maillons » (polymères). Dans le cas d'un fil en métal, son étirement donne au contraire une augmentation de l'entropie. En effet, un métal est cristallin au niveau microscopique et on désordonne par élongation son réseau.

4. Par définition,  $U = \mathcal{E}_{p,int} + \mathcal{E}_{c,micro}$ . Le terme d'énergie potentielle d'interaction est nul. Par extensivité, on tire d'après l'énoncé  $U = N\alpha k_B T$

5. Les deux principes pour une évolution réversible donnent

$$dU = \delta Q_{rev} + FdL$$

et

$$dS = \delta S_e = \delta Q_{rev}T$$

Par conséquent, il vient l'identité thermodynamique du fil

$$dU = TdS + FdL$$

On raisonne comme demandé à  $T$  fixée. La question précédente donne donc  $dU = 0$ . En utilisant l'expression antérieure de  $S$  (différenciée), l'identité thermodynamique du fil donne

$$0 = -\frac{Nk_B T L}{N^2 a^2} dL + FdL$$

Finalement,

$$F = \frac{k_B T}{Na^2} L$$

On reconnaît une loi de Hooke (cf. ressorts) : la force est proportionnelle à l'allongement du fil. Ici, la longueur au repos du fil est négligée. En effet, elle correspond à la situation d'entropie maximale à l'équilibre, soit une longueur  $L_0 = a \ll L \dots$

## Exercice 8 – Contribution électronique à la capacité thermique d'un gaz

La capacité thermique d'un gaz est la somme de contributions provenant des énergies de translation, de rotation et de vibration, mais aussi de l'énergie des électrons

1. Les niveaux d'énergie électroniques de l'atome d'hydrogène sont bien connus et égaux à  $\mathcal{E}_n = -13,6/n^2$  en électron-volt, avec  $n \in \mathbb{N}^*$ .

a) Quelle est la différence d'énergie  $\Delta$  entre l'état fondamental et le premier niveau excité ?

b) Le niveau d'énergie  $\mathcal{E}_n$  est dégénéré  $2n^2$  fois. Sachant que chaque état quantique est peuplé par l'agitation thermique selon la loi de Boltzmann, calculer le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène dans le premier niveau excité sur le nombre d'atomes au niveau fondamental, à l'équilibre thermique à la température  $T = 298$  K.

c) Quelle est l'influence des niveaux d'énergie électroniques sur la capacité thermique de l'hydrogène atomique H à température ordinaire ? Le même comportement est observé pour la plupart des atomes, mais pas pour ceux d'halogènes, comme le chlore abordé ensuite.

2. L'atome de chlore possède un niveau électronique fondamental dégénéré quatre fois, et un premier niveau excité dégénéré deux fois, dont la différence d'énergie est de  $\Delta = 109$  meV seulement. On ne tient compte dans la suite que de ces deux niveaux d'énergie dégénérés

a) Calculer le rapport du nombre d'atomes de chlore dans le premier niveau excité sur le nombre d'atomes dans l'état fondamental, à l'équilibre à la température  $T = 298$  K. On prendra l'énergie du niveau fondamental nulle

b) Exprimer, en fonction de  $\Delta$  et  $k_B T$ , l'énergie électronique moyenne  $\langle \mathcal{E}_{el} \rangle$  d'un atome de chlore en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ .

c) En déduire la contribution  $C_{m,el}$  à la capacité thermique molaire du gaz Cl de l'énergie d'excitation électronique en fonction de  $R$ ,  $T$  et  $\Theta_{el} = \Delta/k_B$ . Tracer, à l'aide d'une calculatrice ou d'un ordinateur, la courbe donnant  $C_{m,el}/R$  en fonction de  $T/\Theta_{el}$ . Vérifier que  $C_{m,el}$  passe par un maximum pour la température  $T_m \sim 0,45\Theta_{el}$ . Calculer numériquement  $\Theta_{el}$ ,  $T_m$  et  $C_{m,el}(T_m)$ .

d) On trouve sur le site du NIST des formules donnant les capacités thermiques à pression constante de différents gaz dans différents domaines de température. Il propose notamment pour le gaz monoatomique Cl dans le domaine [298 K, 600 K] la formule

$$(C_{p,m})_{tab} = 13,38 + 42,34t - 64,75t^2 + 33,00t^3 + \frac{63,32 \cdot 10^{-3}}{t^2}$$

en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  avec  $t$  en mK. Comparer cette formule avec le résultat de la question précédente.

**Corrigé 8 – Contribution électronique à la capacité thermique d'un gaz****1.**

a) L'application numérique de l'écart énergétique entre les niveaux  $n = 1$  et  $n = 2$  est  $\Delta = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = 10,2 \text{ eV}$ .

b) Le nombre (moyen) d'atomes sur le niveau fondamental est, par loi de Boltzmann et en tenant compte du facteur 2 de dégénérescence,  $N_1 = 2e^{-\beta\mathcal{E}_1}/Z$ . De même, pour le premier niveau excité de facteur 8 de dégénérescence, le nombre (moyen) d'atomes est  $N_2 = 8e^{-\beta\mathcal{E}_2}/Z$ . Le terme  $Z$  est la fonction de partition utile à la normalisation et inutile à expliciter ici puisque seul le rapport des nombres précédents nous intéresse :

$$\frac{N_2}{N_1} = 4 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) = 2 \cdot 10^{-172}$$

Force est de constater que le premier niveau électronique n'est quasiment pas peuplé !

c) Les niveaux d'énergie électroniques excités sont beaucoup trop élevés pour être peuplés à température ambiante. Tout se passe donc comme si ils n'existaient pas : ils n'ont aucune influence sur la capacité thermique de l'hydrogène atomique H à température ordinaire.

**2.**

a) Par une démarche similaire à celle de la question 1.a, il vient

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right) = 7,2 \cdot 10^{-3}$$

On note le gros changement d'ordre de grandeur par rapport au cas de l'hydrogène atomique !

b) L'énergie électronique moyenne d'un atome de chlore en équilibre à la température  $T$  est, en exploitant la pondération par le poids de Boltzmann sur chaque état,

$$\langle \mathcal{E}_{\text{el}} \rangle = \frac{4 \times 0 \times e^{-\beta \times 0} + 2 \times \Delta \times e^{-\beta \Delta}}{4e^{-\beta \times 0} + 2e^{-\beta \Delta}}$$

soit

$$\langle \mathcal{E}_{\text{el}} \rangle = \frac{\Delta e^{-\beta \Delta}}{2 + e^{-\beta \Delta}} = \frac{\Delta e^{-\Delta/k_B T}}{2 + e^{-\Delta/k_B T}}$$

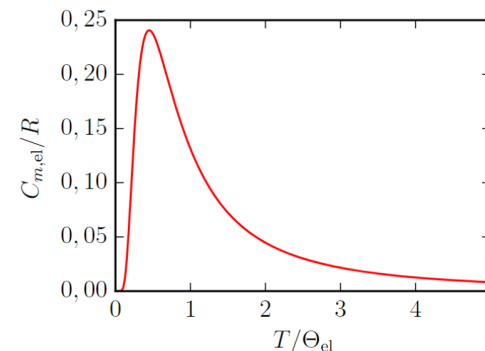
c) On déduit la capacité thermique molaire électronique

$$C_{\text{m,el}} = \mathcal{N}_A \frac{d \langle \mathcal{E}_{\text{el}} \rangle}{dT} = \mathcal{N}_A \frac{d \langle \mathcal{E}_{\text{el}} \rangle}{d\beta} \frac{d\beta}{dT}$$

donc

$$C_{\text{m,el}} = \mathcal{N}_A k_B \frac{2(\beta \Delta)^2 e^{-\beta \Delta}}{(2 + e^{-\beta \Delta})^2} = \frac{2R\Theta_{\text{el}}^2 e^{-\Theta_{\text{el}}/T}}{T^2 (2 + e^{-\Theta_{\text{el}}/T})^2}$$

La figure 4 fournit la courbe demandée dont le maximum est placé effectivement en  $T_m/\Theta_{\text{el}} \approx 0,45$ .



**Figure 4** – Variation de la capacité électronique du chlore (normalisée par  $R$ ) en fonction de la température (normalisée par  $\Theta_{\text{el}}$ ).

Numériquement, on trouve

$$\Theta_{\text{el}} = 1,26 \times 10^3 \text{ K} \quad T_m = 569 \text{ K} \quad C_{\text{m,el}}(T_m) = 0,24R$$

d) La capacité thermique molaire à volume constant prévue pour un gaz parfait classique monoatomique (en vertu du théorème d'équipartition de l'énergie et sans prendre en compte la contribution électronique précédente) est  $3R/2$  dans le domaine de températures envisagé (seuls les degrés de translation jouent). On passe à la capacité thermique molaire à pression constante par ajout de  $R$  par la relation de Mayer des gaz parfaits, d'où la valeur  $C_{p,m,\text{none}} = \frac{5}{2}R$ . En tenant compte de la contribution électronique précédente, on prévoit selon ce modèle que

$$C_{p,m}(T) = \frac{5}{2}R + C_{\text{m,el}}(T)$$

La représentation simultanée de cette loi et de celle proposée par le NIST (que vous pouvez réaliser, sans erreur sur les unités...) montre une bonne correspondance !



**Exercice 9 – Polarisation d'un milieu diélectrique**

La répartition des charges dans certaines molécules dissymétriques, soumises à un champ électrique, les rend équivalentes à des dipôles électriques permanents. On suppose que, dans le milieu diélectrique étudié, tous les dipôles ont un moment dipolaire  $\vec{p}$ , de même norme  $p$  mais d'orientation différente d'une molécule à l'autre. La direction du moment dipolaire est repérée par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  des coordonnées sphériques. On suppose qu'en tout point du diélectrique existe un champ électrique uniforme constant  $\vec{e}$  parallèle à l'axe ( $O_z$ ) de ce système de coordonnées. On rappelle que l'énergie potentielle  $\mathcal{E}_p$  d'un dipôle rigide dans le champ électrique  $\vec{e}$  a pour expression  $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{e}$ . De plus, on précise que, pour  $x \ll 1$ , on dispose de la relation approchée  $\coth(x) \sim 1/x + x/3$ .

**1.** *Question préliminaire* : un belge lance des frites depuis un point  $O$  dans toutes les directions de l'espace (isotropie). Quelle est la probabilité  $d^2\mathcal{P}_{\text{frite}}$  pour une frite d'être lancée dans une direction indiquée par le repérage  $(\theta, \varphi)$  des coordonnées sphériques à  $(d\theta; d\varphi)$  près ?

**2.** Dans le milieu diélectrique en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ , le nombre de dipôles orientés selon la direction  $(\theta, \varphi)$  à  $(d\theta; d\varphi)$  près s'écrit

$$d^2N_{\theta,\varphi} = A \exp(-\beta E_p) \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

où  $A$  est une constante et  $\beta = 1/k_B T$  est la température inverse. Commenter cette loi.

**3.** *Question qualitative* : en l'absence d'agitation thermique, comment s'orientent les  $N$  dipôles du milieu ? Quel est l'effet de l'agitation thermique sur le moment dipolaire total ?

**4.** Montrer que le moment dipolaire total est parallèle à ( $O_z$ ) et calculer la valeur moyenne  $\langle p_z \rangle$  de la projection de  $\vec{p}$  sur ( $O_z$ ). La représenter en fonction de  $\beta p E$ .

**5.** Pour des champs  $\vec{e}$  pas trop intenses ou des températures assez élevées,  $\beta p E \ll 1$ . Montrer que les molécules du milieu diélectrique ont alors un moment dipolaire moyen proportionnel au champ électrique et calculer la polarisabilité  $\alpha$  telle que  $\langle p_z \rangle = \alpha \varepsilon_0 E$ .

**6.** À  $T = 300$  K et pour un moment dipolaire moyen de 1 D, l'approximation  $\beta p E \ll 1$  est-elle justifiée ? Pour rappel, le debye vaut environ  $3,33 \cdot 10^{-30}$  C.m.

**Corrigé 9 – Polarisation d'un milieu diélectrique**

**1.** Lancer une frite dans la direction  $(\theta, \varphi)$  à  $(d\theta; d\varphi)$  près revient à vouloir la faire passer à travers l'élément de surface correspondant  $r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi \vec{e}_r$  d'une sphère de centre  $O$  et rayon  $r$  quelconque (on ne tient pas compte du poids car seules les directions de lancer nous concernent !). On peut donc poser la loi de probabilité voulue en normalisant la partition  $r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi$  par la surface totale  $4\pi r^2$  de la sphère, soit

$$d^2\mathcal{P}_{\text{frite}} = \frac{\sin(\theta) d\theta d\varphi}{4\pi}$$

Bien entendu, cette loi ne dépend pas du rayon choisi pour la sphère dans le raisonnement effectué !

Remarque : Le résultat serait encore plus direct en exploitant la notion d'angle solide mais elle est hors programme en prépa (depuis un certain temps...). Tant qu'on y est, la quantité  $d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\varphi$  est l'angle solide élémentaire des coordonnées sphériques et  $4\pi$  est l'angle solide total d'espace...

**2.** La loi proposée comporte logiquement les ingrédients suivants :

- un facteur  $\sin(\theta) d\theta d\varphi$  donnant, à un facteur  $1/(4\pi)$  près, la probabilité directionnelle en l'absence de champ électrique, conforme à la question précédente ;
- un facteur de Boltzmann  $\exp(-\beta E_p)$  donnant le poids probabiliste d'une direction d'espace pour un dipôle pour une énergie  $\mathcal{E}_p$  en présence du champ électrique avec le milieu maintenu à la température  $T$  ;
- un facteur  $A$  déterminable en notant que l'intégration de la loi  $d^2N_{\theta,\varphi}$  sur toutes les directions d'espace possibles ( $\theta \in [0, \pi]$  et  $\varphi \in [0, 2\pi]$ ) doit conduire au nombre total  $N$  de dipôles du système.

**3.** En l'absence d'agitation thermique, les dipôles s'orientent de sorte à minimiser l'énergie potentielle  $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{e}$ . Par conséquent, les moments dipolaires  $\vec{p}$  sont dans les mêmes direction et sens que le champ électrique  $\vec{e}$ . Cette situation correspond à un moment dipolaire total maximal. L'agitation thermique entraîne une désorientation des dipôles par rapport à la situation précédente (désordre orientationnel) et le moment dipolaire total doit diminuer progressivement vers zéro quand la température augmente (situation la plus désordonnée).

**4.** On a  $\mathcal{E}_p = -pE \cos(\theta)$  donc la statistique est indépendante de  $\varphi$  (cf. facteur de Boltzmann). Il y a invariance de révolution autour de la direction ( $O_z$ ), ce qui permet de prévoir que le moment dipolaire total est parallèle à cet axe (vous pouvez le vérifier aisément par le calcul de  $\langle p_x \rangle$  et  $\langle p_y \rangle$ ). On ne calcule donc que la composante non nulle :

$$\langle p_z \rangle = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} p_z d^2N_{\theta,\varphi} = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} p \cos(\theta) d^2N_{\theta,\varphi}$$



soit

$$\langle p_z \rangle = A \int_0^\pi p \cos(\theta) e^{\beta p E} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta$$

On note que  $A = 1/Z$  est ici une constante de normalisation de probabilité avec  $Z$  la fonction de partition

$$Z = \int_0^\pi e^{\beta p E} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta$$

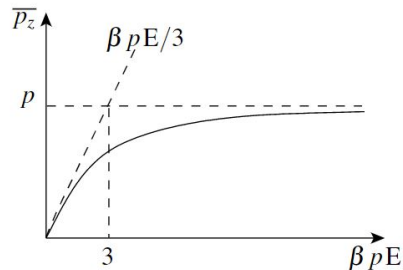
Pour réduire les calculs d'intégrales, on remarque que l'on peut se ramener au seul calcul de l'intégrale dans  $Z$ . En effet,

$$\langle p_z \rangle = \frac{\int_0^\pi p \cos(\theta) e^{\beta p E} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi e^{\beta p E} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta} = \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d(\beta E)}$$

Puisque le calcul de  $Z$  donne  $Z = 4\pi \frac{\sinh(\beta p E)}{\beta p E}$  on tire, après un court calcul de dérivée

$$\langle p_z \rangle = p \left[ \coth(\beta p E) \left( \frac{1}{\beta p E} \right) \right]$$

Il s'agit d'une fonction de Langevin dont le tracé (fait à la physicienne à partir des asymptotes) est donné sur la figure suivante.



**Figure 5** – Fonction de Langevin représentant  $\langle p_z \rangle$  en fonction de la variable  $\beta p E$  tracée à partir des asymptotes.

L'évolution observée est en accord avec les prévisions de la première question.

**5.** Si  $\beta p E \ll 1$ , puisque  $\coth(x) \approx 1/x + x/3$ , on obtient

$$\langle p_z \rangle \approx \frac{\beta p^2 E}{3} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{\beta p^2}{3\epsilon_0}$$

**6.** Puisque  $\beta p E \approx 10^{-9} E$  (unités SI), l'approximation  $\beta p E \ll 1$  est cohérente pour  $E < 10^9 \text{ V.m}^{-1}$ . Il s'agit d'un champ très élevé, ce qui justifie la validité de la démarche.

## Séance 2

## Rappels et compléments de Physique statistique

## Introduction : Pourquoi la physique statistique ?

Jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle la science avait surtout pour objet l'étude des phénomènes directement perceptibles par les sens humains ; la thermodynamique n'échappe pas à cette règle. Ce siècle voit surtout réapparaître une idée presque philosophique : celle de l'atome. Cette idée progresse dans l'esprit des physiciens pour s'imposer tout à fait sous la forme de « théorie atomique » au tout début du XX<sup>ème</sup> siècle (découverte de l'électron par J. J. Thomson en 1897). Dès lors, la physique macroscopique est inévitablement vouée à passer en arrière plan et laisser la physique microscopique chercher les fondements du monde tel qu'on le connaît. Dans le sens où le niveau macroscopique perçoit seulement certaines conséquences du comportement des constituants microscopiques, les lois associées (par exemple la loi d'Ohm, la loi des gaz parfaits, ...) ne sont que le reflet des lois microscopiques et l'on doit chercher d'où elle viennent : la physique microscopique est plus *fondamentale* que la physique macroscopique.

Le problème étant posé, comment le résoudre ? Considérons 1 mm<sup>3</sup> de gaz à la pression atmosphérique. Il contient à peu près  $N \sim 3 \times 10^{16}$  molécules. Si tant est que leur dynamique soit décrite par la mécanique classique il faut alors à chaque instant 6 nombres pour en caractériser complètement l'état (3 coordonnées de positions et 3 pour la vitesse). La description de ce millimètre cube de gaz demande ainsi de connaître à chaque instant quelques  $2 \times 10^{17}$  variables qui occuperaient facilement, codées sur 8 octets, quelques millions de terraoctets ! D'une part une telle description n'est pas calculable, mais elle n'est pas non plus souhaitable, ce nombre gigantesque étant à opposer au nombre restreint de caractéristiques macroscopiques que l'on peut envisager de mesurer (même avec beaucoup d'imagination) : température, pression, volume, viscosité, indice optique ... Le passage du macroscopique au microscopique ne pourra donc pas se faire directement comme envisagé précédemment.

En revanche, le fait d'avoir affaire à de si grands nombres invite naturellement à s'appuyer sur une méthode probabiliste : les mesures macroscopiques sont grossières et non sensibles au comportement individuel exact des constituants mais seulement à des moyennes (dans un sens qui restera à préciser). C'est cette méthode d'étude

qui porte le nom de mécanique statistique.

A-t-on alors troqué une exigence de description fondamentale au niveau microscopique contre une vision probabiliste approximative et incomplète de ce qui pourrait arriver à nos particules ? Pas vraiment, car l'énormité des nombres de particules mis en jeu est rassurante : la loi des grands nombre nous garantit que l'étude probabiliste mène à des prédictions quasi certaines donc à une description quasiment exacte du système macroscopique. Nous aurons l'occasion d'y revenir.

**Remarque importante :** la notion de probabilité dans le cas de la mécanique statistique n'a pas du tout le même sens que celle de la mécanique quantique. En mécanique quantique le système est fondamentalement probabiliste, y compris dans la description des observables macroscopiques et on peut connaître, aussi paradoxal que cela puisse paraître, l'état probabiliste du système de manière déterministe. En mécanique statistique l'utilisation des probabilités traduit effectivement une méconnaissance de l'état microscopique réel du système.

## 1 Les notions d'ensemble et de probabilité. Principe Ergodique.

Considérons un système étudié du point de vue de la physique statistique : il contient un grand nombre de particules et est décrit par une variable générique  $X$ . Le système étant à l'équilibre on veut pouvoir associer à  $X$  une valeur donnée  $\bar{X}$ . Or celle-ci fluctue au cours du temps de sorte qu'une mesure de  $X$  à un instant de donnera pas une idée juste de la valeur de  $\bar{X}$ . On précisera en revanche la mesure si, toujours au cours du temps, on écarte les imprécisions sur  $\bar{X}$  dues aux fluctuations du systèmes en moyennant la quantité  $X(t)$ . On prendra alors la moyenne temporelle de la quantité  $X$  :

$$\text{Moyenne temporelle : } \quad \bar{X}(t_0) = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} X(t) dt .$$

Du fait que le système soit à l'équilibre, celle-ci ne dépend pas de l'instant  $t_0$  choisi pour le calcul.

**Remarque :** Cette définition ne permet pas de suivre l'évolution du système, ce qui importe peu a priori puisque celui-ci est à l'équilibre. Dans un cas où l'équilibre est lentement modifié, on pourrait se débarrasser de cette insuffisance en étant plus astucieux sur la limite de  $\tau$  et en ne le faisant tendre que vers un temps court devant le temps caractéristique de l'évolution du système mais suffisamment long pour que les fluctuations soient de moyenne nulle sur cette durée.

En toute rigueur, de telles valeurs moyennes sont délicates à calculer puisque cela nécessiterait une connaissance exacte de la totalité des coordonnées du systèmes à

tout instant postérieur à  $t_0$ . De plus, l'étude de la physique statistique à l'équilibre que nous allons mener ne dit rien sur le comportement temporel du système empêchant encore un peu plus le calcul théorique de la moyenne précédente. Afin de pouvoir dire quelque chose du système sans être capable d'en décrire précisément l'état des composants on raisonne sur une idée introduite par Gibbs en 1902 : celle d'ensemble statistique.

Plutôt qu'un système unique il est préférable de considérer une collection de répliques de celui-ci, soumises aux mêmes contraintes extérieures que celles qui lui sont réellement imposées : nous prenons par exemple plusieurs récipients identiques, nous les remplissons avec le même nombre de molécules d'un même gaz et nous les plaçons dans les mêmes conditions. Dans la limite où le nombre de ces répliques est très grand elles constituent un *ensemble statistique*. Dans chacun de ces systèmes les constituants vont prendre des positions et vitesses différentes, on dit qu'ils ne sont pas dans le même *micro-état*, bien que ceux-ci doivent être compatibles avec les contraintes extérieures (on parle de *micro-états accessibles*) mais toutes les répliques sont, à un instant  $t$ , parvenues au même stade de leur évolution macroscopique.

À un instant donné, il est ainsi possible de dénombrer les  $\mathcal{N}_\ell$  répliques qui, au sein des  $\mathcal{N}$  constituant l'ensemble, sont dans un micro-état donné, noté  $\ell$ . À la limite où  $\mathcal{N}$  devient très élevé, la fréquence  $\mathcal{N}_\ell/\mathcal{N}$  tend vers la probabilité  $\mathbb{P}_\ell$  de trouver le système dans ce micro-état  $\ell$  au sein de l'ensemble. À l'équilibre, cette probabilité sera indépendante du temps.

Revenons finalement à la grandeur  $X$  que nous cherchons à évaluer. Celle-ci prend, lorsque le système est dans le micro-état  $\ell$ , la valeur  $X_\ell$ . La détermination de la distribution de probabilité  $\mathbb{P}_\ell$  des micro-états du système au sein de cet ensemble permet alors de calculer la **moyenne d'ensemble** de  $X$ , notée  $\langle X \rangle$  :

**Moyenne d'ensemble :**

$$\langle X \rangle = \sum_{\text{états } \ell} \mathbb{P}_\ell X_\ell ,$$

la sommation portant sur tous les micro-états  $\ell$  accessibles du système<sup>†</sup>. Essayons dans la suite de réserver la notation  $\bar{X}$  aux moyennes temporelles et la notation  $\langle X \rangle$  aux moyennes d'ensemble. Ces notations ne sont malheureusement pas universellement reconnues de sorte qu'il y a souvent ambiguïté sur les moyennes considérées.

C'est donc la notion d'ensemble statistique qui nous permet de définir rigoureusement la notion de probabilité dans le cadre de la physique statistique. Il faut enfin noter que le fait que la moyenne temporelle discutée plus haut coïncide avec la moyenne d'ensemble n'est pas évident du tout. Il s'avère qu'expérimentalement cela n'a jamais été mis en défaut **dans les systèmes à l'équilibre** mais, si la preuve

<sup>†</sup> On peut d'ailleurs sommer sur tous les micro-états existants en prenant pour convention que  $\mathbb{P}_\ell = 0$  si le micro-état considéré n'est pas accessible.

est complète pour quelques systèmes particuliers comme le billard de Sinai<sup>‡</sup>, aucun résultat ne permet d'affirmer que c'est une propriété générale. On doit donc se contenter de poser cette équivalence comme principe à l'établissement de la physique statistique à l'équilibre. C'est le **principe (ou hypothèse) ergodique**.

<sup>‡</sup> La table du billard de Sinai est un carré de côté  $a$  au centre duquel a été placé un obstacle circulaire de rayon  $R < a$ . La table est plate, sans courbure, et placée horizontalement dans le champ de pesanteur uniforme. Le référentiel du laboratoire étant supposé galiléen, un point matériel se déplaçant sans frottements sur ce billard est un système conservatif qui effectue un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions avec les frontières. Lorsque le point matériel rencontre une frontière (le bord du carré, ou le bord de l'obstacle circulaire situé au centre), il subit un choc élastique. C'est, entre autres propriétés intéressantes, un système ergodique.

## 2 L'entropie statistique

### 2.1 Définition

Considérons un ensemble de micro-états (événements) notés  $\ell$ , peuplés selon une distribution de probabilité  $\mathbb{P}_\ell$ . On se donne une grandeur caractérisant la *difficulté à déterminer dans quel état se trouve le système*<sup>†</sup>, nommée **entropie statistique de Gibbs**  $S$ . Elle est définie comme vérifiant les propriétés suivantes :

- i)  $S$  est **symétrique** :  $S(\mathbb{P}_i, \mathbb{P}_j) = S(\mathbb{P}_j, \mathbb{P}_i)$  ;
- ii)  $S$  est **extensible** :  $S(\mathbb{P}_1, \dots, \mathbb{P}_n, 0) = S(\mathbb{P}_1, \dots, \mathbb{P}_n)$  ;
- iii)  $S$  est **nulle si la distribution est parfaitement connue** à l'état microscopique : si  $\mathbb{P}_\ell = 1$  et  $\mathbb{P}_{j \neq \ell} = 0$ , alors  $S = 0$  ;
- iv)  $S$  est **sous-additive** pour deux sous-ensembles d'évènements ( $m$ ) et ( $n$ ) *conjointement distribués* :  $S(\mathbb{P}_{m,n}) \leq S(\mathbb{P}_m) + S(\mathbb{P}_n)$  ;
- v)  $S$  est **additive** pour deux sous-ensembles d'évènements ( $m$ ) et ( $n$ ) *indépendamment distribués* :  $S(\mathbb{P}_{m,n}) = S(\mathbb{P}_m) + S(\mathbb{P}_n)$ .

On peut alors montrer que l'entropie s'écrit à une constante multiplicative près :

#### Entropie statistique de Gibbs :

$$S = -k_B \sum_{\text{états } \ell} \mathbb{P}_\ell \ln \mathbb{P}_\ell.$$

Cette expression est analogue à celle de l'**entropie de Shannon** en théorie de l'information<sup>‡</sup>.

**⚠ Attention !** Pour une leçon d'agrégation, il faut se concentrer sur l'équation mathématique de l'entropie et sur ses interprétations physiques et non pas disserter sur ses définitions axiomatiques<sup>§</sup>.

Exercice : vérifier que cette expression valide bien les propriétés données ci-dessus.

Résolution :

- i) les termes de la somme sont identiques ✓
- ii) dans la convention  $x \ln x \xrightarrow{x \rightarrow 0} 0$ , on a bien l'égalité ✓

<sup>†</sup> On parle parfois de *surprise*.

<sup>‡</sup> En théorie de l'information, l'entropie caractérise l'*information* contenue dans la distribution : plus le système contient des informations différentes, plus il est difficile de déterminer l'état dans lequel il se trouve.

Pour plus de détails et d'autres définitions axiomatiques de l'entropie statistique, voir le DGLR de *Physique Statistique* Complément I.G.

<sup>§</sup> Le but ici est d'illustrer que cette équation découle de notions de probabilités et est pour l'instant indépendante de la physique que nous ferons par la suite.

- iii) dans la convention précédente, tous les termes sont nuls si  $\mathbb{P}_i = 0$  ou 1 ✓
- iv) l'argument physique est qu'on connaît mieux le système en ayant la distribution conjointe des deux sous-systèmes qu'en ayant les deux distributions individuelles (voir le DGLR pour une démonstration mathématique rigoureuse, mais pédestre)
- v) pour deux sous systèmes indépendants  $\mathbb{P}_{\text{tot } m,n} = \mathbb{P}_n \mathbb{P}_m$ ,

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} &= -k_B \sum_{m,n} \mathbb{P}_n \mathbb{P}_m \ln(\mathbb{P}_n \mathbb{P}_m) = -k_B \sum_{m,n} \mathbb{P}_n \mathbb{P}_m (\ln \mathbb{P}_n + \ln \mathbb{P}_m) \\ &= -k_B \sum_m \mathbb{P}_m \sum_n \mathbb{P}_n \ln \mathbb{P}_n - k_B \sum_n \mathbb{P}_n \sum_m \mathbb{P}_m \ln \mathbb{P}_m \\ &= -k_B \sum_n \mathbb{P}_n \ln \mathbb{P}_n - k_B \sum_m \mathbb{P}_m \ln \mathbb{P}_m = S_1 + S_2 \quad \checkmark \end{aligned}$$

### 2.2 Entropie minimale ■ Entropie maximale

Voici quelques propriétés supplémentaires qui découlent de cette définition :

– L'entropie est toujours positive  $S > 0$  (car  $-p \ln p > 0$ ), et minimale et nulle lorsque le système est parfaitement connu ;

– L'entropie est maximale lorsque l'occupation chaque micro-état est équiprobable :  $\mathbb{P}_\ell = 1/N$  ; lorsqu'on ne connaît donc rien sur le système ;

– Enfin, l'entropie maximale croît avec le nombre de particules.

Exercice : chercher le maximum d'entropie avec la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

Résolution : pour maximiser l'entropie sous la contrainte que  $\sum_{\text{états } \ell} \mathbb{P}_\ell = 1$ , on cherche à maximiser  $S - \lambda \left( \sum_{\ell=1}^N \mathbb{P}_\ell - 1 \right)$  par rapport à  $\mathbb{P}_\ell$ , où  $N$  apparaît comme le nombre de micro-états. Ici  $\lambda$  est le multiplicateur de Lagrange, qui multiplie la contrainte. On trouve alors

$$\frac{\partial}{\partial \mathbb{P}_\ell} \left( S - \lambda \left( \sum_{\ell=1}^N \mathbb{P}_\ell - 1 \right) \right) = -k_B (\ln \mathbb{P}_\ell + 1) - \lambda = 0$$

et donc  $\mathbb{P}_\ell = \text{cte}$  indépendamment de  $\ell$ . Avec la normalisation il vient  $\mathbb{P}_\ell = 1/N$ .

On s'est ainsi donné une fonction, qui ressemble fort à l'entropie thermodynamique, en ce sens que c'est une fonction extensive qui quantifie le 'désordre' du système, mais qui est définie éventuellement hors de l'équilibre. Nous allons voir comment elle est caractérisée à l'équilibre et retrouver la thermodynamique à partir de là.

### 3 Système isolé à l'équilibre. Ensemble microcanonique

Commençons dans le cadre le plus simple d'un **système isolé à l'équilibre** dont les variables primitives d'état extensives, l'énergie  $\mathcal{E}$ , le volume  $V$  et la quantité de matière  $N$  sont par conséquent **constantes**. L'ensemble de ces systèmes est appelé **ensemble microcanonique** ou **ensemble**  $(\mathcal{E}, V, N)$ .

#### 3.1 Le postulat fondamental de la mécanique statistique

Considérant un système issu de cet ensemble, dans un macro-état  $(\mathcal{E}, V, N)$  fixé, vers quelle distribution d'équilibre  $\mathbb{P}_\ell$  des micro-états  $\ell$  compatibles avec  $(\mathcal{E}, V, N)$ , dits **micro-états accessibles**, le système évolue-t-il spontanément ?

Tous ces états accessibles ayant même énergie  $\mathcal{E}$ , volume  $V$ , nombre de particules  $N$  ; on ne voit pas *a priori* comment on pourrait les discerner. C'est cet argument qui sert de fondement à la physique statistique :

**Postulat fondamental** : Pour un système isolé à l'équilibre, tous les états microscopiques accessibles sont équiprobables.

En conséquence, si on note  $\Omega(\mathcal{E}, V, N)$  le nombre de micro-états accessibles, le postulat fondamental se traduit par :

$$\mathbb{P}_\ell = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } \mathcal{E}_\ell = \mathcal{E}, V_\ell = V \text{ et } N_\ell = N, \\ 0 & \text{pour tous les autres états.} \end{cases}$$

Comme vu précédemment, c'est la distribution la plus 'désordonnée', équirépartie, qui maximise l'entropie et qui vaut :

**Formule de Boltzmann (1877)** :

$$S_\mu = k_B \ln \Omega(\mathcal{E}, V, N).$$

Exercice : le démontrer.

Résolution :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{\ell=1}^N \frac{1}{\Omega} \ln \left( \frac{1}{\Omega} \right) = k_B \times \Omega \times \frac{1}{\Omega} \ln \Omega \\ &= k_B \ln \Omega \end{aligned}$$



**Figure 6** – Tombe de Ludwig Boltzmann au cimetière de Vienne.

#### 3.2 Définition des variables d'état du système

Si on note  $S_\mu = k_B \ln \Omega(\mathcal{E}, V, N)$  l'entropie microcanonique, on peut définir les température, pression et le potentiel chimique microcanoniques  $(T_\mu, p_\mu, \mu_\mu)$  à partir de la seule donnée de l'entropie microcanonique du système grâce à l'identité thermodynamique en représentation entropie (cf. TD1 thermo, ex. 3) :

**Identité thermodynamique** (représentation entropie) :  $S(\mathcal{E}, V, N)$

$$dS_\mu = \frac{1}{T_\mu} d\mathcal{E} + \frac{p_\mu}{T_\mu} dV - \frac{\mu_\mu}{T_\mu} dN$$

<b>Température :</b>	<b>Pression :</b>	<b>Potentiel chimique :</b>
$\frac{1}{T_\mu} = \left( \frac{\partial S_\mu}{\partial \mathcal{E}} \right)_{V, N}$	$p_\mu = T_\mu \left( \frac{\partial S_\mu}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}, N}$	$\mu_\mu = -T_\mu \left( \frac{\partial S_\mu}{\partial N} \right)_{\mathcal{E}, V}$

Ces définitions sont cohérentes avec celles de thermodynamique, à condition que les température, pression et potentiel chimique microcanoniques coïncident bien avec ceux de la thermodynamique : c'est le cas à l'équilibre pour le système si il est isolé. Noter aussi que ce qui apparaît comme l'énergie  $\mathcal{E}$  ici est bien l'énergie interne du système plus couramment notée  $U$ .

#### 3.3 Fluctuations statistiques ■ Théorie de Gibbs–Einstein

Considérons une variable  $Y$ , susceptible de fluctuer. Ça peut être, par exemple, l'énergie d'un sous système, ou son nombre de particules... Quelle est alors la probabilité pour le système considéré, d'être dans un état tel que  $Y = y$  ? Dans le formalisme microcanonique cette probabilité s'écrit facilement en fonction du nombre  $\Omega(\mathcal{E}, V, N|y)$  d'états accessibles vérifiant  $Y = y$  :

$$\mathbb{P}(y) = \frac{\Omega(\mathcal{E}, V, N|y)}{\Omega_{\text{tot}}}.$$

On définit l'**entropie partielle** par rapport à  $Y$  :  $S_y = k_B \ln \Omega(\mathcal{E}|y)$ , de sorte que

$$\mathbb{P}(y) = \exp \left( \frac{S_y}{k_B} - \frac{S}{k_B} \right).$$

Pour trouver la valeur de  $Y = y_{\text{max}}$  la plus probable, on maximise  $\mathbb{P}(y)$  et donc on maximise l'entropie partielle  $S_y$ . Cette conclusion est proche du postulat fondamental de la thermodynamique. Ainsi, pour de petites fluctuations proches de



$y_{\max}$  :

$$S_y \simeq S_{y,\max} + (y - y_{\max}) \underbrace{\left(\frac{\partial S_y}{\partial y}\right)_{\mathcal{E},V,N,y_{\max}}}_0 + \frac{1}{2}(y - y_{\max})^2 \left(\frac{\partial^2 S_y}{\partial y^2}\right)_{\mathcal{E},V,N,y_{\max}}$$

$$\mathbb{P}(y) \propto \exp\left(-\frac{(y - y_{\max})^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\sigma_y^2} = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial^2 S_y}{\partial y^2}\right)_{\mathcal{E},V,N,y_{\max}}$$

On retrouve bien des fluctuations gaussiennes  $\sigma_y/y_{\max} \propto 1/\sqrt{N}$  qui disparaissent à la limite thermodynamique  $N \rightarrow +\infty$ .

Par ailleurs, si on cherche à garantir que l'entropie partielle est bien maximale, on peut ajouter une contrainte sur sa dérivée seconde : on a une **condition de stabilité** sur le signe de  $\left(\frac{\partial^2 S_y}{\partial y^2}\right)_{\mathcal{E},V,N,y_{\max}} < 0$ . On trouve rapidement les résultats que nous avons vu en thermodynamique :

$$C_V = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_{V,N} > 0 \quad \chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N} > 0 \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} > 0$$

### 3.4 Évolution vers l'équilibre de sous-systèmes

Étudions l'interaction entre deux sous-systèmes réunis pour former un système isolé. On s'intéresse, connaissant l'état initial des deux systèmes, à l'état d'équilibre des deux sous-systèmes en contact.

a) **Équilibre thermique** : tout d'abord, considérons que les deux sous-systèmes s'échangent de l'énergie. Dans cette partie, on allège les notations en oubliant la dépendance en  $V$  et  $N$  et en notant rapidement  $\Omega(\mathcal{E}, V, N|y) = \Omega(\mathcal{E}|y)$ .

Notons  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  les énergies des deux systèmes de départ,  $\Omega_1(\mathcal{E})$  et  $\Omega_2(\mathcal{E})$  les nombres d'états accessibles pour chacun des deux systèmes fonction de leur énergie. Considérant que les deux sous-systèmes n'interagissent pas, l'énergie et le nombre de micro-états du système global s'écrivent

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2, \quad \Omega_{\text{tot}} = \Omega_1(\mathcal{E}_1) \times \Omega_2(\mathcal{E}_2).$$

Comme précédemment, pour trouver la valeur à l'équilibre microcanonique de l'énergie des deux sous systèmes,  $\mathcal{E}_{1,\mu}$  et  $\mathcal{E}_{2,\mu}$ , on maximise l'entropie partielle définie par rapport à la variable  $\mathcal{E}_1$  :

$$S_{\mathcal{E}_1} = k_B \ln \Omega_{\text{tot}}(\mathcal{E}, \mathcal{E}_1) = k_B \ln \Omega_1(\mathcal{E}_1) + k_B \ln \Omega_2(\mathcal{E} - \mathcal{E}_1) = S_1(\mathcal{E}_1) + S_2(\mathcal{E} - \mathcal{E}_2).$$

On trouve que l'entropie est extrême en  $\mathcal{E}_{1,\mu}$  à condition que

$$\begin{aligned} \left.\frac{\partial S_{\mathcal{E}_1}}{\partial \mathcal{E}_1}\right|_{\mathcal{E}_{1,\mu}} &= 0 \\ &= \left.\frac{\partial S_1}{\partial \mathcal{E}}\right|_{\mathcal{E}_{1,\mu}} - \left.\frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{E}}\right|_{\mathcal{E}-\mathcal{E}_{1,\mu}}, \\ &= \frac{1}{T_{1,\mu}} - \frac{1}{T_{2,\mu}}. \end{aligned}$$

de sorte que l'énergie  $\mathcal{E}_{1,\mu}$  est telle qu'on trouve

$$\boxed{T_{1,\mu} = T_{2,\mu}}.$$

b) **Équilibres mécanique et chimique** : si ensuite on fait le même raisonnement avec des échanges de volume et de particules, on aboutit aux conditions d'équilibre usuelles :

**Conditions d'équilibre microcanonique** : deux sous systèmes en contact thermiques sont à l'équilibre microcanonique si :

Équilibre thermique (parois diathermanes)	Équilibre mécanique (parois déformables)	Équilibre chimique (parois poreuses)
Conditions d'équilibre : $\frac{\partial S_y}{\partial y} = 0$		
Échange de chaleur $T_{1,\mu} = T_{2,\mu}$	Échange de volume $\frac{p_{1,\mu}}{T_{1,\mu}} = \frac{p_{2,\mu}}{T_{2,\mu}}$	Échange de particules $\frac{\mu_{1,\mu}}{T_{1,\mu}} = \frac{\mu_{2,\mu}}{T_{2,\mu}}$
Conditions de stabilité : $\frac{\partial^2 S_y}{\partial y^2} < 0$		
$C_V > 0$	$\chi_S > 0$	$\partial \mu / \partial N > 0$



## 4 Système à l'équilibre avec un thermostat. Ensemble canonique.

Comme en thermodynamique, l'étude des systèmes isolés est loin d'être suffisante pour décrire le monde qui nous entoure. La première contrainte que l'on peut relaxer est celle de l'énergie constante que l'on remplace par une nouvelle hypothèse : la température est constante. Cette gamme de systèmes correspond à des systèmes en interaction avec un thermostat. Cet ensemble de systèmes pour lesquels la température  $T$ , le volume  $V$  et le nombre de particules  $N$  sont constants est appelé **ensemble canonique** ou **ensemble**  $(T, V, N)$ .

Remarque : C'est le cadre du programme de prépa, révisé pendant les vacances !

### 4.1 Probabilité canonique

Quelle est donc la loi de probabilité pour un système  $\mathcal{S}$  à l'équilibre avec un thermostat de se trouver dans un micro-état  $\ell$  ?

Tout d'abord, le système total {système étudié + thermostat} est un système isolé auquel on peut appliquer le formalisme microcanonique. Par équilibre thermique entre  $\mathcal{S}$  et le thermostat, les températures microcanoniques du thermostat  $T_{\mu, \text{therm}}$  et du système sont égales. On appellera cette température la température canonique  $T_c$ .

Pour trouver la probabilité  $\mathbb{P}_\ell$  que  $\mathcal{S}$  soit dans le micro-état  $\ell$  d'énergie  $\mathcal{E}_\mathcal{S} = \mathcal{E}_\ell$ , il faut compter le nombre de micro-états du système total compatibles avec :

- (i)  $\mathcal{S}$  dans l'état  $\ell$ ,
- (ii) thermostat tel que  $\mathcal{E}_{\text{therm}} = \mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}_\ell$ ,

qui n'est autre que  $\Omega_{\text{therm}}[\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}_\ell]$ .

Le système total étant isolé et à l'équilibre, ses micro-états sont tous équiprobables et donc

$$\mathbb{P}_\ell = \frac{\Omega_{\text{therm}}[\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}_\ell]}{\Omega_{\text{tot}}[\mathcal{E}_{\text{tot}}]},$$

On a par définition du thermostat  $\mathcal{E}_\mathcal{S} \ll \mathcal{E}_{\text{therm}} < \mathcal{E}_{\text{tot}}$  de sorte qu'en première approximation le thermostat est un système quasi isolé et on peut dénombrer les états accessibles via la formule microcanonique

$$\Omega_{\text{therm}}[\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}_\ell] = \exp\left(\frac{S_{\mu, \text{therm}}[\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}_\ell]}{k_B}\right),$$

et par développement limité sur la faible différence d'énergie on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{therm}}[\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}_\ell] &= \exp\left(\frac{S_{\mu, \text{therm}}[\mathcal{E}_{\text{tot}}]}{k_B} - \mathcal{E}_\ell \frac{\partial S_{\mu, \text{therm}}}{\partial \mathcal{E}} \frac{1}{k_B} + \dots\right) \\ &\propto \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_\ell}{k_B T_c}\right). \end{aligned}$$

On retrouve ainsi le fameux "facteur de Boltzmann" :

**Distribution de Boltzmann** : à l'équilibre canonique, la probabilité que le système soit dans le micro-état  $\ell$  d'énergie  $\mathcal{E}_\ell$  est :

$$\mathbb{P}_\ell = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{E}_\ell},$$

où on a noté  $\beta = 1/(k_B T_c)$  la température inverse et  $Z$  la **fonction de partition** telle que

$$Z = \sum_{\text{états } \ell} \exp(-\beta \mathcal{E}_\ell).$$

**⚠ Attention !** Dans le formalisme canonique naît une nouvelle ambiguïté : il ne faut pas confondre état et énergie ! Des micro-états différents peuvent avoir une même énergie (par exemple, vous pouvez être à une altitude donnée, ce qui vous confère une valeur d'énergie potentielle, sans être exactement au même endroit sur la terre). Lorsqu'à une valeur d'énergie correspondent plusieurs micro-états on parle de **dégénérescence** et on note souvent  $g(\mathcal{E})$  le nombre de dégénérescence qui correspond simplement au nombre de micro-états du système menant à une énergie  $\mathcal{E}$ . Il faut retenir que la probabilité d'avoir une énergie (on dit « être dans un niveau d'énergie »)  $\mathcal{E}$  est

$$\mathbb{P}(\mathcal{E}) = g(\mathcal{E}) \mathbb{P}_\ell = g(\mathcal{E}) \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{E}}.$$

## 4.2 Définition des variables d'état du système.

### Lien avec la fonction de partition

A priori, la fonction de partition est une simple constante de normalisation. C'est d'ailleurs à ce niveau que s'arrête le programme de CPGE. En vérité, les quelques calculs qui suivent révèlent une importance nouvelle pour  $Z$ .

a) Énergie moyenne : l'énergie moyenne du système est donnée selon l'étude probabiliste par

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell \mathbb{P}_\ell = \sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} = \sum_{\text{états } \ell} \left( -\frac{\partial e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{\partial \beta} \right) \frac{1}{Z} = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{1}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

b) Fluctuations de l'énergie : si on s'intéresse à la dérivée seconde, on obtient la capacité thermique

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial T} = k_B T^2 C_V,$$

que l'on peut lier à la variance de l'énergie

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z &= -\frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} \right) \\ &= \sum_{\text{états } \ell} \left( \mathcal{E}_\ell^2 \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} + \frac{\mathcal{E}_\ell e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= \langle \mathcal{E}^2 \rangle + \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} \\ &= \langle \mathcal{E}^2 \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle^2 = \text{Var } \mathcal{E}. \end{aligned}$$

$$\text{Var } \mathcal{E} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = k_B T^2 C_V \propto N$$

Conséquences :

- les fluctuations d'énergie d'un système sont liées à sa capacité thermique ;
- pour un système constitué de  $N$  particules,  $C_V$  et  $\langle \mathcal{E} \rangle$  sont proportionnelles à  $N$ . Ainsi, la fluctuation relative de l'énergie du système est

$$\frac{\sigma_{\mathcal{E}}}{\langle \mathcal{E} \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle \mathcal{E} \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Pour un système macroscopique  $N$  est évidemment gigantesque devant 1 (c'est typiquement le nombre d'Avogadro). Ainsi, les fluctuations d'énergies sont très importantes en soi, mais relativement à la valeur de l'énergie elle-même elles sont négligeables de sorte qu'elle apparaît finement piquée autour de sa valeur moyenne.

c) Entropie : en revenant à la définition de l'entropie statistique

$$\begin{aligned} S_c &= -k_B \sum_{\text{états } \ell} \mathbb{P}_\ell \ln \mathbb{P}_\ell = -k_B \sum_{\text{états } \ell} \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} \ln \left( \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} \right) \\ &= -k_B \sum_{\text{états } \ell} \frac{-\beta \mathcal{E}_\ell e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} - k_B \sum_{\text{états } \ell} \frac{-e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} \ln Z \\ &= k_B \beta \langle \mathcal{E} \rangle + k_B \ln Z. \end{aligned}$$

Donc

$$-k_B T \ln Z = \langle \mathcal{E} \rangle - T S_c,$$

ce qui permet de définir par analogie avec la thermodynamique une énergie libre

$$F = -k_B T \ln Z$$

Propriété : tout comme l'entropie, elle est bien extensive et additive pour des systèmes à faible interaction.

d) Autres grandeurs macroscopiques : à partir de l'identité thermodynamique en représentation énergie libre (cf. TD1 thermo, ex. 1) on définit le reste :

**Identité thermodynamique** (représentation énergie libre) :  $F(T, V, N)$

$$F_c = \langle \mathcal{E} \rangle - T S_c$$

$$dF_c = -S_c dT - P_c dV + \mu_c dN$$

Entropie :	Pression :	Potentiel chimique
$S_c = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$	$P_c = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$	$\mu_c = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V,X}$

### 4.3 Fluctuations et critère d'évolution

a) Fluctuations de l'énergie (bis) : l'état le plus probable du système lorsqu'une variable est libérée est celui qui minimise l'énergie libre partielle. En effet, pour déterminer l'énergie la plus probable du système il nous faut maximiser non pas  $\mathbb{P}(\mathcal{E})$  cette fois mais  $g(\mathcal{E})\mathbb{P}(\mathcal{E})$  or la dégénérescence est liée à l'entropie microcanonique du niveau d'énergie  $g(\mathcal{E}) \propto \exp(S_\mu(\mathcal{E})/k_B)$  de sorte qu'on a à maximiser

$$\mathbb{P}(\mathcal{E}) = \exp\left(-\beta(\mathcal{E} - T_c S_\mu(\mathcal{E}))\right) = e^{-\beta F_\mathcal{E}},$$

i.e. à minimiser l'énergie libre partielle  $F_\mathcal{E} = \mathcal{E} - T_c S_\mu(\mathcal{E})$ , pour  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_c$  :

$$\frac{\partial(\mathcal{E} - T_c S_\mu)}{\partial \mathcal{E}} = 0 = 1 - \frac{T_c}{T_\mu},$$

soit en cohérence entre l'ensemble microcanonique et canonique

$$T_c = T_\mu(\mathcal{E}_c)$$

b) Autres fluctuations : de la même manière que dans l'ensemble microcanonique, on a pour une variable  $y$  :

$$\mathbb{P}(y) = \frac{Z(T, V, N|y)}{Z_{\text{tot}}} = \exp\left(-\beta(F_y - F)\right)$$

Le potentiel thermodynamique adapté est donc l'énergie libre, que l'on minimise.

c) Évolution vers l'équilibre de sous-systèmes : de même on a comme précédemment

**Conditions d'équilibre canonique** : deux sous systèmes en contact thermiques sont à l'équilibre canonique si :

Équilibre thermique (parois diathermanes)	Équilibre mécanique (parois déformables)	Équilibre chimique (parois poreuses)
Conditions d'équilibre : $\frac{\partial F_y}{\partial y} = 0$		
Échange de chaleur $T_{1,c} = T_{2,c}$	Échange de volume $p_{1,c} = p_{2,c}$	Échange de particules $\mu_{1,c} = \mu_{2,c}$
Conditions de stabilité : $\frac{\partial^2 F_y}{\partial y^2} < 0$		
$C_V > 0$	$\chi_T > 0$	$\partial\mu/\partial N > 0$

d) Équivalence entre ensembles : dans **la limite thermodynamique où  $N$  tend vers l'infini à  $V/N$  et  $\mathcal{E}/N$  constants** le système canonique équivaut au système microcanonique d'énergie  $\mathcal{E}_\mu$ . À l'équilibre les deux approches sont équivalentes car  $\Delta E \sim 1/\sqrt{N} \rightarrow 0!$  C'est comme si  $\mathcal{E}_c$  était fixée à la valeur  $\mathcal{E}_\mu!$  Ce n'est a priori plus vrai hors équilibre.

e) Interprétation statistique de la chaleur : on peut pousser le lien avec la thermodynamique encore un peu plus loin en considérant l'expression infinitésimale du premier principe :

$$dU = d\left(\sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell \ln \mathcal{E}_\ell\right) = \underbrace{\sum_{\text{états } \ell} d\mathcal{E}_\ell \mathbb{P}_\ell}_{\delta W} + \underbrace{\sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell d\mathbb{P}_\ell}_{\delta Q}$$

Ainsi, le travail correspondrait à une élévation de l'énergie totale par augmentation coordonnée de l'énergie de chaque état du système; tandis que le transfert thermique est associé à une élévation de l'énergie totale par modification des probabilités d'occupation donc modification de l'ordre établi dans l'état initial.

En constatant que  $\sum \mathbb{P}_\ell(\mathcal{E}_\ell) = 1 \Rightarrow \sum d\mathbb{P}_\ell = 0$  et on se souvenant que  $S = -k_B \sum \mathbb{P}_\ell \ln(\mathbb{P}_\ell)$  on peut reconnaître le second principe en différenciant l'entropie :

$$\begin{aligned} -\frac{dS}{k_B} &= \sum d\mathbb{P}_\ell \ln(\mathbb{P}_\ell) + \sum \frac{\mathbb{P}_\ell}{\mathbb{P}_\ell} d\mathbb{P}_\ell \\ &= \sum d\mathbb{P}_\ell (-\beta \mathcal{E}_\ell - \ln Z) + 0 \\ &= -\beta \sum d\mathbb{P}_\ell \mathcal{E}_\ell \end{aligned}$$

D'où, en conformité avec la thermodynamique réversible,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Sans rien prouver rigoureusement, cela donne des indications pour faire le lien entre les quantités que l'on manipule en physique statistique et les résultats que l'on connaît en thermodynamique.

#### 4.4 Théorème d'équipartition de l'énergie

**Théorème d'équipartition** : pour un système **classique** et **non-dégénéré** à l'**équilibre thermodynamique** à la température  $T$ , chaque **degré de liberté quadratique continu** possède une **énergie moyenne**

$$\langle \mathcal{E}_q \rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Exercice : le démontrer.

Démonstration : chaque degré de liberté quadratique indépendant  $q$  est tel qu'on peut écrire le hamiltonien du système sous la forme

$$\mathcal{H}(q, \underbrace{x_1 \dots x_n}_{\text{autres variables}}) = aq^2 + b,$$

où  $a$  et  $b$  ne doivent pas dépendre de  $q$ , et  $a$  ne doit pas dépendre des autres degrés de liberté quadratiques du système<sup>†</sup> et doit être positif. Ce peut être par exemple :

- une impulsion  $p_x$  pour l'énergie cinétique de translation  $\mathcal{E}_{c,\text{trans}} = \frac{1}{2m} p_x^2$ ,
- un moment cinétique  $L_x$  pour l'énergie cinétique de rotation  $\mathcal{E}_{c,\text{rot}} = \frac{1}{2I} L_x^2$ ,
- une position  $x$  pour un oscillateur harmonique  $\mathcal{E}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$ .

Ainsi la contribution de  $q$  à l'énergie moyenne totale s'écrit :

$$\langle aq^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int dx_1 \dots dx_n \int dq aq^2 e^{-\beta(aq^2+b)}$$

$$\text{avec } Z = \int \dots \int dx_1 \dots dx_n \int dq e^{-\beta(aq^2+b)}.$$

On réécrit l'intégrale sous la forme

$$\langle aq^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int dx_1 \dots dx_n \int dq \left( -\frac{k_B T}{2} q \right) \times \left( -2\beta a q e^{-\beta a q^2} \right) e^{-\beta b}$$

qui donne par IPP

$$\langle aq^2 \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int dx_1 \dots dx_n \int dq \frac{k_B T}{2} e^{-(\beta a q^2 + b)}$$

$$\text{d'où le résultat : } \langle aq^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T.$$

Ainsi, pour un système constitué de  $d_q$  degrés quadratiques **indépendants**, l'énergie moyenne s'écrit  $\mathcal{E}_{\text{tot}} = \frac{d_q}{2} k_B T + \varepsilon'$  (par extensivité).

<sup>†</sup>  $a$  peut toutefois varier de manière non triviale en fonction des autres variables microscopiques (position par exemple), et également de la température  $T$ .

#### 4.5 Systèmes de particules indépendantes

Abordons la situation délicate de systèmes de particules indépendantes.

a) Particules discernables : dans le cas où elles sont différentes, discernables et indépendantes, on peut décomposer l'énergie totale et la fonction de partition comme suit :

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \sum_{\text{particules } i} \varepsilon_i$$

$$Z_{\text{tot}} = \underbrace{\sum_{\text{états } 1} \sum_{\text{états } 2} \dots \sum_{\text{états } N}}_{\text{particules}} e^{-\beta \mathcal{E}_{\text{tot}}(\dots)} = \prod_{\text{particules } i} \left( \sum_{\substack{\text{états } \lambda_i \\ \text{individuels} \\ \text{de } i}} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_i}} \right) = \prod_{\text{particules } i} z_i,$$

où  $z_i$  est la fonction de partition individuelle de la particule  $i$  :

$$z_i = \sum_{\substack{\text{états } \lambda_i \\ \text{individuels} \\ \text{de } i}} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda_i}}.$$

où les sommes portent sur les états individuels des particules  $\ell_i$ .

b) Particules indiscernables : dans le cas où elles sont identiques, indiscernables et indépendantes, il faut décomposer la fonction de partition comme suit :

$$Z_{\text{tot}} = \frac{Z^N}{N!},$$

afin de prendre en compte tous les nombres d'arrangements qui correspondent au même micro-état global du système.

On donne aussi un résultat utile **l'approximation de Stirling** :

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + \mathcal{O}(1).$$

c) Particules non indépendantes : dans la vraie vie, les particules quantiques ont des contraintes sur les états qu'elles peuvent occuper.

Par exemple, deux fermions ne peuvent pas être dans le même état. On ne peut donc pas considérer qu'ils sont indépendants !

Dans ce cas on pleure un peu et on passe au chapitre suivant...

## 5 Système à l'équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules. Ensemble grand-canonique.

Après avoir relâché la contrainte  $\mathcal{E}$  fixée et mis le système au contact d'un thermostat on peut relâcher la contrainte  $N$  fixé en mettant le système au contact d'un réservoir de particules. C'est cette fois le potentiel chimique  $\mu$  qui va être fixé. L'ensemble des systèmes tels que  $T$ ,  $V$  et  $\mu$  sont fixés est appelé **ensemble grand-canonique** ou **ensemble**  $(T, V, \mu)$ .

### 5.1 Résultats majeurs

On ne va pas s'amuser à tout redémontrer car cela aurait très peu d'intérêt pour l'agregation (si vous n'êtes pas d'accord vous pouvez consulter le chapitre 5 du Diu de physique statistique). Vous pouvez savoir que dans ce cas l'entropie devient

$$S_{\text{res}} = S_0 - \frac{\mathcal{E}_{\text{tot}}}{T} - N_S \frac{\mu}{T}.$$

a) Probabilité grand-canonique :

**Distribution grand-canonique** : à l'équilibre grand-canonique, la probabilité que le système adpote un micro-état d'énergie  $\mathcal{E}_\ell$  et contenant  $N_\ell$  particules est

$$\mathbb{P}_\ell = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\mathcal{E}_\ell - \mu N_\ell)},$$

où  $\Xi$  est la **fonction de partition grand-canonique** telle que

$$\Xi = \sum_{\text{états } \ell} e^{-\beta(\mathcal{E}_\ell - \mu N_\ell)}.$$

b) Nombre de particules :

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \quad \text{Var } N = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} \propto N$$

c) Grand potentiel :

$$J = \langle \mathcal{E} \rangle - T S_{\text{GC}} + \mu_{\text{GC}} \langle N \rangle = -k_B T \ln \Xi.$$

d) Autres grandeurs macroscopiques :

**Identité thermodynamique** (représentation grand potentiel) :  $J(T, V, \mu, X)$

$$J = \langle \mathcal{E} \rangle - T S_{\text{GC}} - \mu \langle N \rangle = F - \mu n = -p_{\text{GC}} V$$

$$dJ = -S_{\text{GC}} dT - p_{\text{GC}} dV - N_{\text{GC}} d\mu$$

Entropie :	Pression :	Nombre de particules
$S_{\text{GC}} = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu}$	$p_{\text{GC}} = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T, \mu}$	$N_{\text{GC}} = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T, V}$

### 5.2 Systèmes de particules sans interactions

Les applications les plus importantes de la distribution grand-canonique concernent les systèmes de particules indiscernables et sans interactions. On peut alors voir le système comme une collection de particules occupant des **états individuels**  $\lambda$ . Un micro-état  $\ell$  est alors donné par le nombre de particules dans chaque état  $\lambda$  (on parle de **configuration** du système). On notera  $n_\lambda$  le **nombre d'occupation**, c'est-à-dire le nombre de particules dans un état  $\lambda$ , et  $\varepsilon_\lambda$  l'énergie de cet état.

**Attention !** Il ne faut pas confondre les micro-états  $\ell$  du système et les états individuels des particules  $\lambda$  ! Dans ce qui précède, on décrivait un micro-état sans préciser son « contenu microscopique », ce que l'on fait désormais en précisant la configuration associée (*i.e.* l'ensemble des  $n_\lambda$  individuels) :

$$\ell \iff \{n_\lambda^\ell\}.$$

En adoptant la notation  $\lambda$  pour les états *individuels* accessibles, on a :

$$N_\ell = \sum_{\substack{\text{états } \lambda \\ \text{individuels}}} n_\lambda^\ell \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_\ell = \sum_{\substack{\text{états } \lambda \\ \text{individuels}}} n_\lambda^\ell \varepsilon_\lambda.$$

La première égalité relève d'un simple comptage, tandis que la seconde tient à l'absence d'interactions entre les particules. La grande fonction de partition, toujours définie en considérant tous les micro-états du système

$$\Xi = \sum_{\substack{\text{états } \ell \\ \text{système}}} e^{-\beta(\mathcal{E}_\ell - \mu N_\ell)},$$

peut se réécrire en décrivant les micro-états via la configuration correspondante du système. En effet, on peut balayer l'ensemble des micro-états en sommant sur toutes les valeurs possibles du nombre d'occupation du premier état individuel ( $n_{\lambda_1}$ ), puis *de manière indépendante* sur le nombre d'occupation du second état individuel

$(n_{\lambda_2})$ , etc. Cela revient à écrire :

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{n_{\lambda_1}} \sum_{n_{\lambda_2}} \cdots \sum_{n_{\lambda_{\text{tot}}}} e^{-\beta \left( \sum_{\lambda} n_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \mu n_{\lambda} \right)} \\ &= \underbrace{\sum_{n_{\lambda_1}} \sum_{n_{\lambda_2}} \cdots \sum_{n_{\lambda_{\text{tot}}}}}_{\text{états individuels}} e^{-\beta n_{\lambda_1}} \times e^{-\beta n_{\lambda_2} (\varepsilon_{\lambda_2} - \mu)} \times \cdots \times e^{-\beta n_{\lambda_{\text{tot}}}} \\ &= \left( \sum_{n_{\lambda_1}} e^{-\beta n_{\lambda_1} (\varepsilon_{\lambda_1} - \mu)} \right) \times \left( \sum_{n_{\lambda_2}} e^{-\beta n_{\lambda_2} (\varepsilon_{\lambda_2} - \mu)} \right) \times \cdots \times \left( \sum_{n_{\lambda_{\text{tot}}}} e^{-\beta n_{\lambda_{\text{tot}}} (\varepsilon_{\lambda_{\text{tot}}} - \mu)} \right) \\ &= \prod_{\substack{\text{états } \lambda \\ \text{individuels}}} \underbrace{\left( \sum_{n_{\lambda}} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} \right)}_{\xi_{\lambda}}.\end{aligned}$$

On a introduit la « grande fonction de partition associée à un état individuel »,

$$\xi_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}.$$

L'intérêt de l'ensemble grand-canonique est ici très clair : le nombre de particules n'étant pas fixé, les sommations sur chaque état individuel sont indépendantes, ce qui permet la factorisation finale. À l'inverse, dans l'ensemble canonique, la contrainte  $N = \sum_{\lambda} n_{\lambda}$  brise l'indépendance des différents  $n_{\lambda}$  et on ne peut plus factoriser !

On retiendra :

On peut toujours factoriser la grande fonction de partition de **particules identiques et sans interaction** :

$$\Xi = \prod_{\substack{\text{états } \lambda \\ \text{individuels}}} \xi_{\lambda}, \quad J = -k_B T \sum_{\substack{\text{états } \lambda \\ \text{individuels}}} \ln \xi_{\lambda},$$

avec  $\xi_{\lambda}$  la grande fonction de partition et  $\langle n_{\lambda} \rangle$  le nombre d'occupation moyen associée à l'état  $\lambda$  :

$$\xi_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} e^{-\beta n_{\lambda} (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}, \quad \langle n_{\lambda} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \xi_{\lambda}}{\partial \mu}$$

### 5.3 Population des états individuels ■ Statistiques quantiques

Une question importante demeure : *quelles valeurs peut prendre le nombre d'occupation  $n_{\lambda}$  ?* La réponse, a priori quelconque, est fournie par la mécanique quantique et le **postulat de symétrisation**. Elle dépend du caractère fermionique ou bosonique des particules constituant le système.

a) **Fermions** : les fermions sont des particules de spin demi-entier. Il en existe deux grandes familles :

- les leptons (électron, tau, muon et neutrinos de spin 1/2), qui ne sont pas soumis à l'interaction forte ;
- les quarks, qui sont soumis aux quatre interactions de la nature.

En vertu du **principe d'exclusion de Pauli**, deux fermions ne peuvent pas occuper un même état quantique. Ainsi, chaque état est soit inoccupé, soit peuplé par une unique particule :

$$n_{\lambda}^{\text{FD}} = 0 \quad \text{ou} \quad n_{\lambda}^{\text{FD}} = 1,$$

de sorte que la grande fonction de partition individuelle vaut :

$$\xi_{\lambda}^{\text{FD}} = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_{\lambda} - \mu)}.$$

Le nombre moyen de fermions occupant l'état  $\lambda$  d'énergie  $\varepsilon_{\lambda}$  est alors donné par la **distribution de Fermi–Dirac** :

$$\langle n_{\lambda}^{\text{FD}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta (\varepsilon_{\lambda} - \mu)} + 1}.$$

Par ailleurs en conséquence du principe d'exclusion de Pauli, la matière dégénérée à très basse température a une pression supplémentaire, la **pression de dégénérescence** en

$$P_d \propto \frac{\hbar^2}{m} n^{5/3}, \quad (\text{Voir TD3})$$

qui maintient les particules 'éloignées'. Cela explique par exemple la stabilité d'étoiles très denses telles que les naines blanches.

La statistique de Fermi–Dirac permet de décrire correctement le comportement des électrons. Vous en mènerez ainsi logiquement une étude complète et détaillée dans le TD de physique du solide.



b) **Bosons** : les bosons sont des particules de spin entier. Les deux plus connus sont bien sûr le photon (spin 1) et le boson de Higgs (spin 0). Rien n'empêche deux bosons (ou plus) de se trouver dans le même état quantique de sorte qu'ils ont tendance à occuper principalement, voire macroscopiquement, l'état fondamental de plus basse énergie. Pour des bosons, le nombre de particules dans un état individuel n'est pas limité :

$$n_\lambda^{\text{BE}} \in \mathbb{N}.$$

La grande fonction de partition individuelle vaut :

$$\xi_\lambda^{\text{BE}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} \right)^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}.$$

La somme précédente converge si, et seulement si, sa raison  $e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$  est strictement inférieure à 1, c'est-à-dire si  $\varepsilon_\lambda > \mu$ . Le potentiel chimique étant imposé dans l'ensemble grand-canonique, cela montre qu'il ne peut pas y avoir d'équilibre d'un système de bosons au contact d'un réservoir de particules si le potentiel chimique est trop élevé. Pour que la condition soit vérifiée pour tout  $\lambda$ ,  $\mu$  doit être inférieur à toutes les énergies  $\varepsilon_\lambda$ , en particulier à la plus faible d'entre elles, celle du fondamental notée  $\varepsilon_0$  :  $\varepsilon_0 > \mu$ .

Le nombre moyen de bosons occupant l'état  $\lambda$  d'énergie  $\varepsilon_\lambda$  est alors donné par la **distribution de Bose–Einstein** :

$$\langle n_\lambda^{\text{BE}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1}.$$

La répartition des bosons parmi les états est relativement lisible sur la formule. Seul le cas du fondamental pose problème : sa population peut devenir macroscopique lorsque la température tend vers une température critique, dite **température de bose** généralement de l'ordre du microKelvin et dont l'expression est

$$T_B = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left( \frac{n}{\zeta(3/2)(2s + 1)} \right)^{2/3}.$$

C'est la **condensation de Bose–Einstein**. Ce phénomène est à retenir du fait que c'est une des principales manifestation de la mécanique quantique à l'échelle macroscopique. Le premier condensat d'atome a été obtenu en 1995 par E. Cornell et C. Wieman qui ont obtenu le prix Nobel en 2001.

Notons qu'on a parlé dans toute cette section de particules *sans interaction* et pas de particules *indépendantes*. En effet, les statistiques quantiques montrent que, même en l'absence d'interaction, des particules identiques ne sont pas indépendantes : par exemple pour des fermions, elles ne peuvent pas occuper le même état. Cependant, le résultat-clé qu'est la factorisation de  $\Xi$  tient uniquement à l'absence d'interactions et reste donc bien valable.

c) **Approximation de Maxwell–Boltzmann** : dans la limite classique où  $e^{\beta\mu} \ll e^{-\beta\varepsilon_\lambda}$ , on retrouve le célèbre **facteur de Boltzmann** :

Le nombre moyen de particules classiques occupant l'état  $\lambda$  d'énergie  $\varepsilon_\lambda$  est alors donné par la **distribution de Maxwell–Boltzmann** :

$$\langle n_\lambda^{\text{MB}} \rangle = e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}.$$

d) Bilan des courses :

Particules	Bosons	Fermions	Classiques
Domaine $n_\lambda$	$\llbracket 0, \infty \rrbracket$	$\llbracket 0, 1 \rrbracket$	limite $\varepsilon_0 - \mu \ll k_B T$
$\xi_\lambda$	$\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}}$	$1 + e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$	$\exp\left(e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}\right)$
Distribution	Bose–Einstein	Fermi–Dirac	Maxwell–Boltzmann
Nombre $\langle n_\lambda \rangle$ d'occupation	$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} - 1}$	$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)} + 1}$	$e^{-\beta(\varepsilon_\lambda - \mu)}$

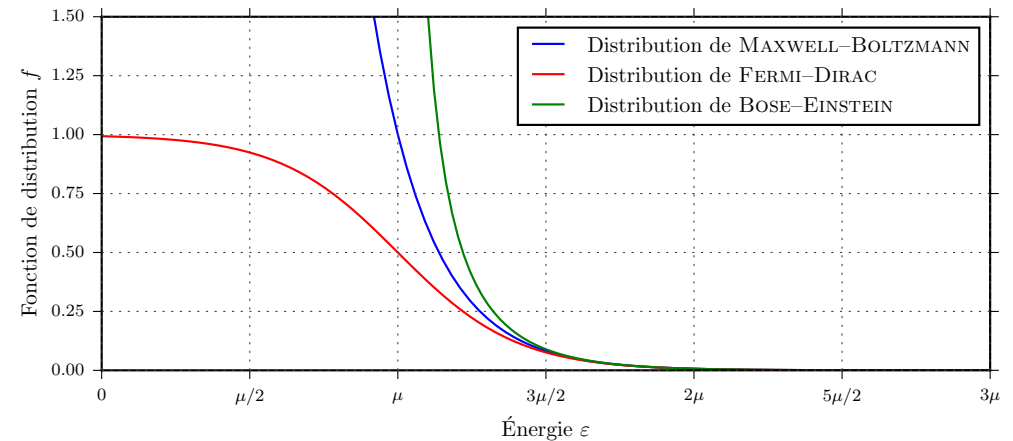


Figure 7 – Distributions de Maxwell–Boltzmann, Fermi–Dirac et Bose–Einstein.

## TD3

# Mécanique statistique classique et quantique.

## Applications.

### Exercice 10 – Quelques questions pour réviser le cours

1. Expliquer ce qu'est le **principe ergodique** et le **postulat fondamental**.
2. Les ensembles statistiques

Pour les ensembles statistiques microcanonique (I), canonique (II), grand canonique (III), effectuer un tableau comparatif contenant :

- a) les variables d'état fixées,
- b) la probabilité d'un **micro-état**,
- c) l'expression de la **fonction de partition**,
- d) le **potentiel thermodynamique** adapté et son lien avec la fonction de partition,
- e) la relation avec les grandeurs moyennes.

#### 3. Équivalences entre ensembles

a) Montrer que la fluctuation typique d'énergie dans l'ensemble canonique s'écrit  $(\Delta\mathcal{E})^2 = k_B T^2 C_V$  avec  $C_V$  la capacité thermique à volume constant. En déduire toutes les significations de la quantité  $\langle \mathcal{E} \rangle$ . Dans quelle mesure obtiendrait-t-on les mêmes prédictions physiques si l'on faisait l'étude de ce système dans l'ensemble microcanonique ?

b) À partir de la définition statistique de l'entropie  $S$ , vérifier la cohérence avec la thermodynamique classique de la définition de l'énergie libre  $F$ .

4. Énoncer le théorème d'équipartition de l'énergie, et le démontrer pour un gaz parfait simple. Quelles sont les hypothèses nécessaires à sa validité ?

### Corrigé 10 – Quelques questions pour réviser le cours

1. En physique statistique, on décrit des systèmes à l'équilibre macroscopique. Toutefois, cet équilibre n'empêche pas des fluctuations microscopiques (par exemple dues à l'agitation thermique) des grandeurs thermodynamiques, qui n'évoluent pas à l'échelle macroscopique. On adopte donc une description probabiliste de ces grandeurs en effectuant des moyennes sur ces fluctuations.

Mais quelle moyenne ? Expérimentalement, les moyennes accessibles sont les moyennes dans le temps des grandeurs macroscopiques. Mais du point de vue de la modélisation probabiliste du système, il est plus commode d'effectuer des moyennes d'ensemble, des statistiques, sur chaque particule microscopique à un instant donné.

**Principe ergodique** : la moyenne d'ensemble instantanée et la moyenne temporelle sont équivalentes.

Pour un système isolé, la dynamique à l'échelle microscopique engendre du chaos moléculaire, qui fait passer le système d'un micro-état  $\ell_1$  vers un micro-état  $\ell_2$ , tout deux associés au même macro-état  $(\mathcal{E}, V, N)$ . La probabilité de transition  $\ell_1 \rightarrow \ell_2$  n'a pas de raison particulière d'être différente de  $\ell_2 \rightarrow \ell_1$ . C'est pourquoi il est naturel de supposer que le système explore tous les micro-états accessibles avec la même fréquence.

**Postulat fondamental** : Pour un système isolé à l'équilibre, tous les états microscopiques accessibles sont équiprobables :

$$\mathbb{P}_\ell = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } \mathcal{E}_\ell = \mathcal{E}, V_\ell = V \text{ et } N_\ell = N, \\ 0 & \text{pour tous les autres états.} \end{cases}$$

où on a noté  $\mathbb{P}_\ell$  la probabilité d'être dans un micro-état  $\ell$  et  $\Omega(\mathcal{E}, V, N)$  le nombre de micro-états accessibles.

2.

Ensemble Grandeurs fixées	Microcanonique ( $S, V, N$ )	Canonique ( $T, V, N$ )	Grand canonique ( $T, V, \mu$ )
Situation	Système isolé	Contact thermostat	Contact th. et réservoir particules
Probabilité d'un micro-état $\ell$	$\frac{1}{\Omega}$	$\frac{e^{-\beta\mathcal{E}_\ell}}{\mathcal{Z}}$	$\frac{e^{-\beta\mathcal{E}_\ell + \beta\mu N_\ell}}{\Xi}$
Fonction de partition	$\Omega = \sum_{\text{états } \ell} 1$	$\mathcal{Z} = \sum_{\text{états } \ell} e^{-\beta\mathcal{E}_\ell}$	$\Xi = \sum_{\text{états } \ell} e^{-\beta\mathcal{E}_\ell + \beta\mu N_\ell}$
Potentiel thermo	Négentropie $-S = -k_B \ln \Omega$	Énergie libre $F = U - TS$ $= -k_B T \ln \mathcal{Z}$	Grand potentiel $J = U - TS - \mu N$ $= -k_B T \ln \Xi$
Relation		$\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}$	$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$

- (I) On utilise la description microcanonique pour traiter des systèmes isolés : l'énergie  $\mathcal{E}$ , le volume  $V$  et le nombre de particules  $N$  sont fixes. On retient

Ensemble microcanonique  $\Leftrightarrow$  Ensemble  $(\mathcal{E}, V, N)$ .

Le postulat microcanonique consiste à dire que tous les micro-états accessibles au système sont équiprobables : aucun n'est favorisé par rapport à un autre.

La fonction de partition est ici tout simplement le nombre de micro-états différents, noté  $\Omega$ . Le potentiel thermodynamique est ici l'opposé de l'entropie (système isolé). L'entropie microcanonique est alors donnée par  $S = k_B \ln(\Omega)$ .

- (II) On utilise la description canonique pour traiter les systèmes en contact avec un thermostat : la température  $T$ , le volume  $V$  et le nombre de particules  $N$  sont fixes. On retient

Ensemble canonique  $\Leftrightarrow$  Ensemble  $(T, V, N)$ .

La probabilité pour le système d'être dans un micro-état  $\ell$  d'énergie  $\mathcal{E}_\ell$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann :  $\mathbb{P}_\ell = e^{-\beta\mathcal{E}_\ell}/Z$ .  $Z$  est appelée fonction de partition et est obtenue par normalisation des probabilités i.e.

$$\sum_{\text{états } \ell} \mathbb{P}_\ell = \sum_{\text{états } \ell} \frac{e^{-\beta\mathcal{E}_\ell}}{Z} = 1 \Leftrightarrow Z = \sum_{\text{états } \ell} e^{-\beta\mathcal{E}_\ell}.$$

Cette formule peut être obtenue en partant du système isolé formé par le système et le thermostat dans lequel le postulat fondamental s'applique (voir cours).

Le potentiel thermodynamique dans ce cas est l'énergie libre donnée par  $F = -k_B T \ln Z$ .

La fonction de partition est obtenue par normalisation (les micro-états sont caractérisés par  $\ell$ ) :

$$Z = \sum_{\text{états } \ell} e^{-\beta\mathcal{E}_\ell}$$

L'énergie moyenne peut alors s'écrire :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell \mathbb{P}_\ell = \frac{1}{Z} \sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell e^{-\beta\mathcal{E}_\ell} = \frac{1}{Z} \left( -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

- (III) On utilise la description grand canonique pour traiter les systèmes en contact avec un thermostat et un réservoir de particules : la température  $T$ , le volume  $V$  et le potentiel chimique  $\mu$  sont fixes. On retient

Ensemble grand-canonique  $\Leftrightarrow$  Ensemble  $(T, V, \mu)$ .

Dans cet ensemble, la probabilité d'un micro-état  $\ell$  caractérisé par une énergie  $\mathcal{E}_\ell$  et un nombre de particules  $N_\ell$  s'écrit :

$$\frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_\ell - \mu N_\ell)}}{\Xi}.$$

Ici,  $\Xi$  est la fonction de partition, facteur de normalisation des probabilités, i.e.

$$\Xi = \sum_{\text{états } \ell} e^{-\beta(\mathcal{E}_\ell - \mu N_\ell)}$$

Le potentiel thermodynamique associé est le grand potentiel  $J = -k_B T \ln \Xi$ .

3.

- a) On sait par définition que  $(\Delta\mathcal{E})^2 = \langle \mathcal{E}^2 \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle^2$ . On calcule alors :

$$\langle \mathcal{E}^2 \rangle = \sum_{\text{états } \ell} \mathcal{E}_\ell^2 \mathbb{P}_\ell = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\text{d'où } (\Delta\mathcal{E})^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

$$= -\frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta}$$

$$(\Delta\mathcal{E})^2 = k_B T^2 C_V$$

On obtient ainsi une relation de type fluctuation-dissipation. Comme l'énergie est extensive et la capacité à volume constant l'est aussi, on a :

$$\frac{\Delta\mathcal{E}}{\langle \mathcal{E} \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Ainsi, à la limite thermodynamique, c'est-à-dire  $N \rightarrow +\infty$  avec  $N/V$  et  $E/V$  constant, qui est par définition vérifiée pour les systèmes thermodynamiques puisqu'on y a typiquement  $N \propto \mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , on va pouvoir considérer les fluctuations autour de cette valeur moyenne comme très largement négligeables!  $\mathcal{E}$  correspond alors tout à la fois à l'énergie moyenne, l'énergie la plus probable, ou encore l'énergie interne du système.

On peut considérer que les prédictions physiques seront les mêmes en canonique qu'en microcanonique à partir du moment où l'on est à la limite thermodynamique et où l'on a  $\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_\mu$  (ou une condition similaire sur les températures). C'est ce qu'on appelle souvent **l'équivalence entre ensemble**.

b) On peut écrire l'entropie statistique ( $\ell$  caractérise les micro-états) :

$$S = -k_B \sum_{\text{états } \ell} \mathbb{P}_\ell \ln \mathbb{P}_\ell = -k_B \sum_{\text{états } \ell} \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_\ell}}{Z} (-\beta \mathcal{E}_\ell - \ln Z) = \frac{\langle \mathcal{E} \rangle}{T} + k_B \ln Z.$$

Or on sait de la thermo que  $F = U - TS$ , on reconnaît donc  $S = \frac{\langle \mathcal{E} \rangle - F}{T}$ .

On retrouve ainsi par cohérence avec la thermodynamique classique la définition de physique statistique  $F = -k_B T \ln Z$ .

**4.** Le théorème d'équipartition de l'énergie énonce que tout terme quadratique indépendant du Hamiltonien d'un système a pour valeur moyenne  $k_B T/2$ .

Ceci nous dit par exemple que l'énergie cinétique de translation d'une particule se déplaçant dans l'espace à trois dimensions (contribution au Hamiltonien de  $p_x^2/2m + p_y^2/2m + p_z^2/2m$ ) vaut en moyenne  $3k_B T/2$ .

Pour des systèmes évoluant dans un potentiel harmonique avec des contributions quadratiques en position  $kx^2/2$ , il faudra ajouter à l'énergie cinétique moyenne  $k_B T/2$  par degré de liberté pour avoir l'énergie mécanique moyenne.

Pour que ce théorème soit valide il faut que le système puisse être décrit par la mécanique classique, c'est-à-dire en général avoir  $h\nu \ll k_B T$  de sorte que la quantification n'est pas perceptible à l'échelle du système. Pour les systèmes intrinsèquement quantiques, il faut utiliser les statistiques adéquates selon que les particules sont des fermions ou des bosons!

## Exercice 11 – Étude statistique du gaz parfait monoatomique

On considère un gaz parfait monoatomique classique en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ . Le gaz est contenu dans une enceinte cubique macroscopique de taille  $L$ . On note  $m$  la masse des particules. On souhaite alors déduire les grandeurs thermodynamiques macroscopiques du gaz parfait à partir de l'étude statistique des états microscopiques.

**⚠ Attention !** Le terme "classique" indique ici qu'on considère les énergies propres du système dans le cadre quantique mais que l'on se place dans le cas du gaz parfait non dégénéré en mettant de côté le caractère fermionique ou bosonique des particules.

**1.** Rappeler les deux types de conditions aux limites les plus utilisés pour la fonction d'onde d'une particule dans une enceinte macroscopique. Quelles sont leurs conséquences sur le vecteur d'onde ?

**2.** En déduire l'énergie d'une particule pour des conditions aux limites type onde stationnaire. À température ambiante, estimer l'ordre de grandeur des nombres quantiques associés.

**3.** On souhaite calculer la fonction de partition individuelle  $z$  d'une particule en fonction du volume et de la longueur d'onde thermique de de Broglie donnée par

$$\Lambda_{\text{th}} = h/\sqrt{2\pi m k_B T}.$$

a) **Première méthode** : Utiliser l'expression de l'énergie trouvée à la question précédente pour écrire  $z$  puis transformer la somme correspondante en intégrale pour parvenir au résultat en précisant au passage quelle approximation est faite pour cette transformation.

b) **Seconde méthode** : Définir et calculer la densité d'état en énergie  $\rho(\mathcal{E})$ . Réécrire  $z$  sous la forme d'une somme sur les énergies. Retrouver alors la même expression de  $z$  après calcul.

Indication : on donne  $\int_0^\infty \sqrt{X} e^{-X} dX = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ . Les initiés reconnaîtront la fonction gamma d'Euler calculée en 3/2.

**4.** Que vaut la fonction de partition  $Z$  pour  $N$  particules ? On discutera les approximations nécessaires.

**5.** On rappelle l'approximation de Stirling : pour  $N$  grand,  $\ln(N!) \simeq N \ln N - N$ . En déduire les grandeurs thermodynamiques suivantes : énergie libre (est-elle extensive ?), énergie interne, pression, entropie, potentiel chimique et capacité thermique.

**6.** Rappeler le théorème d'équipartition. Est-il valide ici ?

## Corrigé 11 – Étude statistique du gaz parfait monoatomique

**1.** Les deux types usuels de conditions aux limites sont :

- les **conditions aux limites strictes** (ou *stationnaires*) où la fonction d'onde s'annule sur les bords :

$$k_x = \frac{\pi}{L_x} n_x \quad \text{où } n_x \in \mathbb{N}^*,$$

( $n_x$  et  $-n_x$  correspondent, pour les ondes stationnaires, au même système physique de probabilité de présence identique).

- les **conditions aux limites périodiques** où la fonction d'onde est périodique :

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x \quad \text{où } n_x \in \mathbb{Z}^*,$$

( $n_x$  et  $-n_x$  représentent deux solutions différentes : l'une se propage vers la gauche, et l'autre vers la droite : les particules ne sont pas stoppées aux bords, mais renvoyées au bord opposé).

Celles-ci donnent les mêmes résultats pour un système de taille macroscopique, au moins pour les quantités dans le volume du système (pas systématiquement aux bords mais on n'y est quasiment jamais confronté). Le facteur 2 supplémentaire dans la quantification de  $k$  est exactement compensé par le fait que l'ensemble accessible à  $n_x$  est deux fois plus grand. Les deux raisonnements mènent donc au même nombre de modes.

**2.** Connaissant la relation entre l'énergie et le vecteur d'onde, on obtient

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec } \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}.$$

**ODG** Cette dernière valeur donne l'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre niveaux qui est de l'ordre de  $1 \times 10^{-40}$  J ; à comparer à  $k_B T$ , est de l'ordre de 25 meV  $\simeq 4 \times 10^{-21}$  J.

On en déduit un ordre de grandeur des nombres quantiques selon  $\sqrt{\mathcal{E}/\varepsilon_0} \simeq 10^9$ . Ce nombre est extrêmement grand ce qui permet de traiter l'énergie et les nombres quantiques comme des variables continues.

**Remarque sur les hypothèses du théorème d'équipartition** : pour supposer que le degré de liberté quadratique du théorème d'équipartition est continu, il faut donc que l'écart typique d'énergie lié à la quantification  $\Delta \mathcal{E}$  soit petit devant  $k_B T$ , soit que le degré de liberté soit **dégelé** :  $T > T_c = \Delta \mathcal{E}/k_B$ .

 Voici quelques cas usuels dans le cadre d'un gaz parfait polyatomique :

Degré de liberté	Niveaux d'énergie quantiques $\mathcal{E}$	$\Delta\mathcal{E}$	$T_c = \Delta\mathcal{E}/k_B$
Translation	$\frac{\vec{P}^2}{2m} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2 \quad (n \in \mathbb{N}^*)$	$\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$	$10^{-18}$ K
Rotation	$\frac{\vec{L}^2}{2I} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2I}j(j+1) \quad (j \in \mathbb{N}^*)$	$\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$	$10^1$ K
Vibration	$\frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_{\text{vib}}^2\vec{x}^2 = \hbar\omega_{\text{vib}}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (\nu \in \mathbb{N})$	$\hbar\omega_{\text{vib}}$	$10^3$ K

3.

a) Première méthode : on travaille dans l'ensemble canonique et les micro-états sont différenciés par leur énergie, c'est-à-dire par le triplet d'entiers  $(n_x, n_y, n_z)$ . On peut alors écrire

$$z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp\left(-\beta\varepsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right)$$

En factorisant l'exponentielle et en considérant les  $n_i$  indépendants, le passage à la limite continue pour les nombres quantiques (possible d'après la 2.) donne :

$$z = \left[ \int_0^{+\infty} \exp(-\beta\varepsilon_0 n_x^2) dn_x \right]^3 = \frac{1}{8} \left( \frac{\pi}{\beta\varepsilon_0} \right)^{3/2} = \left( \frac{L}{\Lambda_{\text{th}}} \right)^3,$$

où  $\Lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$  est la **longueur d'onde thermique de de Broglie**.

Remarque : sur les considérations précédentes on a de manière équivalente :

$$z \gg 1 \quad \iff \quad \beta\varepsilon_0 \ll 1 \quad \iff \quad L \gg \Lambda_{\text{th}} \quad \iff \quad T \gg T_c.$$

Point méthodologie : cette méthode est surtout utile quand l'expression des énergies est suffisamment simple pour calculer la somme directement ou quand le passage à l'intégrale est autorisé et donne des calculs simples (comme ici). Par exemple, pour calculer la fonction de partition dans le cadre du modèle du paramagnétisme de Brillouin, la somme est une simple série géométrique (cf. TD de physique du solide).

b) Seconde méthode : dans l'approximation de niveaux d'énergie continus, la **densité d'états**  $\rho(\mathcal{E})$  est un nombre d'états par unité d'énergie<sup>†</sup> tel que le nombre  $dN$  d'états d'énergie compris entre  $\mathcal{E}$  et  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$  vaut

$$g(\mathcal{E}) = dN = \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E}.$$

Pour la trouver, nous allons compter le nombre  $N(\mathcal{E})$  d'états dont l'énergie est inférieure à  $\mathcal{E}$ . Dans le cas d'une particule en propagation libre,

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec} \quad \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}.$$

On peut remarquer d'abord que l'expression de l'énergie en fonction des nombres quantiques est l'équation, dans l'espace  $(n_x, n_y, n_z)$ , d'une sphère de rayon  $\sqrt{\mathcal{E}/\varepsilon_0}$ . Le nombre d'états d'énergie inférieure à  $\mathcal{E}$  vaut donc le huitième (car ici les nombres quantiques sont positifs) du volume de cette sphère :

$$N(\mathcal{E}) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi \left( \frac{\mathcal{E}}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \quad \text{donc} \quad \rho(\mathcal{E}) = \frac{dN}{d\mathcal{E}} = \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{3/2}} \sqrt{\mathcal{E}}.$$

On a alors

$$z = \sum_{\mathcal{E}} g(\mathcal{E}) \exp(-\beta\mathcal{E}).$$

En passant à la limite continue pour les énergies (possible d'après la question 2.), on a :

$$z = \int_0^{+\infty} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = \int_0^{+\infty} \exp(-\beta\mathcal{E}) \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{3/2}} \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

On fait le changement de variable  $X = \beta\mathcal{E}$  et on obtient :

$$z = \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{3/2} \beta^{3/2}} \int_0^{+\infty} \exp(-X) \sqrt{X} dX = \left( \frac{\pi}{4\beta\varepsilon_0} \right)^{3/2} = \left( \frac{L}{\Lambda_{\text{th}}} \right)^3$$

Point méthodologie : cette technique est plus adaptée quand on peut visualiser facilement et compter les états comme en physique du solide.

<sup>†</sup> Cette grandeur correspond à la dégénérescence  $g(\varepsilon)$  dans le cas de niveaux discrets d'énergie.



**4.** Dans le cas d'un gaz de particules identiques et sans interactions mais discernables, on peut factoriser la fonction de partition comme

$$Z = \sum_{\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N} e^{-\beta(\mathcal{E}(\ell_1) + \mathcal{E}(\ell_2) + \dots + \mathcal{E}(\ell_N))} = \sum_{\ell_1} e^{-\beta\mathcal{E}(\ell_1)} \sum_{\ell_2} e^{-\beta\mathcal{E}(\ell_2)} \dots \sum_{\ell_N} e^{-\beta\mathcal{E}(\ell_N)},$$

avec  $\ell_i$  un état donné de la particule d'indice  $i$ .

On remarque alors que chaque somme prend la même valeur  $z$ , et donc  $Z = z^N$ .

Dans le cas où les particules sont indiscernables — et c'est le cas d'un gaz parfait classique — se pose le problème des contraintes d'occupation de plusieurs particules dans un même état (effets quantiques), et dans ce cas, les différents états individuels  $\ell_i$  ne sont plus mutuellement indépendants. On ne peut donc plus factoriser aussi simplement la fonction de partition.

Dans l'approximation de Maxwell–Boltzmann où on suppose que le gaz est faiblement dégénéré, la probabilité d'avoir deux particules dans le même état est négligeable, et on peut donc raisonnablement supposer que les différents états individuels sont mutuellement indépendants. La fonction de partition s'obtient alors par le même calcul mais il faut tenir du compte du fait que les particules peuvent toutes être permutées sans que le micro-état s'en voit modifié. Il existe exactement  $N!$  permutations des  $N$  particules. Ainsi on a :

Approximation de Maxwell–Boltzmann :  $Z = \frac{z^N}{N!}$ .

**Remarque sur les hypothèses du théorème d'équipartition 2 :** l'approximation de Maxwell–Boltzmann / la condition de faible dégénérescence dans le théorème d'équipartition de l'énergie est valable à condition que le nombre d'états accessibles à  $k_B T$  près autour de l'énergie  $\mathcal{E}$  est grand devant le nombre de particules  $N$ . C'est à dire en utilisant l'expression précédente de  $\rho$  :

$$\rho(\varepsilon)k_B T \gg N \iff \frac{\pi}{4\beta\varepsilon_0} \sqrt{\frac{\mathcal{E}}{\varepsilon_0}} \gg N \iff \frac{1}{N} \left(\frac{L}{\Lambda_{\text{th}}}\right)^3 \gg \sqrt{\varepsilon_0/\mathcal{E}} > 1$$

Et donc on trouve :

Approximation de Maxwell–Boltzmann :  $n\Lambda_{\text{th}}^3 \ll 1$ .

C'est très souvent le cas à température ambiante pour un système macroscopique peu condensé et ne tient plus à basse température, et c'est pour cela qu'on utilise les distributions de Fermi-Dirac ou Bose-Einstein.

**5.** On a par définition  $F = -k_B T \ln Z$  et étant rappelé que  $z = V/\Lambda_{\text{th}}^3$  :

$$\ln Z = N \ln z - \ln(N!) \simeq N \ln \left(\frac{V}{N\Lambda_{\text{th}}^3}\right) - N + \mathcal{O}(N),$$

où on a utilisé la formule de Stirling pour  $N \gg 1$ .

On trouve donc :

$$F = -Nk_B T [1 - \ln(n\Lambda_{\text{th}}^3)]$$

On remarque plus facilement que l'énergie libre est extensive car tous les termes contenus dans le log sont intensifs ( $n = N/V$ ).

L'énergie interne se calcule en remarquant que seul un terme de  $\ln Z$  dépend de la température via  $\ln \Lambda_{\text{th}} = \frac{1}{2} \ln \beta + \text{cte}$  :

$$U = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2} N k_B T$$

On retrouve la formule classique reliant énergie interne et température pour un gaz parfait monoatomique. On obtient ensuite la pression à partir de l'énergie libre :

$$P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N, T} = \frac{Nk_B T}{V}$$

et on retrouve la relation des gaz parfaits. On peut d'ailleurs remarquer que la seule propriété  $z(V, T) = f(T)V$  suffit à garantir le caractère parfait du gaz. L'entropie s'obtient selon :

$$S = \frac{U - F}{T} = Nk_B \left[ \frac{5}{2} - \ln(n\Lambda_{\text{th}}^3) \right]$$

Le potentiel chimique :

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V, T} = k_B T \ln(n\Lambda_{\text{th}}^3)$$

On retrouve la forme habituelle du potentiel chimique en

$$\mu(T, P) = \mu^{\circ, \infty}(T, P) + k_B T \ln(\text{concentration}).$$

La capacité thermique :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B.$$

**6.** On retrouve bien le résultat classique du théorème d'équipartition :

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = U = \text{degrés de liberté} \times \frac{k_B T}{2}.$$

**Exercice 12 – Condensation de Bose–Einstein (cf. compo 1993)**

**1.** Justifier que l'hélium 4 est un boson. Décrire brièvement quelques expériences spectaculaires illustrant les propriétés superfluides de l'hélium 4.

On se propose d'étudier la condensation de Bose–Einstein, que F. London a proposé comme interprétation de la transition fluide normal/superfluide de l'hélium 4. L'hélium 4 est considéré comme un fluide quantique contenu dans une boîte de volume  $V$  et constitué de particules de spin nul et sans interaction entre elles. On considèrera des conditions aux limites périodiques.

On rappelle que le nombre moyen de particules dans un état d'énergie  $\varepsilon$  à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  s'écrit pour des bosons :

$$\langle N^{\text{BE}} \rangle (\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}.$$

**2.** Quel est le lien entre l'énergie  $\varepsilon$  et le vecteur d'onde  $k$  dans un mode donné ? Justifier que le potentiel chimique  $\mu$  est négatif.

**3.** Montrer que la densité d'état s'écrit en termes d'énergie :

$$\rho(\varepsilon) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \frac{\sqrt{\varepsilon}}{4\pi^2}$$

**4.** Écrire alors en utilisant  $\rho(\varepsilon)$  et  $\langle N \rangle (\varepsilon)$  l'intégrale permettant de calculer  $N$  en fonction du potentiel chimique  $\mu$ .

On admettra que le potentiel chimique est une fonction décroissante de la température et on donne :

$$I = \int_0^\infty \frac{\sqrt{u} du}{e^u - 1} \simeq 2,31.$$

**5.** En déduire que pour une densité  $n = N/V$  donnée, l'expression de  $N$  trouvée n'est valable que pour  $T > T_B$  où  $T_B$  est une température critique pour laquelle le potentiel chimique devient nul. Donner l'expression de  $T_B$  en fonction des paramètres du problème.

**6.** Que se passe-t-il pour  $T < T_B$  ? Quelle approximation faite dans l'expression de  $\rho(\varepsilon)$  n'est plus valable ? Expliquer le phénomène de condensation de Bose–Einstein.

**7.** F. London a proposé le modèle suivant : pour  $T < T_B$ , l'hélium liquide est composé d'une phase "superfluide" correspondant aux atomes dans la fraction condensée, et d'une composante "normale" comportant les atomes restants.

a) La composante superfluide ne transporte pas d'entropie, quel est le lien avec le modèle de la condensation de Bose ?

b) Calculer dans le cadre du modèle précédent la température critique de la condensation de Bose pour l'hélium 4 liquide de masse molaire  $M = 4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de masse volumique  $d = 146 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

c) Cette température critique ne correspond pas exactement à la température mesurée expérimentalement ( $T_{B, \text{exp}} = 2,17 \text{ K}$ ) de la transition fluide normal/superfluide de l'hélium 4 et les exposants critiques obtenus pour une condensation de Bose ne sont plus conformes à l'expérience. Que peut-on invoquer pour expliquer ces désaccords ?

## Corrigé 12 – Condensation de Bose–Einstein

1. L'hélium 4 comporte 2 protons, 2 électrons et 2 neutrons, soit un nombre pair de spins 1/2 ce qui lui confère un spin entier donc. C'est donc bien un boson.

Parmi les effets spectaculaires, on peut citer le film de Rollin et l'effet fontaine :

- Vu l'absence de viscosité, l'hélium superfluide peut remonter le long de toute surface par capillarité, formant un film de Rollin et peut s'échapper de tout récipient non fermé (cf. Figure 8).
- L'effet fontaine est le jaillissement spectaculaire d'un liquide superfluide lorsqu'il est soumis à une faible augmentation de température (cf. Figure 9).

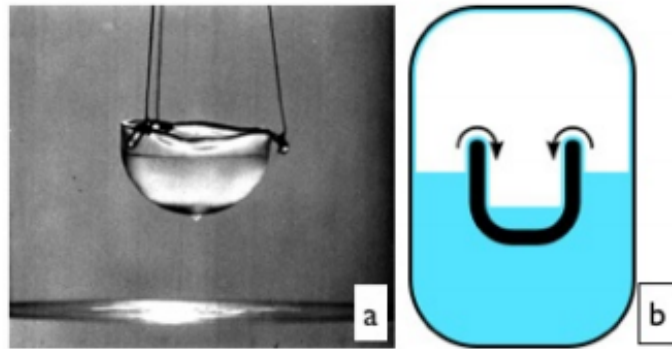


Figure 8 – a) Expérience du film de Rollin, on peut voir une goutte à la base de la coupe, le superfluide s'en échappe lentement. b) L'hélium est capable de remonter le long des parois de la coupe pour la remplir jusqu'à avoir un niveau égal au niveau extérieur. Le film de Rollin recouvre les parois de la coupe et de la boîte fermée.

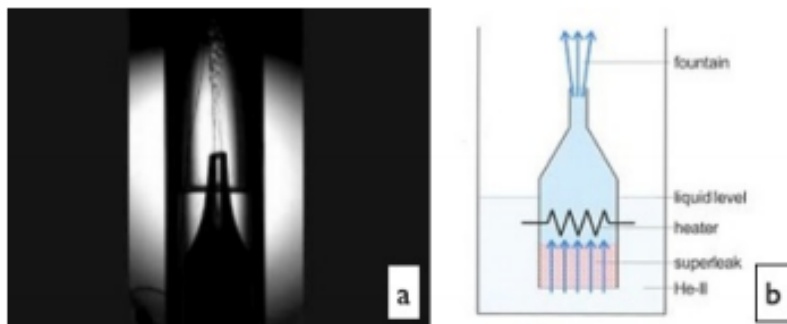


Figure 9 – a) Photographie d'une expérience sur l'effet fontaine. On peut voir l'hélium qui jaillit de la bouteille. b) Schéma de l'expérience.

2. L'énergie d'un niveau s'écrit :  $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . L'expression de  $\varepsilon$  montre que les niveaux d'énergie seront tous positifs, le fondamental étant d'énergie nulle. Le potentiel chimique doit alors être négatif pour que le nombre moyen de particules dans chaque niveau, en particulier le fondamental, soit positif et fini.

3. Il s'agit de choisir la méthode qui vous convient le mieux. L'énergie  $\varepsilon(\vec{k})$  ayant une expression simple ici on peut faire le calcul directement. On sait que le nombre d'onde est donné par  $k = \sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2}$  de sorte que

$$dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{d\varepsilon}{2\sqrt{\varepsilon}},$$

et on sait que chaque mode  $\vec{k}$  occupe un volume  $(2\pi/L)^3$  de l'espace réciproque (des nombres d'onde  $\vec{k}$ ) à cause des conditions aux limites périodiques et donc  $\rho(\vec{k}) = (L/2\pi)^3 \times (2s+1)$ , compte tenu des modes de spin qui peut prendre  $2s+1$  valeurs entre  $-s$  et  $s$ . Ainsi, on obtient

$$\rho(\varepsilon) d\varepsilon = \rho(\vec{k}) d^3\vec{k} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} (2s+1) 4\pi k^2 dk = \frac{V}{(2\pi)^3} (2s+1) 4\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{2}.$$

soit

$$\rho(\varepsilon) = \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V \sqrt{\varepsilon}.$$

4. Rappelons l'intérêt de la question : le nombre total de particules dans la boîte n'est pas fixé, c'est le potentiel chimique qui l'est dans l'ensemble grand canonique. On a alors :

$$\langle N \rangle = \int_0^{+\infty} \langle N^{\text{BE}} \rangle(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

5. On fait le changement de variable  $u = \varepsilon/k_B T$  :

$$N = \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{u} du}{\exp\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right) \exp(u) - 1}$$

$$\text{et } \frac{N}{V} = n \leq \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} I \quad \text{car } \mu < 0.$$

Ainsi, à  $n$  fixé, on voit dans l'expression précédente que quand  $T \rightarrow 0$ , la partie droite de l'inégalité tend à s'annuler ce qui rendra impossible la résolution de l'inégalité. La température critique est donnée alors par le cas d'égalité, on a :

$$k_B T_B = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{I}\right)^{2/3}$$

6. Dans l'expression de  $\rho(\varepsilon)$ , on a  $\rho(0) = 0$ , ce qui est faux, bien sûr (il y a toujours des particules dans le niveau fondamental) mais n'est pas gênant pour calculer le comportement moyen du système tant que le fondamental n'est pas peuplé de manière significative.

Cependant ici, pour  $T < T_B$ , le niveau fondamental va se peupler de manière macroscopique : de manière très inhabituelle, les particules vont toutes "condenser" dans l'état de plus basse énergie, dans un état quantique pur et non un mélange statistique d'états purs comme on a usuellement. La fonction d'onde décrivant l'ensemble des atomes devient un mode collectif. C'est un phénomène « original », radicalement différent de ceux étudiés jusqu'à présent puisque intrinsèquement quantique. On peut ainsi expliquer pourquoi un fluide bosonique à basse température va manifester des effets quantiques directement à l'échelle macroscopique, comme ceux que l'on a décrit en préambule. Ainsi, l'approximation sur l'expression de  $\rho(\varepsilon)$  ne tient plus pour l'état fondamental, et on rajoute "à la main" le terme correspondant à son peuplement. En revanche, pour tous les autres états, le peuplement n'est pas significativement modifié par cette condensation, ils vont juste se vider progressivement au cours de l'abaissement de température. On peut écrire :

$$N = N_0 + \int_0^{+\infty} \rho(\varepsilon) \langle N^{BE} \rangle(\varepsilon) d\varepsilon$$

Comme l'intégrale de cette expression est la même que celle calculée à l'expression précédente on peut en déduire notamment :

$$N_0 = N \left( 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right)$$

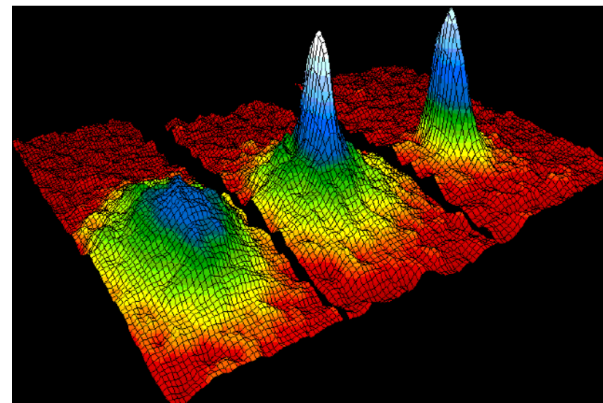
Cette expression est valable bien sûr pour  $T \leq T_B$  ; au-delà le niveau fondamental n'est pas occupé de manière significative. Le rapport  $N_0/N$  est appelée fraction condensée, la mesurer permet d'en déduire la température du gaz de bosons qui peut donc être utilisé comme thermomètre.

7.

a) La fraction condensée se trouve dans un état pur bien déterminé, il y a un unique état accessible, de sorte que si on se réfère à l'expression microcanonique de l'entropie, elle est nulle. On a donc une correspondance forte entre la fraction condensée et la phase superfluide.

b) On utilise le fait que  $n = dN_A/M$  et  $m = M/N_A$ . On trouve alors :  $T_B = 3,16$  K.

c) Dans ce modèle, on a négligé les interactions entre particules, or, dans un liquide, ces interactions sont importantes. Cela explique probablement l'écart entre l'expérience et le modèle.



**Figure 10** – Observation du condensat de Bose–Einstein par mesure en temps de vol, avec des températures de plus en plus froides. On voit que dans la dernière image, le nuage d'atomes est très dense, avec une distribution qui ressemble de plus en plus au peuplement d'un état unique. L'obtention d'un tel condensat a été réalisée pour la première fois en 1995 avec un gaz d'atomes ultrafroids de rubidium à Boulder au Colorado. Cette découverte a valu un prix Nobel en 2001 aux physiciens Cornell, Ketterle et Wieman.

### Exercice 13 – Aspect statistique du rayonnement du corps noir (cf compo 1996 et 2011)

On considère le rayonnement électromagnétique à l'intérieur d'une enceinte cubique de volume  $V = L^3$ . Cette enceinte est assimilée à un corps noir idéal de température  $T$ .

1. Dans l'hypothèse de conditions aux limites périodiques, quelles sont les contraintes sur le vecteur d'onde? En déduire la densité  $\rho(\nu)$  de modes dans la cavité en fonction de la fréquence  $\nu$ .

2. En mécanique statistique classique, quelles sont les conditions d'application du théorème d'équipartition de l'énergie aux modes du champ électromagnétique? En supposant que l'on puisse appliquer ici ce théorème, montrer que la densité volumique classique d'énergie électromagnétique par unité de fréquence s'écrit :

$$u_{\text{cl}}(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

Commenter.

3. On rappelle que pour les systèmes bosoniques, le nombre moyen de particules dans un état d'énergie  $\varepsilon$  à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  est donné par :

$$\langle N^{\text{BE}} \rangle(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}.$$

a) Justifier que le photon est un boson. Citer d'autres exemples de bosons.  
b) Expliquer brièvement le sens physique du potentiel chimique. Quelle est sa valeur dans le cas des photons? Calculer alors la densité d'énergie  $u_q(\nu, T)$  dans le cadre quantique.

4. Pour quelle longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  observe-t-on un maximum de  $u_q(\lambda, T)$ ? Comment s'appelle cette relation? Faire l'application numérique dans le cas du corps humain et du Soleil.

5. Retrouver la loi de Stefan–Boltzmann qui lie la puissance surfacique  $M$  émise par le corps noir et la température  $T$ .

Indication : On pourra utiliser que l'exitance  $M$  est liée à la densité de champ magnétique par la relation  $M = \frac{c}{4} u$ . On donne également :

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}.$$

6. Par un calcul analogue à celui interprétant la pression d'un gaz parfait par les collisions sur les parois, on peut montrer que dans le cas du gaz de photon,  $p = U/3V$  [le refaire chez soi pour s'entraîner, cf compo 2001]. Comparer cette valeur au cas du gaz parfait et justifier sans calcul la différence de facteur numérique entre  $U/V$  et  $p$ .

### Corrigé 13 – Aspect statistique du rayonnement du corps noir (cf compo 1996 et 2011)

1. Selon une direction  $i$ , les conditions aux limites périodiques imposent une quantification du vecteur d'onde selon  $k_i = n_i 2\pi/L$  avec  $n_i$  entier non nul positif ou négatif (ondes progressives se déplaçant dans un sens ou dans le sens opposé). Le volume occupé par un mode dans l'espace  $(k_x, k_y, k_z)$  vaut alors  $(2\pi/L)^3$  et pour estimer, à la limite continue, le nombre  $dN$  de vecteurs d'onde de norme  $k$  à  $dk$  près il faut évaluer le volume contenant des modes de  $k$  convenable et le diviser par le volume d'un mode. Le volume global est celui de la calotte sphérique de rayon  $k$  et d'épaisseur  $dk$  de sorte qu'il vient (on utilise aussi  $2\pi\nu = kc$ )

$$dN = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \frac{4\pi\nu^2 d\nu}{(c/L)^3}$$

En prenant enfin en compte le fait qu'à chaque mode de nombre d'onde  $k$  correspondent deux polarisations du photon on multiplie le résultat par deux pour obtenir :

$$\rho(\nu) = \frac{dN}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3}$$

2. Le théorème d'équipartition peut s'appliquer si l'écart énergétique entre niveaux d'énergie est petit devant l'énergie thermique de sorte qu'on néglige les effets quantiques. Sachant que la densité d'énergie électromagnétique comporte deux termes quadratiques ( $\varepsilon_0 E^2/2$  et  $B^2/2\mu_0$ ), on trouve (si on suppose applicable le théorème d'équipartition) la densité spectrale d'énergie électromagnétique dans l'enceinte :

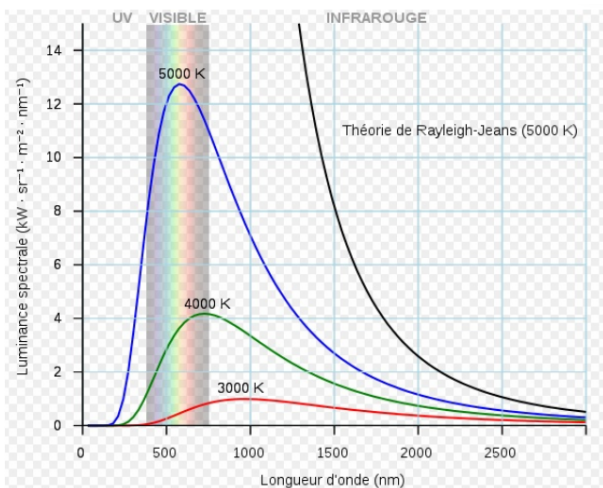
$$u_{\text{cl}}(\nu, T) = \frac{1}{V} \cdot \rho(\nu) \cdot 2 \cdot \frac{k_B T}{2} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

Remarquer que la densité spectrale d'énergie tend vers l'infini à haute fréquence. Cela voudrait dire que l'énergie, qui vaut l'intégrale de  $u$  sur l'ensemble des fréquences de 0 à l'infini, diverge ce qui n'est bien entendu pas acceptable. C'est ce qui était appelé "catastrophe ultraviolette" à la fin du 19<sup>e</sup> siècle et ce qui a amené Planck à introduire l'idée de quanta de lumière. Le calcul précédent n'est pas valable à haute fréquence car l'hypothèse  $h\nu \ll k_B T$  ne peut pas être valable pour des fréquences trop grandes. (cf Figure 11, courbe de Rayleigh-Jeans).

3.

a) Le photon est une particule de spin 1, a fortiori de spin entier. Parmi les bosons, on peut citer le fameux boson de Higgs, ou encore tout atome possédant un nombre pair de neutrons puisqu'on additionne les spins demi-entiers pour obtenir un spin entier :  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$ ,  ${}^{87}\text{Rb}$ ... (éléments très utilisés pour l'observation de condensats de Bose-Einstein)





**Figure 11** – Spectre d’émission du corps noir pour différentes températures en fonction de la longueur d’onde. La courbe noire correspond au calcul classique (question 2).

b) On interprète parfois le potentiel chimique comme l’augmentation d’énergie d’un système lorsqu’on y ajoute une particule mais cette interprétation rapide peut devenir très bancale. Il faut bien voir qu’à l’équilibre entre un petit système  $\mathcal{S}$  et un “réservoir de particules”  $R$ , le potentiel chimique de  $\mathcal{S}$  est fixé par celui de  $R$ . Dans le cas où on considère des particules matérielles, leur nombre total est conservé et les grandeurs thermodynamiques du réservoir dépendent du nombre de particules dans  $S$  ou dans  $R$  (via  $dN_S = -dN_R$ ). On peut alors définir le potentiel chimique du réservoir par  $\mu_R/T = -\partial S_R/\partial N_R$ .

Toutefois, dans notre cas particulier où le petit système est le gaz de photon et le réservoir est le matériau de l’enceinte (qui sert aussi de thermostat), il n’est pas possible de définir de potentiel chimique pour la paroi de l’enceinte car celle-ci absorbe et émet les photons indépendamment de leurs nombres dans l’enceinte. Ainsi  $\mu_R = 0$  et par conséquent, à l’équilibre,  $\mu_S = 0$  aussi. On peut résumer ce raisonnement en “le potentiel chimique du gaz de photon est nul car leur nombre n’est pas conservé” (ce qui est dit trop rapidement dans les bouquins) ou “le nombre de particules n’est pas fixé, donc on n’introduit pas de multiplicateur de Lagrange  $\mu$  associé à cette conservation” (mieux mais il faut alors être à l’aise avec l’introduction des multiplicateurs de Lagrange, cf DGLR).

En écrivant alors la densité d’énergie à partir du nombre moyen d’occupation de

l’état d’énergie  $h\nu$ , on trouve :

$$u_q(\nu, T) = \frac{1}{V} \cdot \rho(\nu) \cdot h\nu \cdot \langle N^{\text{BE}} \rangle (\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

et on remarque au passage que  $u_q$  est équivalente à  $u_{\text{classique}}$  pour  $h\nu \ll k_B T$ .

4. Par définition,  $u(\lambda, T) d\lambda = -u(\nu, T) d\nu$ . D’où, comme  $c = \lambda\nu$  et  $d\nu = -c d\lambda/\lambda^2$  :

$$u_q(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}$$

Cette fonction est représentée figure 11 pour plusieurs températures. En posant  $x = hc/\lambda k_B T$ , on montre après quelques réarrangements que  $u_q$  est maximum quand  $x$  vérifie l’équation :

$$e^{-x} - 1 + \frac{x}{5} = 0.$$

Cette équation n’a qu’une racine non nulle  $x \simeq 4,965$  (savoir estimer rapidement graphiquement que  $x \simeq 5$ ), c’est la loi du déplacement de Wien<sup>†</sup>.

**ODG** Ce qui donne pour le corps humain  $\lambda_{\text{max}} \simeq 10\mu\text{m}$  qui se trouve dans l’infrarouge. Dans le cas du Soleil (environ 5800 K), le maximum de la densité d’énergie se situe vers 500 nm, en plein dans le visible (pas tout à fait un hasard bien sûr...).

5. En utilisant le lien entre  $M$  et  $u$  on retrouve la formule du TD5 sur les phénomènes de transport :

$$M_\lambda(T, \lambda) = \frac{c}{4} u_\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}.$$

En écrivant plutôt en fréquence, et avec le changement de variable  $x = h\nu/k_B T$  et on se sert de la formule fournie par l’énoncé pour obtenir :

$$\begin{aligned} M(T) &= \int_{\nu=0}^{\infty} M_\nu d\nu = \int_{\nu=0}^{\infty} \frac{2\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu \\ &= \frac{2\pi k_B^4}{c^3 h^3} T^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3} T^4 \end{aligned}$$

Voici ce qu’on appelle la loi de Stefan-Boltzmann. Le facteur de proportionnalité devant  $T^4$  est appelé constante de Stefan, notée

$$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}.$$

<sup>†</sup> On peut aussi faire le calcul directement à partir de la loi en pulsation. L’équation à résoudre dans la variable  $x = \hbar\omega/k_B T$  est  $e^x - 1 - xe^x/3 = 0$  dont une solution est estimée numériquement à 2,821 de sorte que la pulsation correspondant au maximum d’émission est  $\omega_m = 2,821 k_B T/\hbar$ .



6. Dans le cas du gaz de photon, on trouve une énergie interne volumique en fonction de la pression :  $u_{\text{photon}} = 3P$ , alors que dans le cas du gaz parfait on trouvait  $u_{\text{GP}} = 3Nk_B T/2V = 3P/2$ .

Pourtant, si on fait un calcul de pression cinétique, on trouve dans les deux cas une expression de la pression faisant intervenir le produit (impulsion échangée par collision)  $\times$  (vitesse) avec le même préfacteur. Le facteur 2 provient finalement de la différence des expressions donnant l'énergie d'une particule en fonction de l'impulsion et la vitesse :  $\mathcal{E}_{\text{photon}} = pc$  et  $\mathcal{E}_{\text{GP}} = pv/2$ . Hormis ce facteur 1/2, le calcul de la pression cinétique sur les parois se fait de la même manière.

### Exercice 14 – Propriétés de la distribution de Fermi–Dirac

1. Gaz de fermions à température nulle

a) Dans l'hypothèse de conditions aux limites périodiques, quelles sont les contraintes sur le vecteur d'onde? En déduire la densité d'état en énergie  $\rho(\varepsilon)$ .

b) Comment exprimer le nombre de fermions en fonction de  $\rho(\varepsilon)$ , et de la fonction de distribution de Fermi–Dirac notée  $\langle N^{\text{FD}} \rangle(\varepsilon)$ ?

c) Dans le cas du gaz à température nulle, simplifier cette expression. En déduire alors l'expression du potentiel chimique à  $T = 0$ .

Le potentiel chimique à  $T = 0$  correspond à l'énergie de Fermi du gaz, énergie de l'état le plus élevé atteignable par les particules du gaz à température nulle.

**⚠ Attention !** Il n'y a qu'à température nulle que l'on a automatiquement  $\mu = \mathcal{E}_F$ .

d) Définir alors le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  et la température de Fermi  $T_F$ . Les exprimer en fonction de  $n$ . Quelle est leur signification physique?

e) Exprimer l'énergie totale  $\mathcal{E}_0$  du gaz à température nulle en fonction de  $\mathcal{E}_F$ .

f) Pourquoi la pression du gaz de fermions n'est pas nulle à  $T = 0$ ? On admettra que cette pression peut s'écrire  $P_0 = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{E}_0}{V}$

2. Température de Fermi

a) On considère le gaz d'électrons libres d'un métal usuel. Calculer la température de Fermi typique du gaz d'électrons libres d'un métal. Commenter. Évaluer la vitesse de ces électrons.

b) On considère un gaz d'atomes froids. On prendra par exemple un gaz de Lithium 6, avec une densité typique  $n \simeq 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , préparés de sorte à avoir deux valeurs de spins possibles. À quelle température doit-il être refroidi pour avoir un ratio  $T/T_F \simeq 0,1$ ? Est-ce réalisable? Quel intérêt cela peut-il y avoir?

### Corrigé 14 – Propriétés de la distribution de Fermi–Dirac

1.

a) Selon une direction  $i$ , des conditions aux limites périodiques imposent une quantification du vecteur d'onde selon  $k_i = n_i 2\pi/L$  avec  $n_i$  entier non nul positif ou négatif. Le volume d'un mode dans l'espace  $(k_x, k_y, k_z)$  vaut alors  $(2\pi/L)^3$ . Dans ce cas, à la limite continue, le nombre de modes  $dN$  de vecteur d'onde de norme  $k$  à  $dk$  près vaut (en prenant tout de suite en compte la polarisation via le spin  $s$ ) :

$$dN = (2s + 1) \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \rho(k) dk = \rho(\varepsilon) d\varepsilon .$$

On a aussi les équations suivantes liant vecteur d'onde et énergie :

$$k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \quad \text{d'où} \quad dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon .$$

En remplaçant dans l'équation précédente, on aboutit à :

$$dN = (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon .$$

On retrouve un résultat très similaire à ceux des TD précédents. On peut retenir que pour les gaz de particules indépendantes en trois dimensions, la densité d'état en énergie est proportionnelle à la racine de l'énergie.

b) On a simplement :

$$N = \int_0^{+\infty} \langle N^{\text{FD}} \rangle(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{avec} \quad \langle N^{\text{FD}} \rangle(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu N)}} .$$

c) À température nulle, c'est-à-dire pour  $\beta = +\infty$ , le nombre moyen de fermion  $\langle N^{\text{FD}} \rangle(\varepsilon)$  est très simple puisqu'il vaut 1 pour  $E < \mu$  et 0 sinon. On obtient donc :

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\mu (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \\ &= (2s + 1) \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \mu^{3/2} \end{aligned}$$

$$\text{et} \quad \mu(T = 0) = \mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2 n}{2s + 1} \right)^{2/3} ,$$

avec  $n = N/V$  la densité volumique (spatiale) de particules.

d) Le vecteur d'onde de Fermi est la norme du vecteur d'onde des particules étant à l'énergie de Fermi :

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \Rightarrow k_F = \left( \frac{6\pi^2 n}{2s + 1} \right)^{1/3} .$$

La température de Fermi est la température correspondant à cette énergie :

$$T_F = \mathcal{E}_F / k_B.$$

e) Pour obtenir l'énergie totale du nuage de particules, il faut calculer :

$$\mathcal{E}_0 = \int_0^{+\infty} \varepsilon \langle N^{\text{FD}} \rangle (\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} \varepsilon \rho(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Or on peut réécrire  $\rho(\varepsilon)$  en termes d'énergie de Fermi :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\mathcal{E}_F^{3/2}} \frac{3}{2} N \sqrt{\varepsilon},$$

et avec cette expression on calcule :

$$\mathcal{E}_0 = \int_0^{\mu} \frac{3}{2} N \left( \frac{\varepsilon}{\mathcal{E}_F} \right)^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_F.$$

Cette énergie caractérise le niveau fondamental du système, sa valeur est une conséquence directe du principe de Pauli : les  $N$  fermions qui constituent le système sont placés dans les  $N$  états individuels d'énergie la plus basse possible, qui n'est pas le niveau fondamental du système puisque celui-ci ne peut être occupé que par une unique particule.

f) La pression d'un gaz de fermions à température nulle est non nulle du fait du principe de Pauli : même à  $T = 0$ , les particules ont une impulsion non nulle de sorte que leurs chocs contre les parois ne cessent pas.

**2.**

a) Les électrons sont des fermions de spin  $1/2$ . On considère une densité typique de l'ordre de  $10^{29}$  électrons libres par  $\text{m}^3$ . L'énergie de Fermi s'écrit :

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

On en déduit l'ordre de grandeur de l'énergie de Fermi des électrons dans un métal :  $\mathcal{E}_F \simeq 8 \text{ eV}$ . On peut alors calculer directement leur température de Fermi :

$$k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

Après calcul on obtient  $T_F \simeq 9 \times 10^4 \text{ K}$ . On ne peut donc pas, à température ambiante, négliger les aspects quantiques d'un gaz d'électrons libres dans un métal. Souvenons-nous aussi qu'à température ambiante  $k_B T_{\text{amb}} \simeq 25 \text{ meV}$  donc l'énergie d'agitation thermique est très faible en comparaison de l'énergie de Fermi calculée au-dessus.

Pour obtenir la vitesse de Fermi (qui correspond à la vitesse des électrons libres qui sont ceux de plus haut niveau d'énergie), on fait :

$$v_F = \sqrt{2\mathcal{E}_F/m} \simeq 2 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Les électrons libres dans un métal sont donc non relativistes mais ont une vitesse assez importante.

b) On peut calculer la température de Fermi d'un tel système :  $T_F \simeq 2 \mu\text{K}$ . Il faut alors atteindre des températures de l'ordre de  $T \simeq 200 \text{ nK}$  pour avoir un tel ratio.

Ceci est réalisable expérimentalement et permet d'étudier des systèmes analogues à ceux rencontrés en matière condensée mais de manière bien plus contrôlée : ici on peut contrôler aisément un certain nombre de paramètres (densité, température, interactions), et on peut aussi les plonger dans des réseaux optiques permettant de simuler une grande variété de potentiels. Ceci permet de faire ce que l'on appelle la simulation quantique. On a ainsi pu mettre en évidence des phénomènes tels que la superfluidité des gaz de fermions, les isolants de Mott, le crossover BEC-BCS, ...