

# Physique Statistique I. Notes de cours 2007/2008.

D. Ivanov

(rédigé par Maher Younan et Benoît Crouzy)

September 9, 2008

## Contents

<b>1</b>	<b>Systèmes macroscopiques. Loi des grands nombres.</b>	<b>3</b>
1.1	Descriptions macroscopique et microscopique . . . . .	3
1.2	Loi des grands nombres . . . . .	4
1.2.1	Définitions : . . . . .	4
1.2.2	Loi des grands nombres : . . . . .	4
1.3	Un exemple simple . . . . .	4
1.4	Limite thermodynamique, comparaison avec la loi normale (théorème de la limite centrale) . . . . .	5
1.5	Conclusions . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Les principes de la thermodynamique: température et entropie</b>	<b>7</b>
2.1	Le principe zéro de la thermodynamique . . . . .	8
2.2	Equation d'état des gaz parfaits . . . . .	8
2.3	Théorie cinétique des gaz parfaits . . . . .	9
2.4	Le premier principe de la thermodynamique : conservation de l'Energie . . . . .	9
2.5	Une digression mathématique: théorie des formes différentielles . . . . .	10
2.6	Le cycle de Carnot: . . . . .	11
2.6.1	Equation des adiabatiques pour un gaz parfait . . . . .	12
2.6.2	Diagramme pression - volume et bilan . . . . .	12
2.7	Le deuxième principe de la thermodynamique . . . . .	12
2.7.1	L'entropie . . . . .	12
2.7.2	Le deuxième principe . . . . .	13
2.7.3	Relation entre $S$ et $T$ . . . . .	13
2.7.4	Exemples: . . . . .	13
2.7.5	Remarques: . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Convexité, transformée de Legendre et potentiels thermodynamiques</b>	<b>15</b>
3.1	Equilibre d'un système . . . . .	15
3.2	Convexité et concavité . . . . .	16
3.2.1	Définitions : . . . . .	16
3.2.2	Propriétés des fonctions convexes: . . . . .	17
3.2.3	Concavité de l'entropie : . . . . .	17
3.2.4	Convexité de l'énergie . . . . .	17

3.3	Transformée de Legendre et potentiels thermodynamiques . . . . .	18
3.3.1	Idée et définition . . . . .	18
3.3.2	Exemples : . . . . .	19
3.3.3	Energie Libre $F$ . . . . .	19
3.3.4	Les autres potentiels thermodynamiques . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Systèmes classiques, théorème de Liouville, principe ergodique et ensemble microcanonique</b>	<b>20</b>
4.1	Trajectoire d'un système classique dans l'espace des phases . . . . .	20
4.2	Théorème de Liouville . . . . .	20
4.3	Systèmes ergodiques . . . . .	21
4.4	Distribution de probabilité d'un système ergodique . . . . .	22
4.5	Ensemble microcanonique . . . . .	24
<b>5</b>	<b>Entropie de Boltzmann et entropie dans l'ensemble microcanonique</b>	<b>24</b>
5.1	Entropie de Boltzmann . . . . .	24
5.2	Equivalence des deux définitions de l'entropie . . . . .	25
5.3	Le "théorème adiabatique" de la mécanique classique . . . . .	25
5.4	Paradoxe de Gibbs : particules discernables et indiscernables . . . . .	27
5.5	L'entropie comme une mesure du désordre . . . . .	28
5.6	L'entropie comme une mesure d'information . . . . .	29
5.7	Remarque sur les deux définitions de $S$ . . . . .	29
5.7.1	Version "classique" (continue) : . . . . .	29
5.7.2	Version "quantique" (discrète) : . . . . .	30
5.7.3	Relation entre les deux définitions : . . . . .	30
<b>6</b>	<b>Ensemble canonique et distribution de Gibbs</b>	<b>30</b>
6.1	Ensemble canonique . . . . .	30
6.2	Fonction de partition . . . . .	32
6.3	Equivalence entre ensembles microcanonique et canonique . . . . .	33
6.4	Fluctuations d'énergie dans l'ensemble canonique . . . . .	35
6.5	Exemple 1 : gaz parfait monoatomique dans l'ensemble canonique . . . . .	37
6.6	Exemple 2 : Paramagnétisme d'un dipôle magnétique . . . . .	37
<b>7</b>	<b>Théorèmes du viriel et de l'équipartition</b>	<b>39</b>
7.1	Théorème du viriel . . . . .	39
7.1.1	Théorème : . . . . .	39
7.1.2	Preuve : . . . . .	39
7.1.3	Application : gaz avec interaction . . . . .	39
7.2	Théorème d'équipartition . . . . .	41
<b>8</b>	<b>Ensemble grand-canonique</b>	<b>41</b>
8.1	Calcul de la densité de probabilité . . . . .	41
8.2	Fonction de partition grand-canonique . . . . .	42
8.3	Grand potentiel . . . . .	42
8.4	Equivalence avec l'ensemble canonique . . . . .	43
8.5	Fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique . . . . .	43
8.6	Exemple : Le gaz parfait monoatomique dans l'ensemble grand-canonique . . . . .	45

<b>9</b>	<b>Systèmes avec interaction</b>	<b>46</b>
9.1	Gaz réel et développement du viriel . . . . .	46
9.2	Modèle d'Ising, brisure de symétrie et approximation du champ moyen . .	49
<b>10</b>	<b>Description statistique de systèmes quantiques</b>	<b>53</b>
10.1	Matrice-densité . . . . .	53
10.2	Propriétés de la matrice-densité . . . . .	54
10.3	Etats purs, états mixtes . . . . .	55
10.4	Interprétation de la matrice-densité . . . . .	55
10.5	Evolution de $\hat{\rho}$ au cours du temps en mécanique quantique . . . . .	55
<b>11</b>	<b>Distribution de Gibbs pour les systèmes quantiques</b>	<b>56</b>
11.1	L'ensemble microcanonique : . . . . .	57
11.2	L'ensemble grand-canonique : . . . . .	57
11.3	L'ensemble canonique et distribution de Gibbs : . . . . .	57
11.4	Exemple 1 : Vibrations quantiques : un oscillateur harmonique à température finie . . . . .	58
11.5	Exemple 2 : Rotations d'une molécule à deux atomes . . . . .	59
<b>12</b>	<b>Description grand-canonique de systèmes quantiques. Statistiques de Bose et de Fermi.</b>	<b>62</b>
12.1	Bosons et Fermions . . . . .	62
12.2	Des nombres d'occupations à l'espace de Fock. . . . .	63
12.3	Statistiques de Bose et de Fermi. . . . .	65
12.4	Algorithme pour les systèmes quantiques sans interactions. . . . .	66

# 1 Systèmes macroscopiques. Loi des grands nombres.

## 1.1 Descriptions macroscopique et microscopique

En physique, on peut distinguer deux types de systèmes:

- Macroscopique : le nombre de particules  $N \gg 1$ . Dans l'expérience quotidienne,  $N$  est très grand,  $N \sim N_A$ , le nombre d'Avogadro ( $6.02 \cdot 10^{23}$ , nombre de particules dans un gramme d'Hydrogène).
- Microscopique : Le nombre de particules  $N$  est de l'ordre de l'unité.

Les lois macroscopiques mettent en jeu un petit nombre d'observables telles que la pression  $P$ , la densité  $\rho$ , la température  $T$ , etc, qui sont bien définies par l'expérience. Un exemple en est la loi des gaz parfaits:  $P = \rho K_B T$ ,  $\rho = \frac{N}{V}$ .

Les grandeurs macroscopiques sont *sans fluctuations*. Néanmoins, ces grandeurs sont le résultat de l'effet d'un très grand nombre d'actions microscopiques, par exemple la pression d'un gaz sur une paroi résulte d'un grand nombre de collisions entre les particules du gaz et cette paroi.

La question qu'on se pose est donc la suivante : comment faire le lien entre la description microscopique et les lois macroscopiques ?

Une description strictement microscopique est impossible pour plusieurs raisons:

1. Résoudre les équations de Newton ou d'Hamilton pour  $10^{23}$  particules couplées.
2. Spécifier les solutions correspondant aux conditions initiales.

Il faut donc avoir recours à d'autres méthodes de nature probabiliste et statistique.

## 1.2 Loi des grands nombres

La description probabiliste produit des grandeurs macroscopiques (moyennes) bien définies (pression, température, ...) et non-fluctuantes. La raison en est la loi des grands nombres.

### 1.2.1 Définitions :

Soit  $X$  une variable aléatoire. on définit :

- **L'espérance mathématique**  $\langle x \rangle = \sum_x P(x) \cdot x$  : la somme pondérée de tous les résultats possibles, chacun étant affecté d'un poids égal à sa fréquence d'apparition.
- **La variance** de  $X = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$
- **L'écart quadratique moyen** (l'écart-type) = la racine carrée de la variance =  $\sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$

**N.B. :** Les grandeurs macroscopiques dont on a parlé sont des moyennes, donc des espérances mathématiques, et les fluctuations correspondent aux écart quadratiques moyens.

### 1.2.2 Loi des grands nombres :

Si l'on répète un grand nombre de fois et de façon indépendante une même expérience aléatoire, qui a comme résultat une valeur numérique, alors la moyenne des résultats obtenus tend à se rapprocher de l'espérance mathématique de l'expérience. En d'autres termes :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \right\rangle = \langle X_i \rangle = \langle X \rangle$$

## 1.3 Un exemple simple

Soient  $N$  particules ponctuelles indiscernables et indépendantes dans un volume  $V$ ,  $N \gg 1$ . La densité de particules est donc  $\rho = \frac{N}{V}$ .

On suppose que les positions des particules dans  $V$  sont inconnues, et on fait alors l'hypothèse que toutes les positions sont équiprobables.

On prend un sous-volume  $\Lambda$  de  $V$ , alors la probabilité de trouver une particule dans  $\Lambda$  est  $p = \frac{\Lambda}{V}$ ,  $q = 1 - p$  étant la probabilité de trouver une particule à l'extérieur de  $\Lambda$ .

Le nombre  $k$  de particules dans  $\Lambda$  est une variable aléatoire: donc  $\rho_\Lambda = \frac{k}{\Lambda}$ , qui correspond à la densité de particules dans le sous-volume  $\Lambda$  est aussi une variable aléatoire.

- La probabilité de trouver  $k$  particules dans  $\Lambda$

$$P_{N,V,\Lambda}(k) = \frac{N!}{k!(N-k)!} p^k q^{N-k}$$

suit la loi binomiale.

- Le nombre moyen de particules dans  $\Lambda$

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^N k \cdot P_{N,V,\Lambda}(k) = N \cdot p = \rho \cdot \Lambda$$

- Donc la densité moyenne est égale à celle du gaz dans  $V$  :

$$\langle \rho_\Lambda \rangle = \frac{\langle k \rangle}{\Lambda} = \rho$$

- La fluctuation du nombre de particules vaut

$$\sqrt{\langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{Npq}$$

- et celle de la densité

$$\sqrt{\langle (\rho_\Lambda - \langle \rho_\Lambda \rangle)^2 \rangle} = \frac{\sqrt{Npq}}{\Lambda} = \langle \rho_\Lambda \rangle \cdot \sqrt{\frac{q}{Np}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

**Conclusion** : L'écart moyen rapporté à la moyenne vaut

$$\frac{\sqrt{\langle (\rho_\Lambda - \langle \rho_\Lambda \rangle)^2 \rangle}}{\langle \rho_\Lambda \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{V}{\Lambda} - 1}$$

et est de l'ordre de  $\frac{1}{\sqrt{\langle k \rangle}}$  ( $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ )

Pour un système macroscopique, Si  $N \sim 10^{23}$ ,  $V \sim 1dm^3$ ,  $\Lambda \sim 1cm^3$ , alors  $\frac{\Lambda}{V} \sim 10^{-3}$  donc  $\langle k \rangle \sim 10^{20}$  et les fluctuations relatives  $\sim 10^{-10}$  sont **macroscopiquement inobservables**.

## 1.4 Limite thermodynamique, comparaison avec la loi normale (théorème de la limite centrale)

Bien que les configurations de particules disposées au hasard dans le volume  $V$  soient très erratiques, on peut obtenir des lois de distribution statistique simples dans une situation limite appelée limite thermodynamique: comme  $N$  est grand, on idéalise la situation en calculant les quantités d'intérêt dans la limite  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ , avec la densité  $\rho = \frac{N}{V}$  finie et fixée.

Voici un exemple : pour  $\Lambda$  fixé,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P_{N,V,\Lambda}(k) = \frac{(\rho\Lambda)^k}{k!} e^{-\rho\Lambda} := P_\lambda(k)$$

avec  $\lambda := \rho\Lambda$ . On reconnaît la statistique de Poisson de paramètre  $\lambda$ . On a évidemment que  $\sum_{k=0}^{\infty} P_{\lambda}(k) = 1$ .

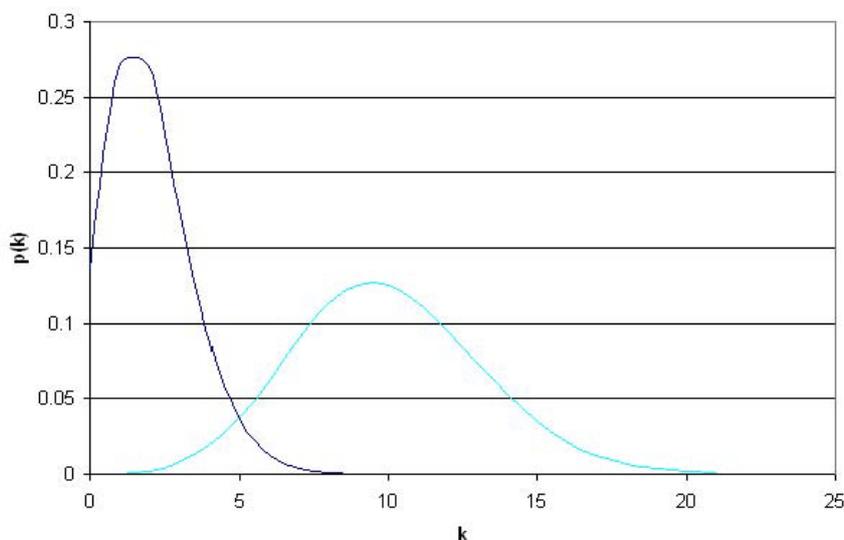
Voici un rappel de quelques propriétés de cette statistique :

L'espérance  $\langle k \rangle = \sum_{k \geq 0} k \cdot P_{\lambda}(k) = \lambda$

La variance  $\langle (k - \lambda)^2 \rangle = \sum_{k \geq 0} (k - \lambda)^2 \cdot P_{\lambda}(k) = \lambda$

L'écart quadratique moyen est donc  $\sqrt{\lambda}$

Ci-dessous on présente le graphe de la distribution pour  $\lambda = 2$ , ainsi que pour  $\lambda = 10$



Dans ce deuxième cas, la distribution se centre sur  $\lambda$ . Remarquez que la largeur du pic croît comme  $\sqrt{\lambda}$  (l'écart quadratique moyen), ce qui veut dire que l'écart relatif devient de plus en plus petit, quand le paramètre  $\lambda$  devient de plus en plus grand.

**Rappel:** la densité de probabilité de la loi normale centrée en  $a$  et d'écart-type  $\sigma$  est

$$P_{\sigma,a}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}$$

Afin de comparer la loi normale avec la loi de poisson  $P_{\lambda}(k)$  dans le cas  $\lambda \rightarrow \infty$ , on centre et on normalise cette dernière de la façon suivante : on introduit la variable  $x = \frac{k-\lambda}{\sqrt{\lambda}}$ , ainsi :

- $\langle x \rangle = \frac{\langle k \rangle - \lambda}{\sqrt{\lambda}} = 0$
- $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = \frac{\langle (k-\lambda)^2 \rangle}{\lambda} = 1$
- pour chaque incrément unité de  $k$ , la variable  $x$  est augmenté de  $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}$ , donc pour  $\lambda \rightarrow \infty$ , la distribution devient continue, et les somme  $\sum_{k \geq 0}$  sont remplacées par  $\sqrt{\lambda} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx$

On peut ensuite vérifier que

$$\tilde{P}(x) := \sqrt{\lambda} \cdot P_\lambda(\lambda + x\sqrt{\lambda}) \xrightarrow{\lambda \rightarrow \infty} P_{1,0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$$

(Une façon intuitive de voir les choses est de dire que  $P_\lambda(k) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda}} e^{-\frac{(k-\lambda)^2}{2\lambda}}$ , puis de remplacer  $\frac{(k-\lambda)^2}{\lambda}$  par  $x^2$ )

Ce résultat n'est qu'un cas particulier du théorème de la *Limite Centrale* : soient  $X_i$  un ensemble de  $N$  variables aléatoires indépendantes identiquement distribuées, d'espérance  $\mu$  et de variance  $\sigma^2$  finies, alors la loi de la variable aléatoire  $Y_N := \frac{1}{\sqrt{N\sigma^2}} \sum_{i=1}^N (X_i - \mu)$  tend vers celle de la loi normale

$$\lim_{N \rightarrow \infty} P(Y_N = x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$$

## 1.5 Conclusions

- L'écart-type de la somme d'un grand nombre  $N$  de contributions indépendantes est proportionnel à  $\sqrt{N}$ , et l'écart relatif est donc proportionnel à  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ . Donc les fluctuations des grandeurs macroscopiques (pression, densité, ...) sont très petites et inobservables.
- La statistique des fluctuations approche la distribution normale quand  $N \rightarrow \infty$ .

## 2 Les principes de la thermodynamique: température et entropie

La thermodynamique est une théorie phénoménologique basée essentiellement sur l'expérience. On introduira dans ce cours quelques principes thermodynamiques comme les postulats et ensuite on les expliquera par les méthodes de la mécanique statistique. Commençons par quelques définitions :

- Un système simple (homogène) est un système dont les propriétés sont les mêmes en tout point.
- Un système composé (hétérogène) est un système qui n'est pas simple.
- Un système isolé est un système sans interaction avec le milieu extérieur.
- Un système fermé est un système qui échange uniquement de la chaleur (énergie) avec le milieu extérieur (pas d'échange de matière).
- Un système ouvert peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Un état d'équilibre thermodynamique : pour un système simple, il peut être décrit par un petit nombre de grandeurs macroscopiques comme la pression, la température, le nombre de particules, etc.

Cette caractérisation ne dépend pas de la façon dont l'état a été préparé; et les grandeurs macroscopiques décrivant l'état restent constantes au cours du temps. Ces grandeurs sont appelées variables d'état (ou grandeurs d'état). Elles ne sont pas nécessairement indépendantes.

Il y a deux types de grandeurs d'état :

1. Intensives : elles ne dépendent pas de la quantité de matière, exemple : de l'eau à 20°C ajoutée à de l'eau à 20°C donne de l'eau à 20°C, donc la température est une grandeur intensive.

La pression, le potentiel chimique et la densité en sont d'autres.

2. Extensives : elles sont proportionnelles à la quantité de matière présente dans le système, exemple : 100g d'eau et 100g d'eau font 200g d'eau, donc la masse est une grandeur extensive. Il en est de même pour le volume, le nombre de moles, l'énergie, etc.

## 2.1 Le principe zéro de la thermodynamique

Il existe une grandeur intensive appelée température. L'égalité entre les températures de deux corps est la condition d'équilibre thermique. Cet équilibre est transitif : si un corps A est en équilibre thermique avec un corps B, et si B est en équilibre thermique avec un corps C, alors A est en équilibre thermique avec C.

Mais comment est-ce qu'on peut définir (ou mesurer) la température? La réponse évidente est avec un thermomètre. Son principe de fonctionnement est lié à une "équation d'état", qui fournit une relation entre une grandeur d'état observée ( ex : hauteur du mercure, résistance d'un fil conducteur) et la température.

*Exemple:* Considérons un gaz dilué à une certaine pression constante. Dans ce cas, il existe une relation linéaire entre le volume du gaz et sa température:

$$\frac{V}{T} = cte = \frac{V_0}{T_0} \Rightarrow T = T_0 \frac{V}{V_0}$$

En définissant une température particulière  $T_0$  pour un volume standard  $V_0$ , on pourra définir une échelle de température (la relation ci dessus représente une droite qui passe par l'origine  $T = 0, V = 0$ , donc il suffit d'avoir un seul autre point pour bien la définir). Actuellement, on se sert du point de fusion de la glace à une pression de 1 atm :  $T = 273.15K$ , où l'unité à été nommée en l'honneur de Lord Kelvin.

Historiquement, on utilise l'échelle Celsius avec 0°C pour la température de fusion de la glace et 100°C pour la température d'ébullition de l'eau (à 1 atm).

## 2.2 Equation d'état des gaz parfaits

La relation ci-dessus est une bonne définition car tous les gaz dilués se comportent comme des *gaz parfaits* (modèle selon lequel les particules du gaz sont ponctuelles et n'interagissent pas entre elles).

En 1662, Robert Boyle publia la loi connue sous le nom de "loi de Boyle-Mariotte" : à température constante, la pression d'un gaz est inversement proportionnelle à son volume :  $pV = cte$ .

En 1809, Gay-Lussac établit que  $\frac{V}{T} = cte$  à pression constante.

La combinaison de ces deux lois nous donne la "loi des gaz parfaits" :  $\frac{pV}{T} = cte$ . Cette constante est extensive (car le volume l'est), donc elle est proportionnelle au nombre de particules  $N$ , donc

$$\frac{pV}{T} = k_B N$$

où  $k_B$  est la constante de proportionnalité ( constante de Boltzmann)  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$

$k_B$  dépend de l'unité choisie pour la température. L'échelle naturelle est le Joule (poser la constante de proportionnalité égale à l'unité ou bien remplacer  $k_B T$  par  $T$ ); on peut toujours traduire la température de Kelvin en Joule grâce à  $k_B$ . Dans la suite de ce cours, la constante de Boltzmann sera souvent omise ( $k_B = 1$ ).

## 2.3 Théorie cinétique des gaz parfaits

On peut faire une théorie cinétique simple pour les molécules d'un gaz parfait. Cette théorie nous donne la relation suivante :

$$T = \frac{2}{3} \langle E_{cin} \rangle \quad [J]$$

où  $\langle E_{cin} \rangle$  est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule.

On définit la *capacité thermique*

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

où  $U$  est l'énergie interne totale du système et le signe  $|_V$  indique que la dérivée partielle est faite à volume constant.

Pour un gaz monoatomique parfait de  $N$  particules,  $U = N \cdot \langle E_{cin} \rangle \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} N$ .

## 2.4 Le premier principe de la thermodynamique : conservation de l'Energie

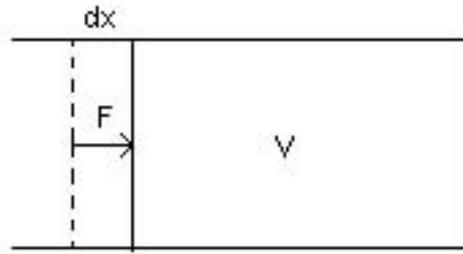
Il existe une variable d'état extensive  $U$  telle que lors du passage de l'état 1 à l'état 2, une quantité d'énergie  $E$  est fournie au système (ou absorbée par le système),  $E = U_2 - U_1$ , indépendante de la façon dont on passe de 1 à 2.

Il y a deux manières de fournir de l'énergie au système :

1. Travail (macroscopique), par exemple le déplacement d'un piston de surface  $\sigma$  sur une distance  $dx$  sous l'effet d'une force  $F$ ; le travail fourni est donné par

$$\delta A = -F \cdot dx = -p \cdot dV$$

où le signe moins indique qu'un travail positif correspond à la diminution du volume du système, donc à une énergie fournie au système.



2. Chaleur (microscopique):  $\delta Q$ .

Le premier principe affirme que  $\delta A + \delta Q = dU$ , où  $dU$  est une *différentielle exacte*.

## 2.5 Une digression mathématique: théorie des formes différentielles

[V.J.Arnold "les méthodes mathématiques de la mécanique classique"]

- Soit  $f(x_1, x_2)$  une fonction de deux variables indépendantes. On peut définir sa différentielle

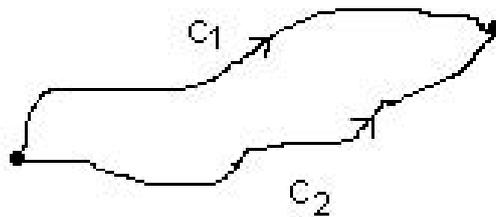
$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right) dx_2$$

- D'autre part, une forme différentielle (du premier ordre)  $\omega$  est dite exacte si et seulement si :

1. on peut trouver une fonction  $f$  telle que  $\omega = df$

$\Leftrightarrow$

2. l'intégrale curviligne entre deux points est indépendante du chemin suivi :



$$\int_{C_1} \omega = \int_{C_2} \omega$$

$\Leftrightarrow$

3. l'intégrale le long d'un contour fermé est toujours nulle :

$$\oint_C \omega = 0$$

- Pour vérifier si la forme différentielle  $\omega$  est exacte, on utilise le théorème de Stokes :

$$\oint_C \omega = \int_{\Sigma} d\omega$$

où  $\Sigma$  est une surface et  $C = \partial\Sigma$  est son bord.

Dans un espace à deux dimensions, ceci correspond à

$$\oint_C \vec{v} \cdot d\vec{l} = \int_{\Sigma} (\vec{\nabla} \times \vec{v}) \cdot d\vec{S}$$

où

$$\omega = \vec{v} \cdot d\vec{l} = v_x dx + v_y dy$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{v} = \frac{\partial}{\partial x} v_y - \frac{\partial}{\partial y} v_x$$

$\omega$  est une forme exacte  $\Leftrightarrow v_x = \frac{\partial f}{\partial x}$  et  $v_y = \frac{\partial f}{\partial y} \Rightarrow (*) \vec{\nabla} \times \vec{v} := \frac{\partial}{\partial x} v_y - \frac{\partial}{\partial y} v_x = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 0$

(\*) on a une équivalence si l'espace à deux dimensions sur lequel  $\vec{v}$  est défini est "simplement connexe (tout contour fermé est contractible).

- On peut généraliser ce résultat à plusieurs dimensions:

$$\omega = \sum_i v_i dx_i \text{ est une forme exacte } \Rightarrow \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \quad \forall i \neq j$$

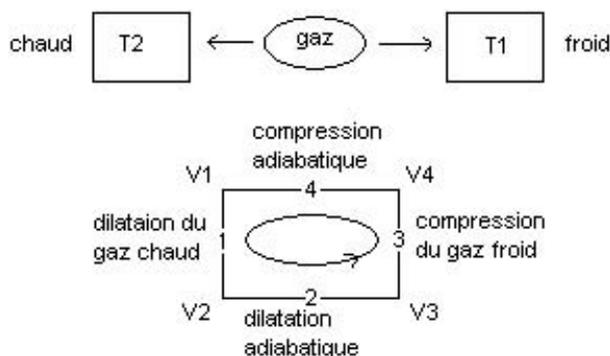
La réciproque est vraie dans l'espace simplement connexe.

**N.B.:**  $\delta Q$  et  $\delta A$  ne sont pas des formes exactes.

## 2.6 Le cycle de Carnot:

On peut utiliser les processus cycliques pour transformer de la chaleur en travail et inversement (L'énergie totale est conservée!)

On considère un gaz parfait qui subit des processus quasistatiques (réversibles): par une succession d'actions infinitésimales suffisamment lentes pour qu'à chaque instant le système puisse être caractérisé par les variables d'état (noter que la température par exemple n'est définie que pour un système en équilibre thermodynamique).



## 2.6.1 Equation des adiabatiques pour un gaz parfait

$\delta Q = dU - \delta A = 0$  par définition d'une transformation adiabatique

$$dU = C_v dT = \frac{3}{2} N dT \quad \delta A = -p dV$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{3}{2} N dT + p dV = 0 \\ pV = NT \end{cases}$$

de la deuxième équation on tire en différenciant (N est constante) :

$$N dT = p dV + V dp$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} (p dV + V dp) + p dV = 0$$

$$\Rightarrow \frac{5}{2} \frac{dV}{V} = -\frac{3}{2} \frac{dp}{p}$$

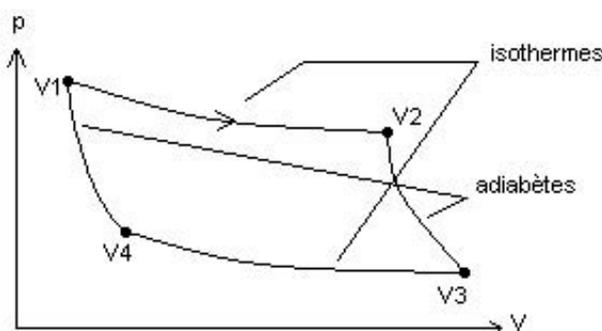
$$\Rightarrow \text{on intègre : } 5 \ln V = -3 \ln p + cte$$

$$\Rightarrow pV^{\frac{5}{3}} = cte$$

## 2.6.2 Diagramme pression - volume et bilan

Les processus adiabatiques:  $pV^{\frac{5}{3}} = cte$

Les isothermes:  $pV = NT = cte$



La chaleur totale reçue est:  $\Delta Q_{tot} = \Delta Q_1 + \Delta Q_3$

Le travail total reçu par le gaz est:  $\Delta A_{tot} = \Delta A_1 + \Delta A_2 + \Delta A_3 + \Delta A_4$  (c'est la surface du graphe ci-dessus)

Conservation de l'Energie totale:  $\Delta Q_{tot} + \Delta A_{tot} = 0$

Le gaz reçoit donc de la chaleur  $\Delta Q_1$  du réservoir chaud, et fournit de la chaleur  $\Delta Q_3 < 0$  au réservoir froid ainsi que du travail  $\Delta A_{tot} < 0$  au milieu extérieur.

$$L'efficacité \eta = \frac{\text{travail fourni}}{\text{chaleur absorbée}} = \frac{-\Delta A_{tot}}{\Delta Q_1}$$

En faisant le calcul, on trouve que  $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1$

Est-ce que c'est possible de produire un travail par transmission de la chaleur d'un système plus froid à un système plus chaud ? La réponse est non. Ceci découle du deuxième principe de la thermodynamique (lié à la notion d'entropie).

## 2.7 Le deuxième principe de la thermodynamique

### 2.7.1 L'entropie

$\frac{\delta Q}{T}$  est (dans les processus réversibles) une différentielle exacte, donc on peut l'intégrer et introduire la variable d'état  $S$  telle que  $dS = \frac{\delta Q}{T}$

## 2.7.2 Le deuxième principe

Il existe une grandeur d'état extensive notée  $S$  (une fonction des paramètres du système) telle que pour des systèmes isolés :

- lors de processus réversibles :  $dS = 0$
- lors de processus irréversibles :  $dS > 0$  : le système tend vers un nouvel état d'équilibre. Au cours de ces processus, l'entropie du système augmente, jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum à l'équilibre.

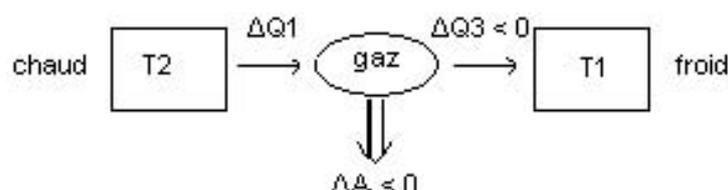
Remarquons que l'entropie du système peut diminuer s'il échange de la chaleur avec le milieu extérieur.

## 2.7.3 Relation entre $S$ et $T$

On peut, soit postuler la relation  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ , soit définir la température comme  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$  (à volume constant donc  $dU = \delta Q$ )

## 2.7.4 Exemples:

1. Cycle de Carnot:



$$\sum_{i=1}^4 \Delta S_i = 0 \text{ (car } S \text{ est une grandeur d'état)}$$

$$\Delta S_2 + \Delta S_4 = 0 \text{ (2 et 4 sont des processus adiabatiques)}$$

$$\Rightarrow \Delta S_1 + \Delta S_3 = 0 = \frac{\Delta Q_1}{T_2} + \frac{\Delta Q_3}{T_1} \text{ or } \Delta Q_1 + \Delta Q_3 + \Delta A_{tot} = 0$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{-\Delta A_{tot}}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Si maintenant on utilise des processus irréversibles,

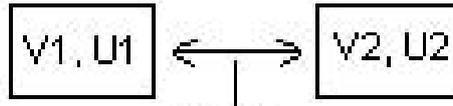
$$0 = \oint dS = \frac{\Delta Q_1}{T_2} + \frac{\Delta Q_3}{T_1} + \oint \delta S_{irr}$$

où le dernier terme représente l'augmentation de l'entropie lors des processus irréversibles

$$\oint \delta S_{irr} > 0 \Rightarrow \eta_{irr} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} - \frac{T_1}{Q_1} \Delta S_{irr} < \eta$$

De toutes les machines thermiques fonctionnant entre les températures fixées  $T_1$  et  $T_2$ , celle qui utilise un cycle de Carnot est la plus efficace.

2. Equilibration thermique entre deux systèmes:



mettre deux  
systèmes en  
contact thermique

L'énergie totale  $U_1 + U_2 = cte$

L'entropie totale  $S = S_1(V_1, U_1) + S_2(V_2, U_2)$

La condition d'équilibre est:  $S$  atteint un maximum avec la contrainte  $U_1 + U_2 = cte$

$$\Rightarrow dS|_{\text{équilibre}} = 0 \quad U_1 + U_2 = cte$$

On suppose que les volumes  $V_1$  et  $V_2$  sont fixes,

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} dU_2 = 0 \\ \text{avec la condition } dU_1 + dU_2 = 0 \end{cases}$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 = 0$$

$$\Rightarrow \text{à l'équilibre, } T_1 = T_2$$

### 2.7.5 Remarques:

- $S = \int dS$ , de cette façon, l'entropie est définie à une constante additive près  $S + S_0$ . En mécanique quantique, cette constante est fixée par la condition  $S(T \rightarrow 0) = 0$ . En mécanique classique par contre, il n'y a aucune possibilité de fixer cette constante, qui n'a d'ailleurs aucune conséquence physique, car c'est uniquement la différentielle  $dS$  qui compte.
- L'énergie interne est une fonction des grandeurs extensives  $S, V, N, \dots$

A l'équilibre (attention les grandeurs d'états comme l'entropie ne sont pas bien définies pour un système qui n'est pas à l'équilibre), on peut écrire

$$dU = \delta Q + \delta A = TdS - pdV + \mu dN + \varphi dq + BdM + \dots \text{ où}$$

$\mu$  est le potentiel chimique

$N$  est le nombre de particule

$\varphi$  est le potentiel électrique

$q$  est la charge électrique

$B$  est le champ magnétique

$M$  est l'aimantation

A chaque grandeur extensive  $X_i$  correspond une grandeur intensive dite *conjuguée*:  
 $\left. \frac{\partial U}{\partial X_i} \right|_{X_{j \neq i}}$ . Exemples:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N, \dots}$$

$$-p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N, \dots}$$

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V, \dots}$$

### 3 Convexité, transformée de Legendre et potentiels thermodynamiques

#### 3.1 Equilibre d'un système

$U = U(S, V, N)$  est une fonction des grandeurs extensives  $S, V$  et  $N$ .

$dU = TdS - pdV + \mu dN$  où  $T, p, \mu$  sont les grandeurs intensives conjuguées aux grandeurs extensives  $S, V$  et  $N$ . :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N, \dots}$$

$$-p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N, \dots}$$

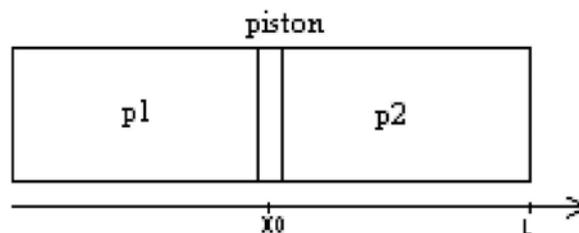
$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V, \dots}$$

Pour les systèmes isolés, on utilise les grandeurs qui se conservent comme variables d'état. Les lois de conservation additionnelles produisent d'autres grandeurs d'état indépendantes, par exemple la charge électrique  $q$  ou encore l'aimantation  $M$  etc ... On écrit ainsi

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \varphi dq + BdM + \dots$$

Lors de processus irréversibles,  $dS$  peut augmenter spontanément, et dans ce cas, on a  $dU \leq TdS - pdV + \mu dN + \dots$

L'état d'équilibre à  $(U, V, N)$  fixés est donné par le maximum de  $S$ . Celui à  $(S, V, N)$  fixés est donné par le minimum de  $U$  (le minimum du potentiel). Exemple : on considère un système adiabatique



$V, N$  sont constants et  $p_1 \neq p_2$ , donc le piston se déplace (on suppose qu'il se déplace de manière quasistatique) jusqu'à ce que la pression dans les deux compartiments soit la même. Au cours de son déplacement, le piston produit le travail positif  $A = \int (p_1 - p_2) dx$ , et l'énergie interne  $U$  diminue :  $\Delta U = -A$ . La position d'équilibre du piston est

déterminée par la condition  $dU(x)/dx = 0$ , où  $U(x)$  est l'énergie interne en fonction de la position du piston  $x$ , et correspond donc au minimum de  $U(x)$ .

Si le système est à température constante, quelle variable joue le rôle de  $U$  comme potentiel ? On peut montrer que c'est l'énergie libre  $F$ , la transformée de Legendre de l'énergie  $U$ .

$$U(S, V, N) \rightarrow F(T, V, N)$$

$$F = U - TS$$

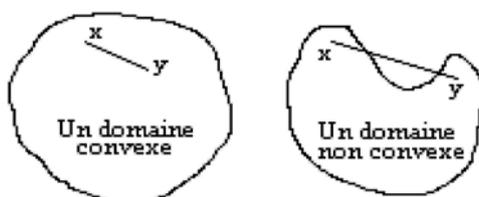
Mais avant de parler de transformée de Legendre, on va discuter la convexité de l'entropie.

## 3.2 Convexité et concavité

### 3.2.1 Définitions :

1.  $D \subset \mathbb{R}^k$

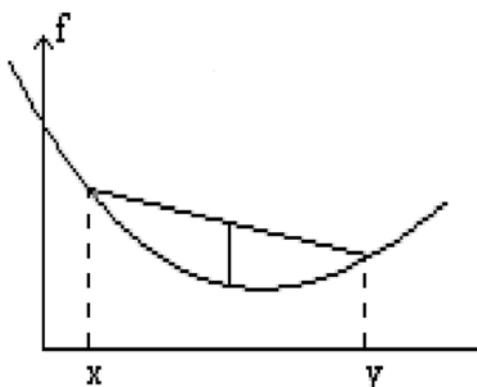
$\forall x, y \in D, \forall \lambda \in [0, 1], \quad \lambda x + (1 - \lambda)y \in D \Leftrightarrow D$  convexe:



le segment joignant deux points quelconques du domaine est entièrement contenu dans le domaine

2. Une fonction  $f$  est convexe ssi :

$$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y) \quad \forall x, y \in D, \forall \lambda \in [0, 1]$$



La corde joignant les points  $(x, f(x))$  et  $(y, f(y))$  est au dessus de la courbe.

3. Une définition équivalente :

$f$  convexe  $\Leftrightarrow \{(x, y) \mid y \geq f(x)\}$  (le domaine au dessus de la courbe) est un domaine convexe.

4. La fonction  $f$  est concave si  $(-f)$  est convexe, c'est à dire si le domaine sous la courbe est convexe.

### 3.2.2 Propriétés des fonctions convexes:

1.  $f$  convexe  $\Rightarrow f$  continue.
2. Si  $f : (D \subset \mathbb{R}^k) \rightarrow \mathbb{R}$  est deux fois différentiable sur  $D$  alors la matrice des dérivés secondes (le hessien)  $\left\{ \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right\}_{i,j}$  de dimensions  $(k \times k)$  est définie positive:

$$\forall a \in D, \sum_{i,j=1}^k \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} a_i a_j \geq 0$$

### 3.2.3 Concavité de l'entropie :

Considérons deux systèmes séparés

$$(\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1) \text{ et } ((1 - \lambda) U_2, (1 - \lambda) V_2, (1 - \lambda) N_2).$$

Puisque l'entropie est extensive,

$$S_1 = S(\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1) = \lambda S(U_1, V_1, N_1)$$

$$S_2 = S((1 - \lambda) U_2, (1 - \lambda) V_2, (1 - \lambda) N_2) = (1 - \lambda) S(U_2, V_2, N_2)$$

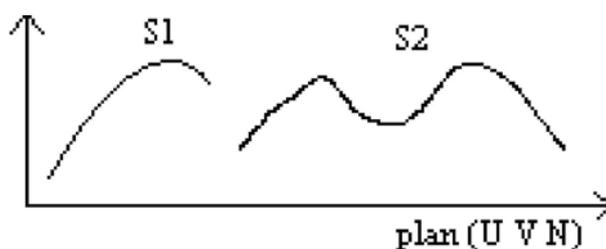
On met les deux systèmes ensemble, l'entropie totale est

$$S(\lambda U_1 + (1 - \lambda) U_2, \lambda V_1 + (1 - \lambda) V_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda) N_2)$$

car les grandeurs  $U, V$  et  $N$  sont extensives. Or l'entropie augmente spontanément (deuxième principe), donc

$$S(\lambda(U_1, V_1, N_1) + (1 - \lambda)(U_2, V_2, N_2)) \geq \lambda S(U_1, V_1, N_1) + (1 - \lambda) S(U_2, V_2, N_2)$$

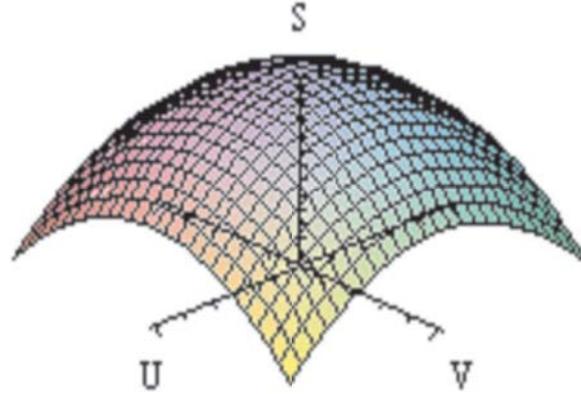
donc l'entropie est une fonction concave de ses arguments extensifs  $(U, V, N)$ . Cette condition de concavité est la cause de la stabilité d'un état homogène. Si  $S$  n'est pas concave, on aura une séparation de phase telle que  $S$  concave pour chaque phase. La figure ci-dessous illustre ces deux cas:



L'entropie par particule  $s\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}\right) = \frac{S(U, V, N)}{N}$  est aussi une fonction concave de ses arguments  $u = \frac{U}{N}$  et  $v = \frac{V}{N}$

### 3.2.4 Convexité de l'énergie

$s(u, v)$  (entropie par particule) détermine une surface dans l'espace  $(u, v, s)$  appelée surface de Gibbs.



$s$  concave  $\Leftrightarrow D = \{s \leq s(u, v)\}$  est convexe or  $\frac{\partial u}{\partial s} = T > 0$  (on postule que la température est positive), donc l'entropie est une fonction croissante de l'énergie donc  $\{s \leq s(u, v)\} \Leftrightarrow \{u \geq u(s, v)\} = D$  convexe  $\Rightarrow u(s, v)$  est une fonction convexe de ses arguments.

Evidemment, de la même façon on montre que l'énergie totale  $U(S, V, N)$  est aussi une fonction convexe de  $S, V, N$ .

### 3.3 Transformée de Legendre et potentiels thermodynamiques

#### 3.3.1 Idée et définition

Le principe mathématique est le suivant : on a une fonction  $f$  de  $x$ , et on veut la transformer en une fonction  $g$  dépendant de  $\frac{\partial f}{\partial x} := p$ . Supposons que  $f$  est suffisamment dérivable. A chaque point  $(x, f(x))$  doit correspondre un unique point  $(p, g(p))$  et inversement. Ceci n'est possible que si  $\frac{\partial f}{\partial x}$  est une fonction injective de  $x$ , c'est à dire monotone  $\Leftrightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$  ne change pas de signe, donc la fonction  $f(x)$  est soit concave, soit convexe. Dans ce cas, l'information donnée par la courbe de  $f(x)$  est équivalente à celle contenue dans la donnée de ses tangentes.

La transformée de Legendre de  $f(x)$  est donnée par :

$$g(p) = \pm (f(x) - xp)$$

où

$$p = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$$

le signe  $\pm$  indique qu'il existe deux définitions (convention) de cette transformée.

Les propriétés de la transformée de Legendre:

1. elle est involutive:  $f \xrightarrow{L} g \xrightarrow{L} f$
2. elle conserve la convexité (concavité) de  $f$  (avec le signe moins dans la définition)

### 3.3.2 Exemples :

- $f(x) = x^2$  convexe  
 $p = \frac{df}{dx} = 2x \Rightarrow x = \frac{p}{2}$   
 $g(p) = xp - f(x) = \frac{1}{4}p^2$  convexe aussi
- Exemple de la mécanique classique : calculons la transformée de Legendre du lagrangien  $L(q, \dot{q})$  par rapport à la variable  $\dot{q}$  :  
 $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$  est l'impulsion, et  $\dot{q}p - L$  n'est autre que le hamiltonien, donc le hamiltonien est la transformée de Legendre du lagrangien par rapport à  $\dot{q}$ .

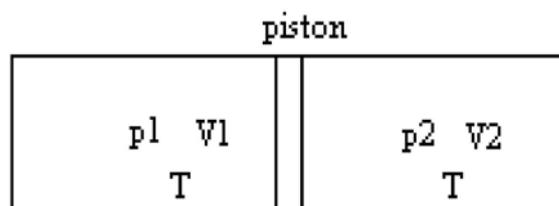
### 3.3.3 Energie Libre $F$

Calculons la transformée de Legendre de l'énergie  $U(S, V, N)$  par rapport à  $S$  :

$$F = U - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - TS = F(T, V, N)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

$F$  détermine le travail maximal que peut fournir un système lors d'un processus isothermique (à température constante),



Le travail fourni par le gaz lors pour un déplacement  $dx$  du piston est  $dA = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = -dF$

### 3.3.4 Les autres potentiels thermodynamiques

En principe, on peut choisir de substituer de la même façon, c'est à dire par des transformations de Legendre de l'énergie interne  $U(S, V, N)$ , une variable extensive par sa conjuguée intensive :

- $U(S, V, N) \mapsto F(T, V, N)$  l'énergie libre
- $U(S, V, N) \mapsto H(S, p, N)$  l'enthalpie
- $U(S, V, N) \mapsto \Phi(T, V, \mu)$  le grand potentiel
- $U(S, V, N) \mapsto G(T, p, N)$  potentiel de Gibbs

Du fait des propriétés de la transformée de Legendre et de la convexité de  $U$ , on voit que les potentiels thermodynamiques ci-dessus sont des fonctions concaves de leurs variables intensives, et convexes de celles extensives.

## 4 Systèmes classiques, théorème de Liouville, principe ergodique et ensemble microcanonique

### 4.1 Trajectoire d'un système classique dans l'espace des phases

L'objectif principal de la mécanique statistique est la description des systèmes macroscopiques sur la base des lois microscopiques. Considérons un système macroscopique à  $N$  degrés de liberté cinématiques (par exemple un gaz à  $\frac{N}{3}$  particules dans un volume tridimensionnel), alors l'espace des phases est de dimension  $2N$  :  $(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$  est un élément de cet espace qui décrit un état possible du système, où

les  $q_i$  représentent la position des particules

les  $p_i$  représentent la quantité de mouvement canoniquement conjuguée à la position  $q_i$

Le Hamiltonien  $H(\{p_i, q_i\}_{i=1}^N)$  est une fonction de ces coordonnées  $p_i, q_i$ , et les équations du mouvement sont :

$$\begin{aligned}\dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}.\end{aligned}$$

L'énergie totale du système est conservée, il en résulte une contrainte qui doit être satisfaite au cours de l'évolution du système :

$$H(\{p_i, q_i\}_{i=1}^N) = E = cte$$

la trajectoire du système est restreinte à l'hypersurface d'énergie constante  $S_E$  de dimension  $2N - 1$  définie par cette équation.

### 4.2 Théorème de Liouville

(Voir V.I. Arnold, *Les méthodes mathématiques de la mécanique classique*)

On peut définir le volume dans l'espace des phases de façon canonique :

$$d\Omega = \prod_{i=1}^N dq_i dp_i = \omega^N$$

où  $\omega = \sum_{i=1}^N dq_i \wedge dp_i$  est la 2-forme différentielle (bilinéaire et antisymétrique sur les déplacements infinitésimaux dans l'espace des phases) symplectique (non-dégénérée en tout point et fermée :  $d\omega = 0$ ).

Le théorème de Liouville affirme que le volume  $d\Omega$  se conserve sous le flot hamiltonien  $v_H$  (donnée par  $v_H^p := \dot{p}$ ,  $v_H^q := \dot{q}$ ) pour n'importe quel hamiltonien  $H(p, q)$ . La démonstration de ce théorème repose sur le fait que la divergence de la vitesse  $v_H$  dans l'espace des phases est nulle:

$$\operatorname{div} v_H = 0,$$

le "fluide hamiltonien" est incompressible.

La dérivée du volume  $d\Omega$  le long du flot hamiltonien  $v_H$  (dérivée de Lie) est aussi nulle,

$$\mathcal{L}_{v_H} d\Omega = \text{div } v_H \cdot d\Omega$$

donc  $\Omega$  est conservé sous  $v_H$ .

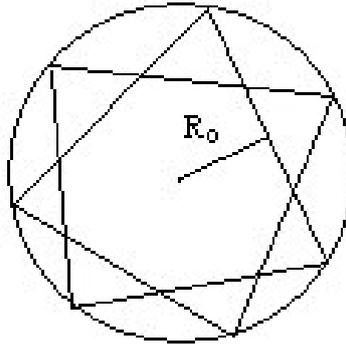
### 4.3 Systèmes ergodiques

Comme on a vu, la trajectoire du système dans l'espace des phases est restreinte à l'hypersurface d'énergie constante  $S_E$ . D'autres constantes du mouvement  $I_i, i = 1, \dots, k$  restreindront d'avantage cette trajectoire : si ces  $k$  constantes de mouvements sont indépendantes, alors la région de l'espace des phases accessible au système est de dimension  $2N - 1 - k$ .

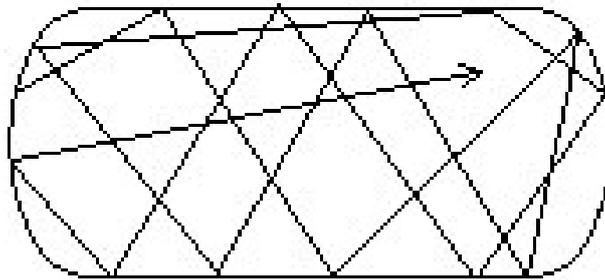
**Définition:** un système *ergodique* est un système dont les trajectoires peuvent traverser toutes les régions de l'espace des phases accessible (l'hypersurface déterminée par les constantes de mouvement  $E$  et  $I_{i=1, \dots, k}$ ).

**Exemples :**

1. un billard circulaire est non ergodique : il est facile de voir que la trajectoire n'explore pas tout l'espace disponible, en effet, la distance entre le centre et le mobile reste  $\geq R_0$ .



2. un billard "stade" est ergodique (prouvé par L.Bunimovich en 1979).



La situation où le système est intégrable (où l'on peut résoudre les équations de mouvement) est une situation spéciale : elle requiert l'existence de  $N$  constantes du mouvement indépendantes. Dans ce cas, la trajectoire du système dans l'espace des phases est restreinte à un tore invariant à  $2N - N = N$  dimensions, caractérisé par les valeurs de  $E$  et de  $I_1 \dots I_{N-1}$ .

Un système intégrable isolé ne s'équilibre pas, donc une description statistique d'un tel système est impossible. Cependant, une petite perturbation ne laisse qu'un nombre restreint de constantes de mouvement. (dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , le nombre de constantes de mouvement reste fini  $< N$ ).

Dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , une perturbation infinitésimale est suffisante pour rendre le système ergodique. Cette affirmation est difficile à prouver dans le cas général (les détails de la théorie ergodique ne sont pas traités dans ce cours); on postule que les systèmes considérés dans ce cours sont ergodiques, ou bien couplés à des systèmes ergodiques.

#### 4.4 Distribution de probabilité d'un système ergodique

Considérons un système ergodique, et, pour simplifier la discussion, supposons que la seule constante du mouvement est l'énergie  $E$ .

Pour un tel système, il existe une distribution de probabilité de trouver le système dans l'état  $(p, q)$ , notée  $d\mu(p, q)$ , concentrée sur la surface d'énergie constante  $S_E$  ( $d\mu = 0$  si  $(p, q) \notin S_E$ ). Pour un système ergodique, dans la limite du temps infini,  $T \rightarrow \infty$ , cette distribution ne dépend pas des conditions initiales. On peut donc remplacer la moyenne temporelle d'une fonction  $f(p, q)$  par une moyenne dans l'espace des phases:

$$\frac{1}{T} \int_0^T f(p, q) dt = \int f(p, q) d\mu \quad (1)$$

Cette condition est souvent utilisée comme définition d'un système ergodique.

**Proposition:**

$$d\mu = \frac{1}{\rho(E)} \cdot \delta(H(p, q) - E) \cdot d\Omega \quad (2)$$

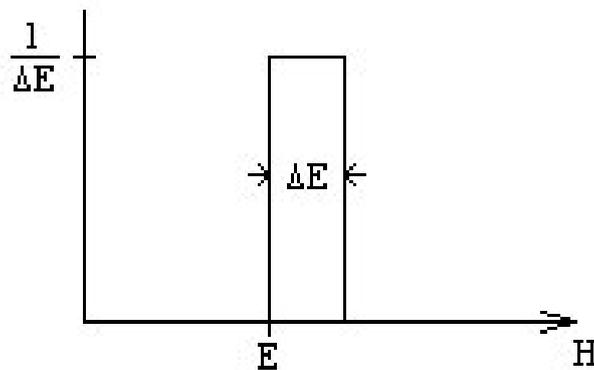
où le  $\delta(\dots)$  est la fonction delta de Dirac

$$\int f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

et  $\rho(E)$  est la constante de normalisation

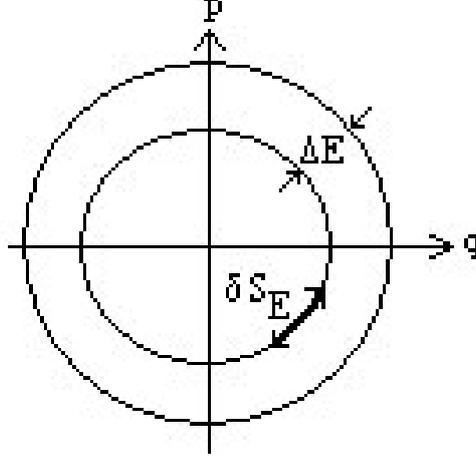
$$\rho(E) = \int \delta(H(p, q) - E) \cdot d\Omega. \quad (3)$$

Une façon de construire la distribution  $\delta(H - E)$  est de considérer une certaine incertitude sur l'énergie  $\Delta E$ , puis de prendre la limite  $\Delta E \rightarrow 0$ . Pour une incertitude  $\Delta E$ , on définit la fonction  $\delta_{\Delta E}(H - E)$  dont le graphe est donné ci-dessous. Dans la limite  $\Delta E \rightarrow 0$ , cette fonction s'approche de la fonction delta de Dirac.



$\int \delta(H - E)dH = 1$ , donc l'air sous la courbe de  $\delta_{\Delta E}$  doit être égale à un, ce qui détermine la hauteur de la fonction  $\delta_{\Delta E}(H - E)$ .

Maintenant rappelons nous que  $H$  est une fonction de  $(p, q)$  donc l'intégration se fait sur l'espace des phases. On va remplacer l'axe  $H$  de la figure ci-dessus par le plan  $(p, q)$ , on obtient ainsi le graphe suivant:



où les cercles intérieur et extérieur représentent les surfaces d'énergie constante aux énergies  $E$  et  $E + \Delta E$ .

La mesure d'intégration  $d\mu(p, q)$  dans (1) est par définition la densité de probabilité. La probabilité du système de se trouver dans un petit élément de volume  $\Delta\Omega$  de l'espace des phases autour de  $(p, q)$  est donnée par  $d\mu(p, q) \cdot \Delta\Omega$ .

Considérons un système avec une incertitude d'énergie  $\Delta E$  autour d'une énergie  $E$ . Si la probabilité initiale de trouver le système est équidistribuée dans le domaine entre les deux cercles (voir Fig. ci-dessus), i.e.

$$d\mu = \text{const} \delta_{\Delta E}(H(p, q) - E) \cdot d\Omega$$

cette distribution de probabilité reste invariante au cours du temps (par le théorème de Liouville).

Dans la limite  $\Delta E \rightarrow 0$ , avec l'énergie du système fixée à  $E$ , la distribution de probabilité  $d\mu$  prend la forme (2). Cette distribution de probabilité est invariante par rapport au flot hamiltonien, une telle distribution invariante est déterminée uniquement dans le cas d'un système ergodique.

### Remarques:

1. On peut calculer des moyennes temporelles avec la formule (1) où l'intégrale est calculée sur le volume dans l'espace des phases. Si l'énergie  $E$  du système est fixée, cette intégrale peut être réexprimée comme celle sur la surface d'énergie constante  $S_E$ :

$$\int f(p, q) d\mu = \int_{S_E} f(p, q) d\mu_S$$

avec

$$d\mu_S = \frac{1}{\rho(E)} \cdot \frac{dS}{|\nabla_{p,q} H|}$$

où  $dS$  est l'aire de la surface  $S_E$  et  $\nabla_{p,q}H$  est le gradient de  $H$  dans l'espace des phases. Pour prouver cette relation on utilise la propriété de la fonction delta

$$\delta(F(x) - F(x_0)) = \frac{1}{|F'(x_0)|} \delta(x - x_0).$$

**2.** La signification de  $\rho(E)$  est la *densité d'états* du système. Le volume de l'espace des phases correspondant à un petit élément  $dE$  autour d'une énergie  $E$  est donné par  $\rho(E) dE$ .

Le volume de l'espace de phase  $\approx$  "le nombre d'états microscopiques". Cette correspondance est précisée dans la mécanique quantique. La dimension

$$[d\Omega] = [\prod dp_i dq_i] = [h]^N$$

où  $h$  est la constante de Planck (de la dimension de l'action classique).

Dans l'approximation quasiclassique de la mécanique quantique (voir *Physique Quantique III*, 4ème année), le nombre d'états quantiques correspondantes à une région dans l'espace des phases est donné par

$$M \approx \frac{\int d\Omega}{h^N}$$

Pour des calculs *classiques*, on prend  $M \propto \int d\Omega$  avec un coefficient indéterminé. Ce coefficient ne joue aucun rôle pour des lois classiques.

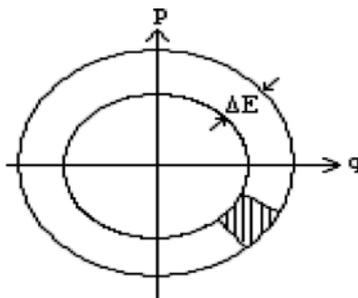
## 4.5 Ensemble microcanonique

L'ensemble des systèmes à énergie fixe  $E$  avec la distribution de probabilité (2) s'appelle l'ensemble *microcanonique*.

# 5 Entropie de Boltzmann et entropie dans l'ensemble microcanonique

## 5.1 Entropie de Boltzmann

Le principe ergodique stipule que la condition d'équilibre d'un système est que toutes les configurations classiques permises par les lois de conservation (les points  $(p, q)$  de l'espace des phases accessibles) sont équiprobables : dans la figure ci-dessous, la probabilité pour que le système soit dans un état qui appartient au domaine hachuré est donc proportionnelle au volume du domaine.



Intuitivement, l'entropie est reliée au nombre d'états accessibles : s'il y a plus d'états accessibles, l'entropie est plus grande. Cependant, le nombre d'états se multiplie alors que l'entropie extensive s'additionne; un exemple simple qui permet de comprendre ceci est de considérer deux particules qui peuvent être dans  $N_1$  et  $N_2$  états respectivement; le système des deux particules possède donc  $N_1 \cdot N_2$  états accessibles. Pour obtenir une grandeur extensive, on pose

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

où  $W$  représente le nombre d'états microscopiques accessibles, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann; elle permet de déterminer l'unité de mesure de la température : si  $k_B = 1$ ,  $S$  n'a pas d'unité, et la température a la même dimension que l'énergie. On peut montrer que c'est la même constante qui apparaît dans la formule des gaz parfaits  $pV = Nk_B T$ .

Dans l'ensemble microcanonique,  $W = \rho(E) \cdot \Delta E$ , donc l'entropie est :

$$S = k_B \ln(\rho(E) \cdot \Delta E) = k_B \ln(\rho(E)) + cte$$

$$S_E = \int \delta(H(p, q) - E) d\Omega$$

Elle dépend de l'incertitude en énergie. Cependant cette dépendance disparaît si l'on prend l'entropie par particule dans la limite thermodynamique (car l'énergie est extensive, donc  $\sim N$ , et  $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln(N)}{N} = 0$ ).

## 5.2 Equivalence des deux définitions de l'entropie

- $dU = \underbrace{TdS}_{\text{la chaleur}} - \underbrace{pdV}_{\text{le travail}}$

- $S = k_B \ln(W)$

1. Si  $V = cte$ ,  $dU = TdS$  n'est autre que la définition de la température.
2. Lors d'une transformation adiabatique quasistatique, on a  $dU = travail = -pdV$  est le travail mécanique fourni ( $A = F \cdot dx = p \cdot [\text{surface}] \cdot dx = pdV$ )

On doit vérifier que dans ce cas aussi, les deux définitions sont équivalentes, c'est à dire que

$$dU = -pdV \text{ (processus adiabatiques quasistatiques)} \Leftrightarrow dS = 0 \text{ et } W = cte$$

Ce résultat est fourni par le théorème adiabatique.

## 5.3 Le "théorème adiabatique" de la mécanique classique

*Le volume dans l'espace des phase (et donc l'entropie) se conserve dans les processus adiabatiques quasistatiques.*

Ce théorème est valide pour une variation arbitraire du hamiltonien suffisamment lente (plus lente que le temps typique d'exploration de l'espace de phase par le système).

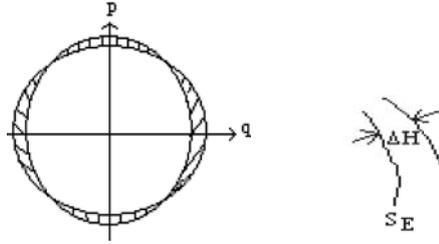
Preuve :

Définissons le volume  $V_E$  sous la surface  $S_E$  d'énergie constante:

$$V_E = \int \theta(E - H(p, q)) d\Omega$$

Considérons une variation infinitésimale du hamiltonien :  $H(p, q) \rightarrow H + \Delta H$ , donc le volume de l'espace des phases sous la surface  $S_E$  d'énergie constante va varier :  $V_E \rightarrow V_E + \Delta V_E$ . Au premier ordre par rapport à  $\Delta H$ , il y a deux contributions  $\Delta V_E = \Delta V_E^{(I)} + \Delta V_E^{(II)}$ .

1.  $\Delta V_E^{(I)}$  vient de la variation  $H \rightarrow H + \Delta H$  à  $E = cte$ . La surface  $S_E$  se déforme comme



$$\Delta V_E^{(I)} = - \int d\Omega \cdot \delta(H(p, q) - E) \cdot \Delta H(p, q) = -\rho(E) \cdot \langle \Delta H \rangle$$

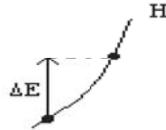
où la moyenne est prise sur l'ensemble microcanonique (voir chapitre précédent). De manière équivalente, on peut écrire la même expression comme une intégrale sur la surface  $S_E$ :

$$\Delta V_E^{(I)} = - \int_{S_E} ds \frac{\Delta H(p, q)}{|\nabla_{(p,q)} H|}$$

2.  $\Delta V_E^{(II)}$  vient de la variation  $E \rightarrow E + \Delta E$  à  $H = cte$  : suivant la même démarche,

$$\Delta V_E^{(II)} = \int ds \frac{\Delta E}{|\nabla_{(p,q)} H|}$$

or  $\Delta E = \langle \Delta H \rangle$  car le système est ergodique et le changement  $\Delta H$  est suffisamment lent.



Au premier ordre, on trouve donc

$$\Delta V_E = \Delta V_E^{(I)} + \Delta V_E^{(II)} = -\rho(E) \cdot \langle \Delta H \rangle + \langle \Delta H \rangle \cdot \int ds \frac{1}{|\nabla_{(p,q)} H|} = 0$$

car

$$\rho(E) = \int ds \frac{1}{|\nabla_{(p,q)} H|}$$

ce qu'il fallait démontrer.

## 5.4 Paradoxe de Gibbs : particules discernables et indiscernables

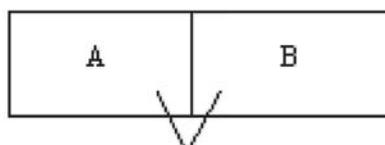
Si on fait le calcul de l'entropie pour un gaz parfait monoatomique, on trouve :

$$\begin{aligned}
 S(V, N) &= N \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( V \cdot \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \\
 &= \underbrace{\frac{3}{2} N \left[ 1 + \ln \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right) \right]}_{\text{grandeur extensive}} + N \ln(V)
 \end{aligned}$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie par particule.

Le terme  $N \ln(V)$  n'est pas extensif.

Considérons l'exemple suivant :



deux volumes identiques d'un gaz, en équilibre sous les mêmes conditions de pression, de densité et de température.

$$S_1(V, N) + S_2(V, N) = \frac{3}{2} (2N) \left[ 1 + \ln \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right) \right] + 2N \ln(V)$$

$$S_1 + S_2 = S(2N, 2N) - 2N \ln 2 \neq S(2N, 2N) : \text{il y a un problème!}$$

**Solution au paradoxe :** la formule de l'entropie a été dérivée pour des particules discernables (imaginez que chaque particule porte un numéro différent, ce qui permet de la distinguer). Dans ce cas, c'est normal que l'entropie augmente après que l'on ait enlevé la paroi; en effet, les particules qui étaient dans le compartiment gauche ne sont plus contraintes d'y rester, et comme elles sont différentes de celles qui étaient à droite, on a des configurations supplémentaires du système (qui correspondent à l'échange des particules entre les deux compartiments), donc l'entropie (liée au nombre de configurations possibles) augmente. Si par contre les particules étaient indiscernables, les configurations (particules 1 à gauche, particule 2 à droite) et (particules 2 à gauche, particule 1 à droite) deviennent identiques (une particule à gauche, une particule à droite), et doivent donc être comptées une seule fois. Plus généralement, deux configurations qui ne diffèrent que par une permutation des particules si les particules sont discernables deviennent identiques et doivent être comptées une seule fois si les particules sont indiscernables. Le volume de l'espace de phase d'un système de particules indiscernables doit donc être divisé par le nombre total des permutations, soit par  $N!$  où  $N$  est le nombre de particules.  $\frac{W}{N!}$  est appelé **facteur correctif de Gibbs**. On trouve pour l'entropie : (*id* pour indiscernables, *d* pour discernables)

$$S_{id} = S_d - \ln(N!)$$

Formule de Stirling :

$$N! \sim N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}, \quad N \rightarrow \infty$$

ce qui donne

$$S_{id} \simeq S_d - N \ln(N) + N$$

Appliquée au gaz parfait de l'exemple ci-dessus, on trouve

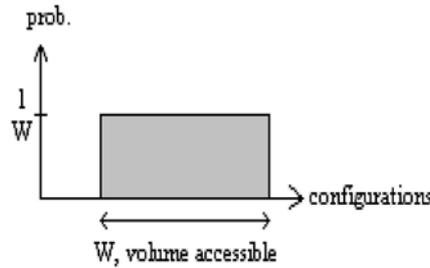
$$S_{id}(V, N) = N \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \cdot \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right)$$

$$S_1(V, N) + S_2(V, N) = 2N \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \rho^{-1} \cdot \left( \frac{4}{3} \pi m \varepsilon \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right) = S(2V, 2N)$$

où  $\rho := N/V$  est la densité moyenne du gaz.  $S_{id}$  est ainsi extensive.

## 5.5 L'entropie comme une mesure du désordre

Soit  $W$  le volume de l'espace des phases accessible au système.  $S = \ln W$ . A l'équilibre, toutes les configurations possibles sont équiprobables, de probabilité  $p_i = \frac{1}{W}$ .



On voit que l'entropie  $S = \ln W = \sum_i f_i$  où

$$f_i = \begin{cases} -\frac{1}{W} \ln \left( \frac{1}{W} \right) & \text{pour une configuration } i \text{ possible} \\ 0 & \text{pour une configuration en dehors de } W \end{cases}$$

On généralise la définition de  $S$  de la façon suivante :

$$S = - \sum_i p_i \ln(p_i)$$

où  $p_i$  est la probabilité pour que le système soit dans l'état  $i$ .

**Propriétés :**

1. On vérifie facilement (exercice) que  $S_{1+2} = S_1 + S_2$  :  $S$  ainsi définie est additive.
2. Le maximum de  $S$  (deuxième principe :  $S \rightarrow S_{\max}$ ) est atteint pour  $p_i = \frac{1}{W}$  : équiprobabilité des configurations possibles

**Exemple :** reprenons l'exemple du gaz parfait du paragraphe précédent, on ne considère comme degrés de liberté que les positions des particules (pas les impulsions).

- Dans le cas où les particules sont discernables : on considère une particule dans le compartiment A:

Avant d'enlever la paroi :  $p_A = 1, p_B = 0 \Rightarrow S_1 = 0$

Après l'avoir enlevée :  $p_A = p_B = \frac{1}{2} \Rightarrow S_2 = -2p \ln p = \ln 2$

ceci pour une particule, si on considère  $2N$  particules l'augmentation totale d'entropie est de  $2N \ln 2$ .

- Ce résultat reste applicable si on considère que les particules en A sont indiscernables entre elles, mais discernables de celles en B, car le facteur correctif de Gibbs est le même avant et après avoir enlevé la paroi.

L'entropie est définie pour une distribution de probabilité arbitraire comme une mesure d'incertitude.

## 5.6 L'entropie comme une mesure d'information

Unités de mesure de l'entropie :

en thermodynamique :  $S = k_B \ln W$  [ $J \cdot K^{-1}$ ].

dans ce cours de mécanique statistique :  $S = \ln W$  [1] sans dimension.

en informatique :  $S = \log_2 W$  [*bit*].

Considérons une séquence de 0,1 : 010011 ....110. Si toutes les séquences de longueur  $N$  sont équiprobables, la probabilité d'une séquence est  $\frac{1}{\text{\#total de séquence}} = 2^{-N}$ , on trouve donc que l'entropie par caractère est

$$s = \frac{1}{N} \log_2 (2^N) = 1 \text{ [bit]}$$

Si par contre les séquences ne sont pas équiprobables, l'entropie par caractère  $s$  est plus petite que l'unité; ceci est utilisé en informatique pour compresser des fichiers de taille originale  $N$  en un fichier de taille  $s \cdot N$

**Exemple 1** : si tous les bits pairs de la séquence sont 0, on trouve  $s = \frac{1}{2}$  (un facteur de compression de  $\frac{1}{2}$ ).

**Exemple 2** : L'entropie de la langue anglaise est d'environ 1.3 bit par caractère.

## 5.7 Remarque sur les deux définitions de $S$

### 5.7.1 Version "classique" (continue) :

$$S = \ln(W)$$

On voit que l'entropie définie ainsi peut être négative. Elle est par ailleurs définie à une constante additive près (dépendant de l'unité de volume dans l'espace des phases).

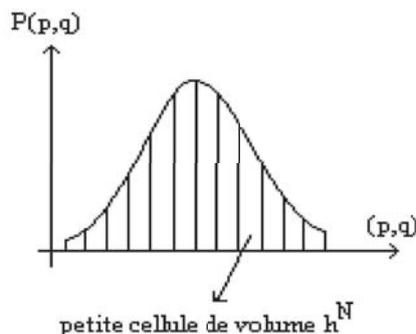
### 5.7.2 Version “quantique” (discrète) :

$$S = \sum_i -p_i \ln p_i$$

S est toujours positive ou nulle (car  $0 \leq p_i \leq 1$ ). Elle est définie de façon unique.

### 5.7.3 Relation entre les deux définitions :

Considérons la densité de probabilité  $P(p, q)$  de trouver le système dans l'état  $(p, q)$ . On discretise l'espace des phases :



La probabilité de se trouver dans une cellule est  $p_i = P(p, q) \cdot h^N$  [sans dimension], où  $N$  est la moitié de la dimension de l'espace des phases; donc

$$-\sum_i p_i \ln p_i \rightarrow -\int d\Omega \cdot P(p, q) \cdot \ln (P(p, q) \cdot h^N) = -\langle \ln P(p, q) \rangle - N \ln h$$

On voit que si on prend  $P(p, q) = cte$  (dans une fenêtre  $\Delta E$ ), on retrouve la première définition  $S = \ln W$ . Le remplacement de l'intégrale par la somme (ou inversement) est exact dans la limite  $h \rightarrow 0$ . Remarquez que  $S$  définie de cette façon devient positive dans cette limite car on y ajoute  $-N \ln h \xrightarrow{h \rightarrow 0} +\infty$

En mécanique quantique, il y a une échelle minimale pour la variation de la distribution de probabilité  $P(p, q)$ , liée à la relation d'incertitude

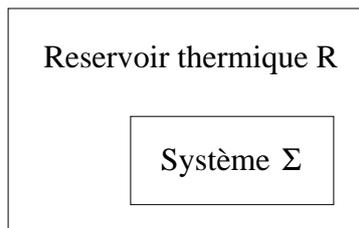
$$\Delta p \Delta x \gtrsim h$$

Le volume minimal ne peut pas être plus petit que  $h$ , ce qui implique que l'entropie est positive.

## 6 Ensemble canonique et distribution de Gibbs

### 6.1 Ensemble canonique

Dans l'ensemble *microcanonique*, l'énergie totale est fixée. Dans l'ensemble *canonique*, c'est la température qui est fixée. Ceci correspond à un ensemble mis en contact avec un réservoir thermique à température  $T$ , et qui est en équilibre thermique avec ce réservoir. L'énergie par contre n'est pas constante.



**Définition :** Un réservoir thermique (un thermostat) est un système très grand par rapport au système  $\Sigma$ , tel que son interaction avec ce dernier ne modifie pas sa température.

Exemple : une tasse de café qui s'équilibre thermiquement avec l'air d'une pièce. Si le volume de la pièce est suffisamment grand, sa température ne change pas lors de l'équilibration.

**Le résultat (la distribution de Gibbs) :** les probabilités d'états différents sont différentes; la probabilité d'un état caractérisé par l'énergie  $E_i$  est donnée par :

$$p_i = cte \cdot e^{-\frac{E_i}{T}}$$

où on a posé  $k_B = 1$ . Dans le cas continue, la densité de probabilité est donnée par

$$p(p, q) = cte \cdot e^{-\frac{H(p, q)}{T}}$$

(la probabilité est définie par  $dP = p(p, q) d\Omega$ ).

Il y a plusieurs façons de dériver ce résultat :

**1. A partir de l'énergie libre :**

$F = E - TS$ . La condition d'équilibre est donnée par le minimum de  $F$  (à  $T = cte$ ).  $E$  est l'énergie moyenne, donc  $E = \sum_i p_i E_i$  et  $S = -\sum_i p_i \ln p_i$ . Il faut donc minimiser  $F = \sum_i (p_i E_i + T \cdot p_i \ln p_i)$  sous la contrainte  $\sum_i p_i = 1$ . On utilise le multiplicateur de Lagrange :

$$\frac{\partial F}{\partial p_i} + \lambda \frac{\partial}{\partial p_i} \left( \sum_j p_j \right) = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} \left( \sum_j (p_j E_j + T \cdot p_j \ln p_j) \right) = E_i + T \cdot (\ln p_i + 1)$$

On en tire que  $E_i + T \cdot (\ln p_i + 1) + \lambda = 0$ , donc

$$p_i = e^{-\frac{E_i}{T}} \underbrace{e^{-\frac{\lambda}{T} - 1}}_{cte}$$

La constante dépend de la température mais pas de l'état  $i$ . Afin de la déterminer, il faut utiliser l'équation fournie par la contrainte, soit  $\sum_i p_i = 1$ .

**2. A partir de l'ensemble microcanonique du système composé (système + réservoir) :**

$E_{tot} = E_{\Sigma} + E_R = cte$ . L'élément de volume de l'espace de phase total correspond au produit :  $d\Omega = d\Omega_{\Sigma}d\Omega_R$ . Soit  $f(p, q)$  une fonction dans l'espace des phases du système  $\Sigma$ , calculons sa moyenne sur le système composé avec la densité de probabilité de l'ensemble microcanonique :

$$\begin{aligned}\langle f(p, q) \rangle &= cte \cdot \int \int d\Omega_{\Sigma}d\Omega_R \cdot f(p, q) \cdot \delta(E_{tot} - E_R - E_{\Sigma}) \cdot \Delta E_{tot} \\ &= \int d\Omega_{\Sigma} \cdot f(p, q) \cdot \underbrace{\int d\Omega_R \cdot cte \cdot \delta(E_{tot} - E_R - E_{\Sigma}) \cdot \Delta E_{tot}}_{p(E_{\Sigma})}\end{aligned}$$

où  $p(E_{\Sigma})$  est la densité de probabilité de l'ensemble canonique cherchée (la dépendance en  $R$  disparaît car on intègre sur l'espace des phases du réservoir), et  $\Delta E_{tot}$  est l'incertitude d'énergie totale dans l'ensemble microcanonique.

A un facteur de normalisation près,  $p(E_{\Sigma})$  est donnée par la densité d'états du réservoir à l'énergie  $E_{tot} - E_{\Sigma}$  :

$$p(E_{\Sigma}) = cte \cdot \rho_R(E_{tot} - E_{\Sigma}) = cte \cdot \int d\Omega_R \cdot \delta(E_{tot} - E_R - E_{\Sigma}) = cte \cdot e^{S_R(E_{tot} - E_{\Sigma})}$$

où

$$S_R(E_R) = \ln \rho_R(E_R) + cte$$

est l'entropie du réservoir.

La densité d'états  $\rho_R(E_{tot} - E_{\Sigma})$ , et par suite  $p(E_{\Sigma})$ , varie de façon exponentielle par rapport à la variation de  $E$  (on omettra l'indice  $\Sigma$  à partir d'ici). Par contre, l'entropie  $S_R$  est extensive et peut être linéarisée en  $E \ll E_{tot}$  :

$$S_R(E_{tot} - E) = S_R(E_{tot}) - E \left. \frac{\partial S_R}{\partial E} \right|_{E=E_{tot}}$$

Remarquons que

$$\frac{\partial E}{\partial S_R} = T$$

par définition de la température du réservoir. Donc  $\frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{T}$ , et on retrouve la dépendance exponentielle de l'énergie:

$$p(E) = cte \cdot e^{-E/T}$$

## 6.2 Fonction de partition

Considérons la normalisation de la distribution de Gibbs,  $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$  où  $\beta = \frac{1}{T}$ .  $Z$  est nommée *la fonction de partition* (Zustandssumme). La condition  $\sum_i p_i = 1$  permet de calculer  $Z$  :

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

dans le cas discret. Dans le cas continu,

$$Z = \int d\Omega \cdot e^{-\beta H(p, q)} = \int dE \cdot \rho(E) \cdot e^{-\beta E}$$

La fonction  $Z(T)$  contient l'information complète sur la thermodynamique du système. Par exemple :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \cdot e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_i}) = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

$$S = -\sum p_i \ln p_i = \sum \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} (\ln(Z) + \beta E_i) = \ln Z + \beta \cdot \langle E \rangle = \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

Pour l'énergie libre on obtient donc

$$F = E - TS = -T \ln Z$$

Cette relation fournit une expression microscopique pour le potentiel thermodynamique  $F(T)$ . Une fois que  $F(T)$  est connue, les autres grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues à partir de celle-ci:

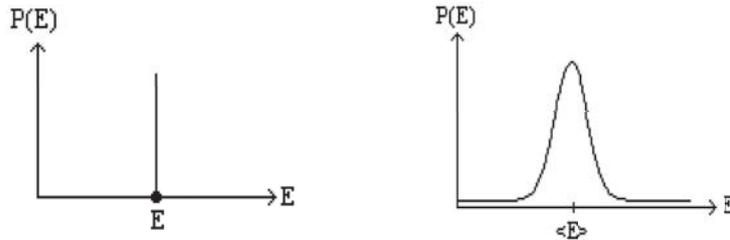
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad \dots$$

### 6.3 Equivalence entre ensembles microcanonique et canonique

L'ensemble *microcanonique* est caractérisé par une énergie  $E$  constante. La distribution de probabilité pour l'énergie est une distribution delta de Dirac. L'ensemble *canonique* par contre est caractérisé par une température constante  $T$ . La distribution de probabilité  $P_E$  de son énergie est centrée en  $\langle E \rangle$ , l'énergie moyenne, et la largeur à mi-hauteur correspond aux fluctuations de l'énergie autour de sa valeur moyenne. Elle est donnée par le produit de la distribution de Gibbs  $p(E)$  et de la densité d'états  $\rho(E)$ :

$$P_E(E) = \langle \delta(H(p, q) - E) \rangle_c = p(E) \cdot \rho(E)$$

où  $p(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$ .



Par la suite on va prouver que dans la limite thermodynamique (le volume  $V \rightarrow \infty$ ,  $\rho = \frac{N}{V}$  constante), les fluctuations de l'énergie rapportés à l'énergie moyenne deviennent de plus en plus petites, et la distribution de l'ensemble canonique devient de plus en plus piquée, et tend donc vers une distribution de Dirac. On peut donc voir qu'il y a une équivalence entre les ensembles canonique et microcanonique dans la limite thermodynamique. Notamment, on va prouver que, dans cette limite, les deux ensembles donnent les mêmes grandeurs extensives  $S, F, etc...$  par particule (ou par volume).

Exemple : l'équivalence de l'entropie par particule dans les deux ensembles :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S_c(N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S_{mic}(N)$$

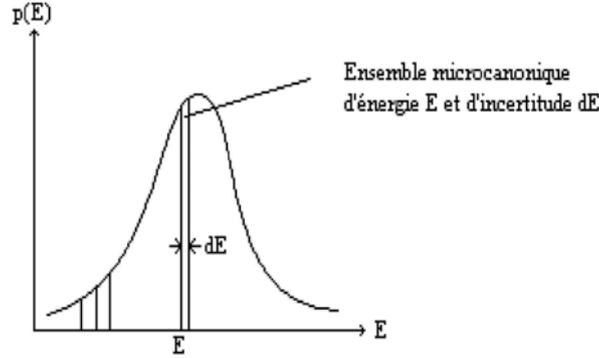
Une version de cette preuve sera faite en exercice ( $N$  systèmes identiques dans l'ensemble microcanonique avec  $N \rightarrow \infty$ , on intègre sur tous les systèmes sauf un seul. L'état du système qui reste est donné par l'ensemble canonique à une température  $T$  telle que  $\langle E \rangle_T = E_{mic}$ ).

Ci-dessous, on va faire la preuve dans le sens opposé : on prendra la distribution canonique pour le système et on montrera que dans la limite thermodynamique, les valeurs des grandeurs extensives par particule sont identiques (au premier terme dominant en  $N$  qui tend vers  $\infty$ ).

Pour la preuve, on représente l'ensemble canonique comme plusieurs ensembles microcanoniques d'énergie  $E$  prises avec les probabilités  $P_E(E)$  :

$$\begin{aligned} \langle f(p, q) \rangle_c &= \int d\Omega f(p, q) \cdot p(H(p, q)) = \int d\Omega \int dE \delta(H(p, q) - E) \cdot f(p, q) \cdot p(H(p, q)) \\ &= \int dE \langle f(p, q) \rangle_{mic} \cdot \rho(E) \cdot p(E) = \int dE \langle f(p, q) \rangle_{mic} \cdot P_E(E) \end{aligned}$$

où  $P_E(E) = \rho(E)p(E)$ .



Considérons une grandeur extensive  $A$  (par exemple  $S$ ,  $F$ , etc). Dans chaque ensemble microcanonique, on a la valeur  $A_{mic}(E, N)$ , et la moyenne de ces grandeurs sur tous les ensembles microcanoniques nous donne la valeur de  $A_c(N, T)$  dans l'ensemble canonique total. Dans la suite, ces grandeurs divisées par le nombre de particules seront notées en minuscule. Dans la limite thermodynamique (prise dans l'ensemble canonique),

$$\begin{aligned} a_c(T) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \cdot A_c(N, T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot P_E(E) \cdot A_{mic}(N, E) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{Z} \cdot \int dE \cdot \rho(E) \cdot e^{-E/T} \cdot a_{mic}(N, E) \end{aligned}$$

où  $a_{mic}(N, E) = A_{mic}(N, E)/N$  est la valeur de  $A$  par particule, dans l'ensemble microcanonique. Si on pose  $\varepsilon = \frac{E}{N}$  l'énergie par particule, on trouve

$$a_c(T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{Z} \cdot \int d\varepsilon \cdot \rho(E) \cdot e^{-N\varepsilon/T} \cdot a_{mic}(N, \varepsilon)$$

Mais  $\rho(E)$  est une grandeur exponentielle :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\Delta E} e^{Ns_{mic}(N, \varepsilon)}$$

où  $\Delta E$  est une incertitude en énergie arbitraire et  $s_{mic}(N, \varepsilon)$  est l'entropie par particule, dans l'ensemble microcanonique.

Finalement on exprime  $Z$  comme une intégrale de la même forme et obtient

$$a_c(T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\int d\varepsilon e^{N(s_{mic}(N, \varepsilon) - \frac{\varepsilon}{T})} \cdot a_{mic}(N, \varepsilon)}{\int d\varepsilon e^{N(s_{mic}(N, \varepsilon) - \frac{\varepsilon}{T})}}$$

$N$  est très grand, donc les deux intégrales sont calculées par l'approximation du point-selle. Le point-selle est le même pour les deux intégrales, déterminé par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left( s_{mic}(\varepsilon) - \frac{\varepsilon}{T} \right) = 0$$

Tous les facteurs de normalisation s'annulent dans le numérateur et dans le dénominateur, et on trouve

$$a_c(T) = a_{mic}(\varepsilon)$$

où  $\varepsilon$  est déterminée par l'équation du point-selle ci-dessus. (Ici on a remplacé  $a_{mic}(N, \varepsilon)$  et  $s_{mic}(N, \varepsilon)$  par leurs valeurs respectives dans la limite thermodynamique).

Remarquons que l'équation du point-selle

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} s_{mic}(\varepsilon) = \frac{1}{T}$$

correspond à notre définition de la température.

### Conclusion :

Les ensembles microcanonique et canoniques donnent les mêmes résultats pour des grandeurs extensives par particule, dans la limite thermodynamique, si on considère les valeurs  $T$  et  $E$  correspondantes :

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} s_{mic}(\varepsilon) = \frac{1}{T} \quad \text{ou} \quad E_{mic} = \langle E \rangle_c$$

## 6.4 Fluctuations d'énergie dans l'ensemble canonique

On a vu que la densité de probabilité de trouver le système à l'énergie  $E$  dans l'ensemble canonique est donnée par

$$P_E(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{T}} \rho(E)$$

où  $\rho(E)$  est la densité d'état. L'énergie moyenne est donc donnée par :

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E \cdot P_E(E) \cdot dE = N\varepsilon$$

( $\varepsilon$  est l'énergie moyenne par particule), et les fluctuations (l'écart-type) par

$$\sigma = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$$

L'énergie moyenne peut être exprimée à partir de la fonction de partition  $Z$  :

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

De même, on a

$$\begin{aligned}\langle E^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (-Z \cdot \langle E \rangle) \\ &= \langle E \rangle \cdot \left( -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) - \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle \\ &= \langle E \rangle^2 - \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle\end{aligned}$$

On en tire que

$$\sigma^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = T^2 \cdot \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = T^2 \cdot C_v$$

où  $C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$  est la chaleur spécifique, une grandeur extensive proportionnelle à  $N$ . En effet,  $C_v = N \cdot c_v$  où  $c_v = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ , donc  $\sigma^2 \propto N$  et les fluctuations rapportées à l'énergie moyenne :

$$\frac{\sigma}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Quand  $N \rightarrow \infty$ , la distribution devient donc de plus en plus piquée. Suivant la procédure standard, on peut montrer qu'elle tend vers la loi normale :

$$P_E(E) = e^{\ln P_E(E)}$$

où

$$\ln P_E(E) = \ln [\rho(E) e^{-\beta E}] + cte = \ln [\rho(E)] - \frac{E}{T} + cte = S(E) - \frac{E}{T} + cte$$

On développe  $S$  autour de  $\langle E \rangle$ ;

$$S(E) = S_0 + \Delta E \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\langle E \rangle} + \frac{1}{2} (\Delta E)^2 \cdot \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\langle E \rangle} + O(\Delta E^3)$$

où  $\Delta E = E - \langle E \rangle$ . Les coefficients du développement sont

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\langle E \rangle} = \frac{1}{T}$$

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\langle E \rangle} = \left. \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) \right|_{\langle E \rangle} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)^{-1} = -\frac{1}{T^2 \cdot C_v}$$

Dans le développement de  $\ln P_E(E)$ , les termes linéaires s'annulent (par la condition du point selle:  $\partial S / \partial E = 1/T$ ), et on obtient au deuxième ordre :

$$P_E(E) = cte \cdot \exp \left( -\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{2 \cdot T^2 \cdot C_v} \right)$$

On retrouve la loi normale centrée en  $\langle E \rangle$ , et de variance  $\sigma^2 = T^2 \cdot C_v$ .

## 6.5 Exemple 1 : gaz parfait monoatomique dans l'ensemble canonique

Le hamiltonien :

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

La fonction de partition :

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{d^3 p_1 \cdots d^3 p_N \cdot d^3 q_1 \cdots d^3 q_N}{h^{3N}} e^{-\frac{H}{T}} \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \cdot \left( \int d^3 q \right)^N \cdot \left( \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \cdot \exp \left( -\frac{\vec{p}_i^2}{2mT} \right) \right) \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \cdot V^N \cdot \left( \int dp \cdot e^{-\frac{p^2}{2mT}} \right)^{3N} = \left( \frac{V (2\pi mT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \right)^N \end{aligned}$$

L'énergie libre, l'entropie, l'énergie totale :

$$\begin{aligned} F &= -T \ln Z = -N \left( T \ln V + \frac{3}{2} T \ln T + T \cdot cte \right) \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = N \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + cte \right) \\ \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3}{2} NT \end{aligned}$$

Pour la pression, on obtient :

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V}$$

et donc on retrouve la loi du gaz parfait  $PV = NT$ .

Notons juste que  $S$  ainsi que  $F$  ne sont pas extensives à cause du facteur  $N \ln V$  (particules discernables!). Il faut encore introduire le facteur correctif de Gibbs :

$$\begin{aligned} Z &\rightarrow \frac{1}{N!} Z \\ F &\rightarrow F + T \ln(N!) \simeq F + TN (\ln N - 1) \\ S &\rightarrow S + N (1 - \ln N) \\ \langle E \rangle &\rightarrow \langle E \rangle \\ p &\rightarrow p \end{aligned}$$

Ce facteur n'a aucune conséquence sur la loi des gaz parfaits. Plus généralement, il n'a pas de conséquences sur toutes les grandeurs calculées à  $N$  constant.

## 6.6 Exemple 2 : Paramagnétisme d'un dipôle magnétique

En général, on distingue deux comportements de la matière lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique extérieur :

1. Paramagnétisme : les atomes de nombreuses substances possèdent un moment magnétique permanent  $\vec{\mu}$ . Si une telle substance est soumise à un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$ , les dipôles ont tendance à s'aligner dans la direction de  $\vec{H}$  de telle sorte que l'énergie potentielle de chaque dipôle  $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$  soit minimale.
2. Diamagnétisme : c'est un effet quantique faible (sauf pour les supraconducteurs); le moment magnétique induit s'oppose à  $\vec{H}$ .

**Modèle :**  $N$  dipôles indépendants de même intensité sur lesquels on applique un champ  $\vec{H}$  suivant l'axe  $z$ .

Le Hamiltonien (d'un dipôle) :

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

Le moment magnétique moyen (l'aimantation) :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \vec{M}(\vec{H}, T)$$

Pour écrire la fonction de partition on intègre sur les configurations possibles du système :

$$Z = \int d\Omega \cdot e^{-\beta E}$$

où l'intégrale est prise sur toutes les directions du moment  $\vec{\mu}$ . Soit  $\theta = \angle(\vec{H}, \vec{\mu}) \Rightarrow d\Omega = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi$ , donc

$$Z = 2\pi \int_0^\pi d\theta \cdot \sin \theta \cdot e^{-\beta H \mu \cos \theta} = \frac{4\pi}{\alpha} \cdot \sinh \alpha$$

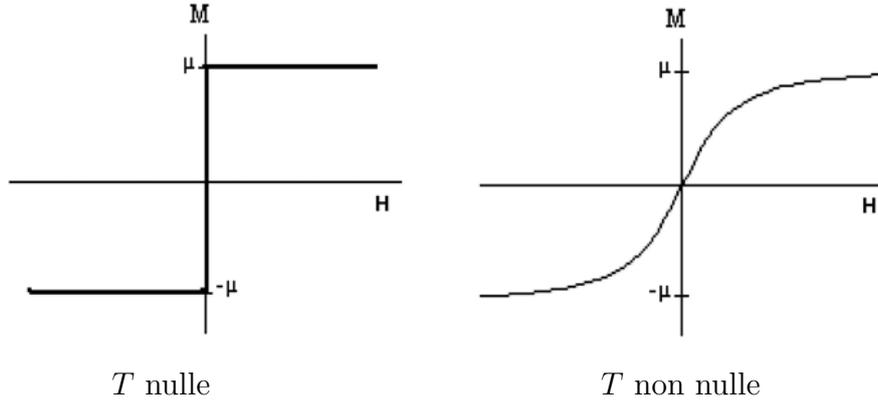
où  $\alpha = \frac{H\mu}{T}$ .

$$F = -T \ln Z = T \ln \left( \frac{\alpha}{4\pi} \right) - T \ln (\sinh \alpha)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -H\mu \frac{\partial}{\partial \alpha} (-\ln \alpha + \ln (\sinh \alpha)) \\ &= H\mu \left( \frac{1}{\alpha} - \coth \alpha \right) \end{aligned}$$

Or  $\langle E \rangle = -\vec{H} \cdot \langle \vec{\mu} \rangle$ , donc

$$M = \mu \cdot \underbrace{\left[ \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \right]}_{\langle \cos \angle(\vec{M}, \vec{H}) \rangle}$$



On remarque que  $M \sim \mu$  (l'aimantation sature dans la direction de  $\vec{H}$ ) à partir de  $\alpha \sim 1$ , i.e. pour  $\mu H \gtrsim T$ .

## 7 Théorèmes du viriel et de l'équipartition

### 7.1 Théorème du viriel

#### 7.1.1 Théorème :

De façon très générale, on peut énoncer le théorème suivant (théorème du viriel) :

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{\text{canonique}} = T \delta_{ij} \quad (4)$$

où  $H$  est le hamiltonien et les  $x_i$  sont des coordonnées dans l'espace des phases (des positions ou des impulsions).

#### 7.1.2 Preuve :

$$\begin{aligned} Z \cdot \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\frac{H}{T}} d\Omega = -T \int x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left( e^{-\frac{H}{T}} \right) d\Omega \\ &= (\text{par parties}) = T \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\frac{H}{T}} d\Omega = T \cdot \delta_{ij} \int e^{-\frac{H}{T}} d\Omega \end{aligned}$$

On a fait l'hypothèse que  $\lim_{x_j \rightarrow \text{bord}} H \rightarrow \infty$ .

#### 7.1.3 Application : gaz avec interaction

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_{E_{\text{cin}}} + \underbrace{\sum_{i < j} U(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)}_{\text{interaction}} + \underbrace{\sum_i \Psi(\vec{q}_i)}_{\text{confinement}}$$

$$\left\langle p_{i,\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i,\alpha}} \right\rangle = \frac{1}{m} \langle p_{i,\alpha}^2 \rangle = T$$

où  $\alpha = x, y, z$ .

On en tire que l'énergie cinétique par particule est

$$\langle \varepsilon_{cin} \rangle = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m} \langle p_{i,\alpha}^2 \rangle = \frac{3}{2}T \quad (5)$$

Remarquons qu'on trouve le même résultat que pour le gaz parfait!

La force  $\vec{F} = -\vec{\nabla}_q$  (*potentiel*), mais l'énergie cinétique ne dépend pas des positions  $q$ , donc

$$F_{i,\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial q_{i,\alpha}}$$

et par le théorème (4)

$$-\frac{1}{2} \langle \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i \rangle = \frac{3}{2}T \quad (6)$$

Les deux expressions (5) et (6) constituent le théorème du viriel pour un gaz en interaction.

**Remarque:** on peut comparer cette formulation avec le théorème du viriel de la mécanique classique:

$$\langle \varepsilon_{cin} \rangle_t = -\frac{1}{2} \langle \vec{q} \cdot \vec{F} \rangle_t \quad (7)$$

où  $\langle \dots \rangle_t$  est la moyenne temporelle.

Dans le cas particulier du gaz sans interactions, ces relations nous donnent la loi du gaz parfait :

le potentiel d'interaction  $U = 0$ , et le potentiel de confinement garde les particules dans un volume  $V$ . Les forces sur les particules ne sont donc causées que par les parois du volume  $V$ .

$$\begin{aligned} \sum_i \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i &= - \int_{\partial V} \vec{q} \cdot p \cdot d\vec{S} \\ &= -p \int_V \text{div}(\vec{q}) \cdot dV = -3pV \end{aligned}$$

où  $p$  est la pression (identique sur toute la surface de la paroi) et  $d\vec{S}$  est l'élément de surface orienté vers l'extérieur (d'où le signe moins puisque  $\vec{F}$  est orienté vers l'intérieur : confinement).

Par le théorème du viriel, on a

$$\sum_i \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i = -3NT$$

Donc on retrouve

$$pV = NT$$

## 7.2 Théorème d'équipartition

En moyenne, chaque "degré de liberté" d'un système à température  $T$  possède l'énergie  $T/2$ .

Attention : Ici par "degré de liberté" on désigne **les termes quadratiques du hamiltonien**, et ce théorème n'est valable que pour des hamiltoniens quadratiques.

Exemple :  $N$  particules sans interaction dans un potentiel quadratique.

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{\nu=1}^{3N} (A_{\nu} p_{\nu}^2 + B_{\nu} q_{\nu}^2) \\
 \langle H \rangle &= \sum_{\nu=1}^{3N} [\langle A_{\nu} p_{\nu}^2 \rangle + \langle B_{\nu} q_{\nu}^2 \rangle] = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{3N} \left[ \left\langle p_{\nu} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} \right\rangle + \left\langle q_{\nu} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \right\rangle \right] \\
 &= \frac{1}{2} \cdot f \cdot T
 \end{aligned}$$

où  $f = 6N$  est le nombre de termes quadratiques du hamiltonien.

## 8 Ensemble grand-canonique

### 8.1 Calcul de la densité de probabilité

On adopte la même approche par laquelle on a établi la densité de probabilité de l'ensemble canonique, mais cette fois, on considère un système  $\Sigma$  ouvert (qui peut échanger de l'énergie mais aussi de la matière), en équilibre avec un réservoir  $R$  de particules et de température. Ce dernier est par définition très grand, donc les échanges de chaleur et de particules avec le système ne changent pas sa température  $T$  ni son potentiel chimique  $\mu$ , par conséquent, le potentiel chimique et la température du système  $\Sigma$  sont fixés. Le nombre de particules par contre devient une variable aléatoire.

On procède de la même manière, en considérant le système total du réservoir  $R$  et du système  $\Sigma$  dans l'ensemble microcanonique :

$$\begin{aligned}
 E_{tot} &= E_{\Sigma} + E_R = const \\
 N_{tot} &= N_{\Sigma} + N_R = const
 \end{aligned}$$

Comme pour l'ensemble canonique, la probabilité de trouver le système dans un état particulier est proportionnelle au nombre d'états du réservoir correspondant :

$$p(E_{\Sigma}, N_{\Sigma}) = cte \cdot \rho_R(E_{tot} - E_{\Sigma}, N_{tot} - N_{\Sigma})$$

$\ln \rho_R$  est une grandeur extensive (l'entropie  $S$ ). On peut la linéariser en  $(E_{\Sigma}, N_{\Sigma}) \ll (E_{tot}, N_{tot})$  :

$$\ln(\rho_R(E_{tot} - E_{\Sigma}, N_{tot} - N_{\Sigma})) \approx \ln \rho_R^0 - E_{\Sigma} \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N,V} - N_{\Sigma} \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V}$$

or  $dU = TdS - pdV + \mu dN \Rightarrow$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N,V} = \frac{1}{T} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

et on retrouve la *distribution de Gibbs pour l'ensemble grand-canonique*

$$p(E, N) = \text{const} \cdot e^{\frac{\mu N - E}{T}}$$

## 8.2 Fonction de partition grand-canonique

Comme auparavant, on note la constante  $\frac{1}{Z_{gc}}$  où  $Z_{gc}(T, \mu)$  est la fonction de partition de l'ensemble grand-canonique :

$$Z_{gc}(T, \mu) = \sum_{\substack{\text{toutes les valeurs} \\ \text{de } E \text{ et de } N}} \exp\left(-\frac{E - \mu N}{T}\right)$$

$$Z_{gc}(T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \cdot \underbrace{\frac{1}{N!} \int \frac{\prod d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)}}_{Z_c(T, N)}$$

où  $Z_c(T, N)$  est la fonction de partition de l'ensemble canonique, et le facteur  $\frac{1}{N!}$  est introduit pour les particules indiscernables.

## 8.3 Grand potentiel

On remarque qu'on a un potentiel thermodynamique qui joue le même rôle que l'énergie libre  $F$  dans l'ensemble canonique; c'est le *grand potentiel* :

$$\Phi(T, \mu) = E - TS - \mu N$$

$Z_{gc}$  contient à nouveau toute l'information sur la thermodynamique du système :

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{gc}$$

$$\frac{\langle N \rangle}{T} = \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{gc}$$

$$S = -\sum p_i \ln p_i = \sum p_i \left[ \ln Z_{gc} + \frac{E_i - \mu N_i}{T} \right] = \ln Z_{gc} + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T}$$

On en tire

$$\Phi(T, V, \mu) = -T \ln Z_{gc} \quad (\text{comparer avec } F(T, V, N) = -T \ln Z_c)$$

Toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être exprimées à partir de  $\Phi$  :

$$\langle N \rangle = T \frac{\partial}{\partial \mu} \left( -\frac{\Phi}{T} \right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$$

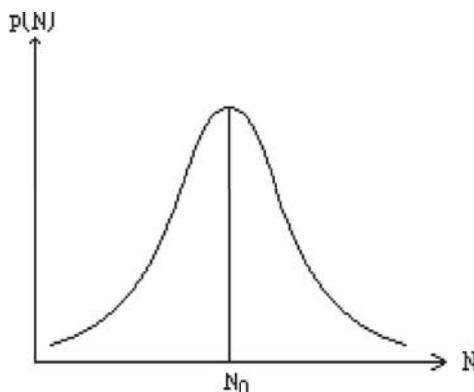
$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{\Phi}{T} \right) + \mu T \frac{\partial}{\partial \mu} \left( -\frac{\Phi}{T} \right) = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$$

$$S = -\frac{\Phi}{T} - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{\Phi}{T} \right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$$

on retrouve les relations thermodynamiques standard.

## 8.4 Equivalence avec l'ensemble canonique

Dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ , les fluctuations du nombre de particules sont petites, et l'ensemble grand-canonique est équivalent à l'ensemble canonique (de la même manière que l'ensemble canonique est équivalent à l'ensemble microcanonique).



Si on note  $P_N(N)$  la probabilité d'avoir  $N$  particules, alors

$$P_N(N) \propto e^{\frac{\mu N}{T}} Z_c(N, T)$$

Or

$$F = -T \ln Z_c = \text{énergie libre extensive}$$

donc

$$P_N(N) \propto e^{\frac{N\mu - F(N)}{T}} \quad (8)$$

Le point selle  $N_0$  est donné par :

$$\mu = \left. \frac{\partial F(N, T)}{\partial N} \right|_{N_0} \quad (9)$$

Cette équation établit la relation entre le potentiel chimique  $\mu$  dans l'ensemble grand-canonique et le nombre de particules  $N_0$  dans l'ensemble canonique correspondant.

On peut également reformuler la preuve dans le sens opposé (similaire à la preuve d'équivalence entre les ensembles microcanonique et canonique discutée dans les exercices). Dans ce cas, le potentiel chimique  $\mu$  de l'ensemble grand-canonique correspondant à l'ensemble canonique avec  $N$  particules est déterminé par la condition

$$\langle N \rangle_\mu = N$$

où la moyenne est calculée dans l'ensemble grand-canonique.

## 8.5 Fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique

D'une manière similaire à notre discussion de l'ensemble canonique, on peut calculer les fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique. On développe l'énergie libre dans (8) :

$$\begin{aligned} F(T) &= F_0 + (N - N_0) \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{N_0} + \frac{1}{2} (N - N_0)^2 \left. \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \right|_{N_0} \\ &= F_0 + (N - N_0) \mu + \frac{1}{2} (N - N_0)^2 \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{N_0} \end{aligned}$$

et on obtient immédiatement [en utilisant la relation donnant le point selle (9)]

$$P_N(N) = \text{const} \cdot e^{-\frac{1}{2T}(N-N_0)^2 \frac{\partial \mu}{\partial N}} \Big|_{N_0}$$

correspondant à la loi normale (en accord avec le théorème de la limite centrale).

L'écart quadratique moyen est donc donné par

$$\sigma_N = \left( \frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)^{-\frac{1}{2}} = \sqrt{T \frac{\partial N}{\partial \mu}}$$

On peut relier  $\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T}$  ci-dessus à la *compressibilité isotherme* du système :

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T}$$

qui décrit la réponse du volume à un changement de pression.

La relation entre  $\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_V$  et  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_N$  (dorénavant, toutes les dérivées sont calculées à  $T = \text{const}$ , et on omet l'indice  $T$  dans les dérivées) peut être comprise comme deux façons équivalentes de décrire une compression du gaz :

1. Garder le nombre de particules constant, et réduire le volume.
2. Augmenter le nombre de particule tout en gardant le volume constant.

On peut dériver cette relation à partir de l'extensivité de l'énergie  $U$  :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad \Rightarrow \quad U = TS - pV + \mu N$$

(voir exercices). Par conséquent,

$$F = U - TS = -pV + \mu N$$

est simultanément

$$dF = -pdV + \mu dN \quad \text{à } T = \text{const}$$

D'une manière symétrique, on obtient les deux relations :

$$\begin{aligned} -p &= \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_N = -p - V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_N + N \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_N \\ \mu &= \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_V = \mu + N \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V - V \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_V \end{aligned}$$

et on en tire

$$-V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_N + N \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_N = 0 = N \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V - V \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_V$$

Finalement, on remarque que

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_N = \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} = - \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_V$$

et donc

$$\frac{V}{N} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_N = -\frac{N}{V} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V$$

qui résulte dans deux expressions équivalentes pour  $\varkappa_T$  :

$$\varkappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} = \frac{V}{N^2} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T}$$

Les fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique sont donc :

$$\sigma_N = N \cdot \sqrt{\frac{T}{V}} \varkappa_T$$

Les fluctuations relatives sont petites :

$$\frac{\sigma_N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{T \cdot \rho \cdot \varkappa_T} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

On trouve un résultat similaire à celui des fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique : dans la limite thermodynamique, on tombe sur la loi normale avec les fluctuations relatives proportionnelles à  $1/\sqrt{N}$ . Ceci confirme le résultat énoncé au début de ce paragraphe, c'est à dire que dans la limite thermodynamique, l'ensemble grand-canonique est équivalent à l'ensemble canonique (qui est à son tour équivalent à l'ensemble microcanonique).

On peut par ailleurs montrer directement que les fluctuations d'énergie dans l'ensemble grand-canonique sont aussi proportionnelles à  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  (voir exercices).

## 8.6 Exemple : Le gaz parfait monoatomique dans l'ensemble grand-canonique

$$Z_{gc}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \cdot Z_c(T, N, V)$$

Pour des particules indiscernables

$$Z_c(T, N, V) = \frac{1}{N!} \int \frac{\prod d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)}$$

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \Rightarrow$$

$$Z_c(T, N, V) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \int d^3p \cdot e^{-\frac{p^2}{2mT}} \right)^N = \frac{1}{N!} [Z_c(N=1, T, V)]^N \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} Z_{gc}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( e^{\beta \mu} \cdot \frac{V}{h^3} \cdot (2\pi mT)^{\frac{3}{2}} \right)^N \\ &= \exp \left[ e^{\beta \mu} \cdot V \cdot \left( \frac{2\pi mT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \end{aligned}$$

Le grand potentiel :

$$\Phi = -T \ln Z_{gc} = -V \cdot T \cdot e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \left( \frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Et on peut en déduire les grandeurs thermodynamiques :

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = V \cdot e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \left( \frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right)$$

$$p = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} = T \cdot e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \left( \frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = V \cdot e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \left( \frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Si on réexprime  $S$  et  $p$  en fonction de  $N$  (à la place de  $\mu$ ), alors on retrouve les mêmes résultats que pour l'ensemble canonique :

$$S = N \cdot \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right) = N \left( \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \cdot \left( \frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right)$$

$$p = \frac{NT}{V}$$

## 9 Systèmes avec interaction

### 9.1 Gaz réel et développement du viriel

Jusqu'ici, on a considéré des systèmes simples sans interactions (gaz parfait, oscillateur harmonique, etc). Maintenant, on va appliquer les méthodes de la physique statistique aux systèmes avec interaction.

Considérons un gaz avec interaction : son hamiltonien est donné par :

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

L'équation d'état n'est plus celle du gaz parfait; cependant, elle s'en approche dans la limite de basse densité  $\rho \rightarrow 0$  (gaz très dilué). On peut obtenir les corrections à l'équation du gaz parfait sous forme d'une série de puissances de la densité :

$$\frac{p}{T} = \rho + b_2(T) \rho^2 + b_3(T) \rho^3 + \dots + b_n(T) \rho^n + \dots$$

où  $b_1(T) = 1$  et chaque coefficient  $b_i(T)$  ne dépend que de la température. C'est le *développement du viriel*. Ces coefficients peuvent être calculés de façon systématique; dans la suite, nous nous limiterons au calcul de  $b_2(T)$ .

Pour calculer les coefficients du viriel, il est pratique d'utiliser l'ensemble grand-canonique.

On commence par calculer la fonction de partition : posons  $\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mT}}$  : c'est une grandeur qui a la dimension d'une longueur (en mécanique quantique, cette grandeur correspond à la longueur d'onde à température  $T$ ), et soit

$$z = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

On peut exprimer la fonction de partition en fonction de  $z$  :

$$\begin{aligned} Z_{gc}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( e^{\beta\mu} \cdot \frac{1}{h^3} \cdot (2\pi mT)^{\frac{3}{2}} \right)^N \cdot \underbrace{\left[ \int e^{-\beta U(q_1, \dots, q_N)} \cdot \prod_{i=1}^N dq_i \right]}_{A_N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} A_N \end{aligned}$$

où

$$A_N = \int dq_1 \dots \int dq_N \cdot \exp \left[ -\frac{1}{T} U(q_1, \dots, q_N) \right] \quad (10)$$

Les trois premiers coefficients sont

- $A_0 = 1$
- $A_1 = V$  car il faut au moins deux particules pour avoir des interactions.
- $A_2 = \int \int dq_1 dq_2 \cdot \exp[-\beta U(|q_1 - q_2|)]$  : l'interaction à deux corps ne dépend que de la distance entre les deux particules.

Pour le calcul de  $A_2$  dans la limite thermodynamique, on pose  $q = q_1 - q_2$ ,  $Q = (q_1 + q_2)/2$ , avec le Jacobien  $\left| \frac{\Delta(q_1, q_2)}{\Delta(q, Q)} \right| = 1$ , et on suppose que le volume est assez grand pour pouvoir négliger les effets de bord,  $\Rightarrow$

$$A_2 \simeq \int \int dq dQ \cdot \exp[-\beta U(q)] = V \int \exp[-\beta U(q)] \cdot dq$$

L'équation d'état s'obtient facilement à partir du grand potentiel

$$\Phi = -pV = -T \ln Z_{gc} \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{T} = \frac{1}{V} \ln Z_{gc}$$

avec  $Z_{gc}$  réexprimée en fonction du nombre de particules (ou de la densité)

$$\langle N \rangle = T \frac{\partial}{\partial \mu} (\ln Z_{gc}) = z \frac{\partial}{\partial z} (\ln Z_{gc}) \quad \Rightarrow \quad \rho(z) = \frac{\langle N \rangle}{V} = z \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{V} \ln Z_{gc} \right)$$

Développons  $\frac{1}{V} \ln Z_{gc}$  en puissance de  $z$  :

$$\frac{1}{V} \ln Z_{gc} = \frac{p}{T} = z + \frac{a_2}{2!} z^2 + \frac{a_3}{3!} z^3 + \dots$$

et donc

$$\rho(z) = z + a_2 z^2 + \frac{a_3}{2!} z^3 + \frac{a_4}{3!} z^4 + \dots$$

Pour obtenir  $\frac{p}{T}$  en fonction de  $\rho$ , il faut éliminer  $z$  entre les deux séries. Faisons le à l'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \rho(z) &= z + a_2 z^2 + o(z^3) \Rightarrow \\ z &= \rho(z) - a_2 z^2 + o(z^3) = \rho(z) - a_2 \rho(z)^2 + o(\rho(z)^3) \end{aligned}$$

On remplace l'expression de  $z$  dans celle de  $\frac{p}{T}$ , et on trouve au deuxième ordre:

$$\frac{p}{T} = \rho - a_2 \rho^2 + \frac{a_2}{2} \rho^2 + O(\rho^3) = \rho - \frac{a_2}{2} \rho^2 + O(\rho^3)$$

On en conclut que le deuxième coefficient du développement du viriel est  $b_2 = -\frac{a_2}{2}$

Il faut maintenant calculer  $a_2$ .

$$\begin{cases} Z_{gc} = A_0 + z A_1 + z^2 \frac{A_2}{2} + o(z^3) \\ \ln(1+z) = z - \frac{z^2}{2} + o(z^3) \end{cases} \Rightarrow$$

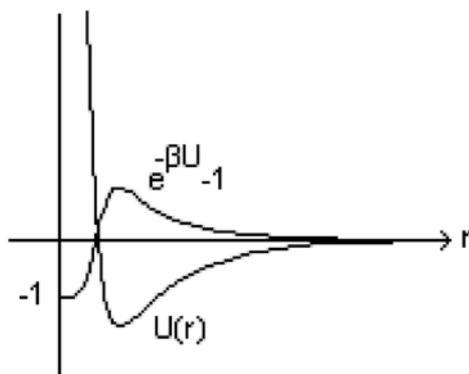
$$\frac{1}{V} \ln Z_{gc}(z) = \frac{1}{V} \left[ A_1 z + \frac{A_2}{2} z^2 - \frac{A_1^2}{2} z^2 + o(z^3) \right] \Rightarrow$$

$$a_2 = \frac{1}{V} (A_2 - A_1^2)$$

Des expressions pour  $A_1$  et  $A_2$  (dans la limite thermodynamique), on tire

$$a_2 = \int d^3q \cdot [e^{-\beta U(q)} - 1]$$

Typiquement,  $U(r)$  est un potentiel moléculaire fortement répulsif à l'origine, et intégrable à l'infini. Pour un tel potentiel : à  $r \rightarrow 0$ ,  $e^{-\beta U} - 1 \rightarrow -1$  ; à  $r \rightarrow \infty$ ,  $e^{-\beta U} - 1 \sim \beta U$  est aussi intégrable à l'infini.

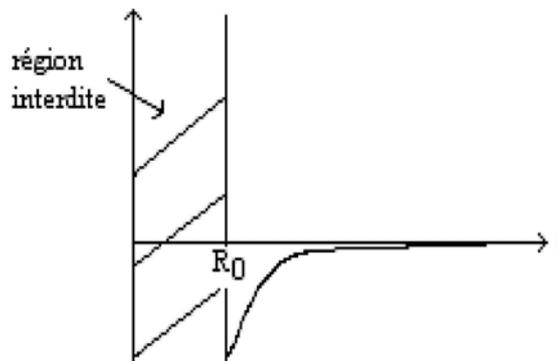


Le signe de  $a_2$  détermine si l'interaction est effectivement attractive ou répulsive. Lorsque l'attraction domine,  $a_2 > 0$  et  $p < p_{\text{gaz parfait}} = \rho T$ . Si par contre c'est la répulsion qui domine,  $a_2 < 0$  et  $p > p_{\text{gaz parfait}}$ .

Pour des sphères dures impénétrables de rayon  $R/2$  sans attraction,

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < R \\ 0 & \text{si } r > R \end{cases} \Rightarrow a_2 = - \int_{|q| < R} d^3q = -\frac{4}{3}\pi R^3 < 0 \quad \text{et} \quad b_2 = -\frac{a_2}{2} = \frac{2}{3}\pi R^3$$

Exercice : considérer des sphères impénétrables de rayons  $r_0$  mais qui interagissent avec un potentiel  $U(r)$  qui correspond à la force de Van Der Waals, et qui a la forme suivante :



$U$  est "infiniment" répulsif si  $r < 2r_0$ , et attractif sinon. Dans ce cas,  $b_2$  dépend de la température, et on trouve, dans la limite de faible densité, la formule de Van der Waals :

$$\left(p + \frac{\alpha}{V^2}\right) (V - V_0) = T$$

où  $V_0$  correspond à une correction due au volume exclu.

Mentionnons pour terminer qu'il est possible de définir un algorithme systématique pour calculer les coefficients du viriel appelé développement de Mayer. Ces coefficients sont alors donnés par des intégrales multiples de produits de fonctions de Mayer ( $e^{-\beta U(q)} - 1$ ).

## 9.2 Modèle d'Ising, brisure de symétrie et approximation du champ moyen

On considère un système réticulaire ("lattice system") de "spins" à deux états possibles  $\sigma = \pm 1$ , sur un réseau carré de  $N$  sites (en  $d$  dimensions). Il peut s'agir de spins quantiques  $s = \frac{1}{2}$ , ou bien d'un système classique avec deux états microscopiques, par exemple un moment magnétique avec une anisotropie qui l'aligne parallèlement à un axe de sorte que les valeurs possibles soient  $\pm\mu$ .

Sur chaque site  $i$  du réseau, on ne considère que la variable  $\sigma_i = \pm 1$ . Un état du système est caractérisé par le N-uple  $(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ , donc l'espace des configurations est  $\Omega = \{1, -1\}^N$ , et on a  $2^N$  états possibles.

Le hamiltonien (l'énergie) du système dans l'état  $\{\sigma_i\} = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$  est

$$H(\{\sigma_i\}) = - \sum_{\{i,j\}} J_{ij} \cdot \sigma_i \cdot \sigma_j$$

et la fonction de partition est

$$Z(T) = \sum_{\{\sigma_i\} \in \Omega} e^{-\frac{H(\{\sigma_i\})}{T}}$$

où  $J_{ij}$  est la constante d'interaction entre les deux sites  $i$  et  $j$ . On peut distinguer les deux cas suivants :

- $J_{ij} > 0$ : l'énergie est minimale si les spins sont parallèles; on parle de constantes d'interaction *ferromagnétiques*.
- $J_{ij} < 0$ : les spins ont tendance d'être antiparallèles afin de minimiser l'énergie; on parle dans ce cas de constantes d'interaction *antiferromagnétiques*.

Sur des réseaux "bipartites" (qui peuvent être divisés en deux sous-réseaux A et B telle que toutes les connections se font entre A et B uniquement), les modèles d'Ising avec  $J$  et  $-J$  sont équivalents.



En effet, inverser  $\sigma_j \rightarrow -\sigma_j$  sur tous les sites B est équivalent à changer  $J$  en  $-J$ .

Le modèle d'Ising est un modèle de ferromagnétisme (où une brisure de la symétrie de rotation des moments magnétiques conduit à une aimantation spontanée non nulle); Il joue aussi un rôle très important dans l'étude de la théorie des transitions de phases. Bien que le système soit facile à définir, son comportement est très compliqué.

L'existence ou non d'une transition de phase dépend de la dimension du système. On peut résoudre de façon exacte le modèle d'Ising si  $d = 1, 2$ , et on trouve les résultats suivants :

- $d = 1$  : pas de transition de phase
- $d = 2$  : transition de phase à une température  $T_c$  : à  $T < T_c$ , on trouve une aimantation moyenne  $\langle \sigma_i \rangle \neq 0$ , et à  $T > T_c$ ,  $\langle \sigma_i \rangle = 0$
- $d > 2$  : pas de solution exacte mais numériquement, on trouve une transition de phase à une température finie  $T_c$ .

La théorie des transitions de phase est un sujet avancé qui sera étudié dans le cours de physique statistique III. Dans notre cours, on va considérer le modèle d'Ising dans l'approximation du champ moyen. Cette approximation ne dépend pas de la dimension du système, elle est exacte dans la limite  $d \rightarrow \infty$ , et donne un faux résultat dans le cas  $d = 1$ . Pour des dimensions intermédiaires, elle ne donne qu'une description qualitative de la transition.

On dit qu'on a une brisure de symétrie quand l'état du système présente moins de symétries que son hamiltonien.

Une transition de phase dans le modèle d'Ising est associée à une brisure de symétrie : la symétrie  $\{\sigma_i\} \rightarrow \{-\sigma_i\}$  ne change pas l'énergie  $H(\{\sigma_i\})$  du système, ni sa fonction de partition. Donc on trouve :

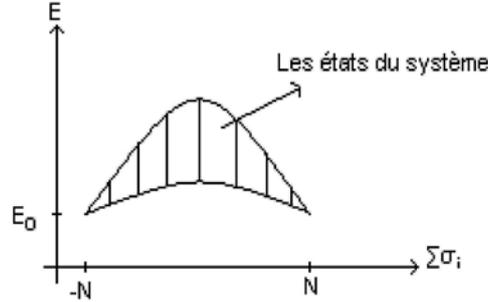
$$\langle \sigma_k \rangle = \frac{1}{Z(T)} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_k \cdot e^{-\frac{H(\{\sigma_i\})}{T}} = 0$$

car pour chaque état  $\{\sigma_i\}$ , il existe un état  $\{-\sigma_i\}$  et

$$\sigma_k \cdot e^{-\frac{H(\{\sigma_i\})}{T}} + (-\sigma_k) \cdot e^{-\frac{H(\{-\sigma_i\})}{T}} = 0$$

où  $\sigma_k$  représente un site  $k$  particulier. Ceci est toujours le cas dans un système *fini*. Mais *dans la limite thermodynamique*  $N \rightarrow \infty$ , à températures suffisamment basses  $T < T_c$ , on peut avoir le phénomène de *brisure de symétrie* :  $\langle \sigma_k \rangle \neq 0$ .

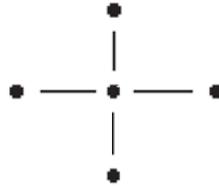
La raison est la suivante :



$E_0$  représente l'énergie fondamentale du système. Dans le cas  $J$  positif, cette énergie correspond au deux états fondamentaux :  $\omega_+ = (1, 1, 1, \dots)$  et  $\omega_- = (-1, -1, -1, \dots)$ .

$$E_0 = H(\omega_{\pm}) = - \sum_{\{i,j\}} J_{ij} = -\frac{N}{2} \cdot \bar{J}$$

où  $\bar{J} = \sum_i J_{ij}$  est la somme des constantes d'interaction connectées à un site  $j$  particulier.



Pour un réseau carré  $d$ -dimensionnel, avec l'interaction  $J$  entre plus proches voisins, on trouve que  $\bar{J} = 2 \cdot d \cdot J$ ; (par exemple, pour  $d = 2$ , chaque site a 4 plus proches voisins).

A  $T = 0$ , les fluctuations thermiques sont nulles et le système se trouve dans l'un des deux états  $\omega_{\pm}$  donc la symétrie est brisée. Formellement, on peut introduire un champ magnétique infinitésimal  $B$  qui favorise l'un des deux états fondamentaux :  $H \rightarrow H - B \sum \sigma_i$ . Grâce à ce champ, une des deux probabilités ( $p_+$  et  $p_-$ ) est nulle, l'autre vaut un, donc  $\langle \sigma_i \rangle = p_+ - p_- = -1$  si  $B$  est négative,  $+1$  si  $B$  est positive. Après, on prend la limite  $B \rightarrow 0$ , mais la limite  $\lim_{B \rightarrow 0} \langle \sigma_i \rangle = \pm 1$  reste non-nulle.

A une température finie  $T > 0$ , dans un système fini,  $\lim_{B \rightarrow 0} \langle \sigma_i \rangle = 0 \Rightarrow$  pas de brisure de symétrie.

Dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$  à  $T < T_c$ , les limites ne commutent pas et on trouve  $\lim_{B \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \sigma_i \rangle \neq 0$ . La possibilité d'obtenir une telle phase dépend du système et de sa dimension.

Une description qualitative de la brisure de symétrie est *l'approximation du champ moyen* :

Considérons un spin au site  $i$ . Il est soumis à l'interaction des spins voisins qui créent un champ local aléatoire  $B_i = \sum_{j \neq i} J_{ij} \sigma_j$ . L'approximation du champ moyen consiste à remplacer le champ  $B_i$  par sa valeur moyenne

$$\langle B_i \rangle = \sum_{j \neq i} J_{ij} \langle \sigma_j \rangle = \bar{J} \cdot m$$

où  $m = \langle \sigma_j \rangle$  est l'aimantation moyenne. Si on applique un champ externe  $B$ , le champ effectif ressenti par le spin au site  $i$  est

$$B_{eff} = \bar{J} \cdot m + B$$

Le hamiltonien effectif pour ce spin  $\sigma_i$  est

$$H_{eff} = -B_{eff} \cdot \sigma_i$$

donc, la fonction de partition est

$$Z(T) = \sum_{\sigma_i = \pm 1} \exp\left(\frac{B_{eff} \cdot \sigma_i}{T}\right)$$

et l'aimantation

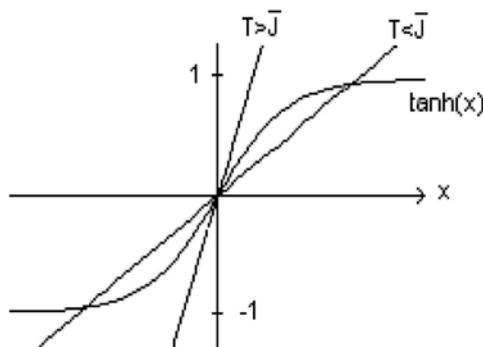
$$m = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_i = \pm 1} \sigma_i \cdot \exp\left(\frac{B_{eff} \cdot \sigma_i}{T}\right) = \frac{\exp(\beta \cdot B_{eff}) - \exp(-\beta \cdot B_{eff})}{\exp(\beta \cdot B_{eff}) + \exp(-\beta \cdot B_{eff})}$$

$$m = \tanh\left(\frac{\bar{J} \cdot m + B}{T}\right)$$

On considère maintenant le système en absence de champ extérieur,  $B = 0$ . L'équation qui détermine l'aimantation moyenne est

$$\tanh x = \frac{T}{\bar{J}} x$$

où  $x = m\bar{J}/T$ . Graphiquement, on trouve

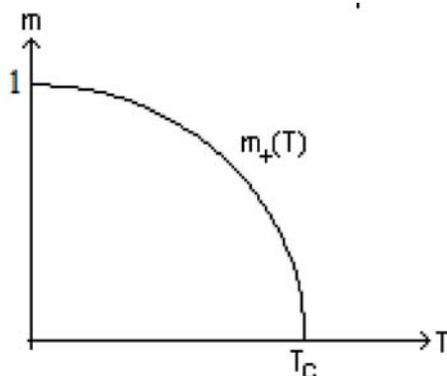


- à  $T > T_c$ : on a  $m = 0$  comme solution unique

- $T < T_c$ :  $m = 0$  n'est pas une solution physique (pas un minimum de l'énergie libre) et on a deux solutions possibles :  $m_+$  et  $m_- = -m_+$  qui correspondent à une aimantation spontanée non-nulle.

Ici  $T_c$  est la température de transition (la température critique). Pour notre modèle d'Ising, dans l'approximation du champ moyen,  $T_c = \bar{J}$ .

Dans la limite  $T \rightarrow 0$ , la pente de la droite tend vers 0 et le point  $x_+ \rightarrow +\infty$ . Dans cette limite, on peut approximer  $\tanh x_+ \approx 1$ , et par conséquent  $x \approx \bar{J}/T \Rightarrow m_+ \rightarrow 1$ .



**Remarque :** Une autre interprétation de l'approximation du champ moyen est donnée par la méthode variationnelle (voir exercice) : on considère une distribution de probabilité indépendante pour chaque spin :

$$\begin{aligned} P(\sigma = +1) &= p_+ \\ P(\sigma = -1) &= p_- \end{aligned}$$

avec  $p_+ + p_- = 1$ . Ensuite, on minimise l'énergie libre  $F = U - TS$  et on retrouve la même équation que dans l'approximation du champ moyen.

## 10 Description statistique de systèmes quantiques

Il existe beaucoup de similarités entre la mécanique statistique quantique et classique, mais certains détails sont différents. La différence principale de la description statistique réside dans l'introduction de la *matrice-densité* (l'opérateur-densité) qui remplace la distribution de probabilité dans l'espace des phases.

### 10.1 Matrice-densité

En mécanique quantique, on considère un espace de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Les états quantiques du système sont caractérisés par des fonctions d'ondes  $\psi \in \mathcal{H}$  (des ket-vecteurs  $|\psi\rangle$ ). Comme  $\mathcal{H}$  est muni d'un produit scalaire  $\langle \cdot | \cdot \rangle$ , pour chaque ket-vecteur, il existe un bra-vecteur, élément du dual de  $\mathcal{H}$  qu'on note  $\langle \psi |$ . Une observable  $\hat{f}$  est un opérateur sur  $\mathcal{H}$  et sa moyenne dans l'état  $|\psi\rangle$  est donnée par  $\langle \hat{f} \rangle = \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle$ .

Si on veut introduire une description statistique, on doit considérer un mélange statistique de différents états  $\psi_i$ . Notons par  $p_i$  la probabilité de l'état  $\psi_i$ , alors la moyenne (*statistique et quantique*) de  $\hat{f}$  devient :

$$\langle \hat{f} \rangle = \sum_i p_i \cdot \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{f})$$

où  $\text{Tr}$  dénote la trace d'une matrice et

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

est la *matrice-densité*.

Preuve :

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{f}) &= \sum_j \langle \psi_j | \hat{\rho} \cdot \hat{f} | \psi_j \rangle = \sum_j \langle \psi_j | \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{f} | \psi_j \rangle = \\ &= \sum_{i,j} p_i \cdot \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle \cdot \langle \psi_j | \psi_i \rangle = \sum_i p_i \cdot \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_i \rangle \end{aligned}$$

Noter que  $|\psi_i\rangle \langle \psi_i|$  n'est autre que le projecteur  $P_i$  sur l'état  $\psi_i$  (il satisfait  $P_i^2 = P_i$ ).

La matrice-densité est une description d'un système quantique qui est plus générale que la description en terme de fonction d'onde  $\psi$  : elle consiste en un mélange statistique (classique !) de différents états quantiques. Le calcul de la moyenne suivant  $\langle \hat{f} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \cdot \hat{f})$  contient les deux moyennes : la moyenne quantique  $\langle \psi_i | \cdot | \psi_i \rangle$  sur chaque état ainsi que la moyenne classique  $\sum_i p_i(\cdot)$ . Mais dans la matrice-densité, il est impossible de dissocier ces deux moyennes.

**Remarque :** Pour une même matrice-densité, plusieurs décompositions  $\sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$  peuvent être possibles (la décomposition n'est pas forcément unique).

## 10.2 Propriétés de la matrice-densité

1.  $\hat{\rho}$  est hermitienne ;  $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$

preuve :  $\hat{\rho}^\dagger = \left( \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right)^\dagger = \sum_i p_i^* \cdot |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \hat{\rho}$  car  $p_i$  est réel.

2.  $\text{Tr}\hat{\rho} = 1$ .

preuve :  $\text{Tr}\hat{\rho} = \sum_i p_i \text{Tr} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_i p_i = 1$ .

3. Toutes les valeurs propres de  $\hat{\rho}$  se trouvent dans  $[0, 1]$  .

preuve :

$\hat{\rho}$  est hermitienne donc elle peut être diagonalisée dans une base orthonormée (car  $\mathcal{H}$  est muni d'un produit scalaire) :  $\hat{\rho} = \sum_k \lambda_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|$ .

$$\lambda_k = \langle \phi_k | \hat{\rho} | \phi_k \rangle = \langle \phi_k | \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \phi_k \rangle = \sum_i p_i \cdot \underbrace{|\langle \psi_i | \phi_k \rangle|^2}_{\substack{\text{le recouvrement} \\ \text{de deux états}}} \geq 0$$

et  $\text{Tr}\hat{\rho} = \sum_k \lambda_k = 1$

$\Rightarrow \lambda_k \in [0, 1]$

On a prouvé que toutes les matrices-densité  $\hat{\rho} = \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$  avec  $\sum_i p_i = 1$  et  $p_i \in [0, 1]$  obéissent aux propriétés 1, 2 et 3. On peut établir la réciproque, c'est à dire que toute matrice qui obéit à 1, 2 et 3 peut être représentée comme une matrice-densité  $\hat{\rho} = \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$  (suit de la propriété 1) avec  $p_i \in [0, 1]$  (propriété 3) et  $\sum_i p_i = 1$  (propriété 2).

Donc, les propriétés 1, 2 et 3 forment des conditions nécessaires et suffisantes pour définir l'espace de toutes les matrices-densité.

**Exercice :** prouver que l'espace des matrices-densités est un domaine convexe de l'espace des opérateurs sur  $\mathcal{H}$ .

### 10.3 Etats purs, états mixtes

- Un état pur peut être représenté par une fonction d'onde  $\psi \in \mathcal{H}$ .
- Un état mixte est un état (statistique) qui n'est pas pur, donc qui est représenté par une matrice-densité  $\hat{\rho}$  mais pas par un vecteur de  $\mathcal{H}$ .

Pour les distinguer, on calcule  $\hat{\rho}^2$ ; en effet, pour un état pur, la matrice-densité dans une base contenant  $\psi$  est donnée par  $\hat{\rho} = |\psi\rangle \langle \psi| \Rightarrow \hat{\rho}^2 = |\psi\rangle \langle \psi | \psi\rangle \langle \psi| = \hat{\rho}$ .

Et réciproquement, si  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ , alors, en écrivant  $\hat{\rho}$  dans une base de vecteurs propres (où elle est diagonale), on a que les valeurs propres de  $\hat{\rho}$  vérifient :  $\lambda_k^2 = \lambda_k \Rightarrow \lambda_k \in \{0, 1\} \forall k$ , mais  $\sum_k \lambda_k = 1 \Rightarrow$  il y a une seule valeur propre  $\lambda_i = 1$ , et les autres sont toutes nulles  $\lambda_{k \neq i} = 0$ , donc  $\hat{\rho} = |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$  est une matrice-densité d'un état pur.

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho} \Leftrightarrow \hat{\rho} \text{ correspond à un état pur}$$

### 10.4 Interprétation de la matrice-densité

On peut donner deux interprétations différentes de la matrice-densité :

1. Une interprétation probabiliste : le système a des probabilités classiques de se trouver dans les différents états  $\psi_i$
2. Une interprétation à partir d'un sous-système  $\Sigma$  : on prépare un système formé du système  $\Sigma$  couplé à un réservoir  $R$  dans un état quantique pur décrit par une fonction d'onde  $\Psi_{R+\Sigma}$ . Si on ne connaît pas l'état du réservoir  $R$  après la séparation des deux sous-systèmes, alors l'état de  $\Sigma$  est décrit par la matrice-densité  $\text{Tr}_R |\Psi_{R+\Sigma}\rangle \langle \Psi_{R+\Sigma}|$  où la trace est prise sur les coordonnées du réservoir.

La différence entre les deux interprétations est plutôt philosophique et ne nous intéresse pas dans ce cours (elle est reliée à la théorie de la mesure quantique).

### 10.5 Evolution de $\hat{\rho}$ au cours du temps en mécanique quantique

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle = H |\psi_i\rangle \Rightarrow \text{conjugaison} \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i| = \langle \psi_i| H \text{ donc}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right) \\
&= i\hbar \sum_i p_i \left( \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle \right) \langle \psi_i| + i\hbar \sum_i p_i \cdot |\psi_i\rangle \left( \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i| \right) \\
&= \sum_i p_i \cdot (H |\psi_i\rangle \langle \psi_i| - |\psi_i\rangle \langle \psi_i| H)
\end{aligned}$$

finalement on trouve l'équation de Schrödinger pour la matrice-densité :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [H, \hat{\rho}]$$

La matrice-densité reste invariante au cours du temps si elle commute avec le Hamiltonien  $H$ .

Si on écrit la matrice-densité dans la base des vecteurs propres  $\psi_i$  de  $H$  :  $H |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$ , et comme  $\rho_{ij} = \langle \psi_i | \hat{\rho} | \psi_j \rangle \Rightarrow$  l'équation de Schrödinger devient :

$$\begin{aligned}
\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} \right)_{ij} &= \langle \psi_i | [H, \hat{\rho}] | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | H \cdot \hat{\rho} | \psi_j \rangle - \langle \psi_i | \hat{\rho} \cdot H | \psi_j \rangle \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{ij} &= (E_i - E_j) \rho_{ij} \Rightarrow \\
\rho_{ij}(t) &= \rho_{ij}(t_0) \cdot \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (E_i - E_j) (t - t_0) \right]
\end{aligned}$$

On en déduit que les éléments diagonaux de la matrice-densité sont invariants au cours du temps. Les éléments non-diagonaux par contre oscillent avec une fréquence  $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$ .

Si la matrice-densité est diagonale dans cette base, elle reste invariante au cours du temps:  $\rho_{ij} = p_i \cdot \delta_{ij}$ . Les éléments diagonaux  $p_i$  sont les probabilités d'occuper les états  $\psi_i$  propres de l'hamiltonien.

## 11 Distribution de Gibbs pour les systèmes quantiques

A l'équilibre,  $\dot{\rho}_{ij} = 0 \Rightarrow \hat{\rho}$ , la matrice-densité, est diagonale dans une base des vecteurs propres du Hamiltonien. Dans cette base,  $\rho_{ij} = p_i \delta_{ij}$  où  $p_i$  est la probabilité d'occuper l'état  $i$ . On a que  $\forall i, 0 \leq p_i \leq 1$  et  $\sum_i p_i = 1$ . On va donc utiliser la même démarche que pour les systèmes classiques; cependant, la justification sera plus subtile.

- En mécanique statistique classique, le théorème de Liouville et l'hypothèse ergodique assurent l'équiprobabilité de tous les états microscopiques qui ont la même énergie.
- En mécanique statistique quantique, les conditions  $\dot{p}_i = 0$  remplacent le théorème de Liouville. A la place de l'hypothèse ergodique, on fait l'hypothèse que tous les états ayant la même énergie sont équiprobables. Cette équidistribution peut être

vue comme le résultat d'une faible interaction avec le milieu extérieur. Pour le voir considérons deux états  $i$  et  $j$  qui ont une même énergie  $E$ . Il y a des transitions (peu fréquentes) entre ces deux états  $i \leftrightarrow j$  et ainsi toutes les combinaisons linéaires  $\alpha_i|i\rangle + \alpha_j|j\rangle$  sont équiprobables  $\Rightarrow p_i = p_j$ . Une justification rigoureuse est très difficile à obtenir, et la preuve générale manque toujours. Dans ce cours, on postulera tout simplement que les probabilités sont des fonctions de l'énergie :  $p_i = p(E_i)$ .

Comme dans le cas classique, on peut considérer trois types d'ensembles :

1. le microcanonique
2. le canonique
3. le grand-canonique

### 11.1 L'ensemble microcanonique :

$$p_i = \begin{cases} \text{constante} & E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Faire des calculs dans cet ensemble n'est pas très pratique; il peut être utilisé pour des systèmes avec un spectre d'énergie continu, comprenant des états à énergie entre  $E_0$  et  $E_0 + \delta E$ , mais il devient mal défini dans le cas des systèmes à spectre discret, s'il n'y a pas d'états à énergie entre  $E_0$  et  $E_0 + \delta E$ .

### 11.2 L'ensemble grand-canonique :

Avec le nombre de particules variable. Les particules indiscernables quantiques peuvent être des bosons ou des fermions. Cet ensemble sera traité dans le chapitre suivant.

### 11.3 L'ensemble canonique et distribution de Gibbs :

Les formules principales sont les mêmes que celle de la mécanique statistique classique:

1. La distribution de Gibbs :

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right)$$

2. La fonction de partition (canonique) :

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right)$$

3. L'entropie :

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

... et toutes les relations thermodynamiques demeurent identiques.

Les formules ci-dessus peuvent être réécrites dans le formalisme de la matrice-densité

$$Z = \text{Tr} \left[ \exp \left( -\beta \hat{H} \right) \right]$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien quantique.

Pour la matrice-densité on obtient

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp \left( -\beta \hat{H} \right)$$

et pour l'entropie

$$S = -\text{Tr} [\hat{\rho} \ln \hat{\rho}]$$

L'écriture  $\ln \hat{\rho}$  doit être comprise comme l'opérateur  $\ln \hat{\rho}$  qui est diagonal dans la même base que  $\hat{\rho}$  mais dont les valeurs propres sont le logarithme de celles de  $\hat{\rho}$ . Voici l'algorithme qui permet de calculer  $\ln \hat{\rho}$  :

- On diagonalise  $\hat{\rho}$  à l'aide d'une matrice unitaire  $U$  :  $\hat{\rho}' = U^{-1} \hat{\rho} U = \text{diag} (p_1, \dots, p_N)$ . Ceci est possible car la matrice-densité est hermitienne.
- On définit  $\ln \hat{\rho}' := \text{diag} (\ln p_1, \ln p_2, \dots, \ln p_N)$ .
- On retrouve  $\ln \hat{\rho}$  en effectuant le changement de base inverse :  $\ln \hat{\rho} = U (\ln U^{-1} \hat{\rho} U) U^{-1}$ .

**Remarque :** La deuxième étape est bien définie si tous les  $p_i$  sont strictement positifs. Cependant, l'existence d'un (ou de plusieurs)  $i$  telle que  $p_i = 0$  ne pose aucun problème car  $\hat{\rho} \ln \hat{\rho}$  sera toujours bien définie puisque  $\lim_{p \rightarrow 0} (p \ln p) = 0$ .

## 11.4 Exemple 1 : Vibrations quantiques : un oscillateur harmonique à température finie

L'hamiltonien est donné par  $H = \frac{\omega \hbar}{2} (p^2 + q^2)$ . Le spectre d'énergie est discret et est donné par :  $E_n = \omega \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right)$  pour  $n = 0, 1, 2, \dots$

La fonction de partition

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\omega \hbar}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\frac{\omega \hbar}{T}} \right)^n = e^{-\frac{\omega \hbar}{2T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\omega \hbar}{T}}} = \frac{1}{2 \sinh \left( \frac{\omega \hbar}{2T} \right)}$$

La matrice-densité dans la base des états propres de  $H$  est donnée par :

$$\hat{\rho}_{ij} = \delta_{ij} \cdot \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{T}}$$

L'énergie moyenne à cette température  $T$  est donnée par :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sinh \left( \frac{\omega \hbar}{2} \beta \right) = \frac{\omega \hbar}{2} \coth \left( \frac{\omega \hbar}{2T} \right)$$

et la chaleur spécifique :

$$c = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\alpha^2}{\sinh^2 \alpha} \quad \text{où} \quad \alpha = \frac{\omega \hbar}{2T}$$

Notez que dans le cas classique,  $\langle E \rangle = T$  et  $c = 1$  (théorème d'équipartition avec deux degrés de liberté).

Etudions maintenant les deux situations limites :

1.  $T \gg \hbar\omega$  : dans ce cas,  $\alpha \ll 1$ , et donc

$$\langle E \rangle \approx \frac{\omega \hbar}{2} \cdot \frac{1}{\alpha} = T, \quad c \approx 1$$

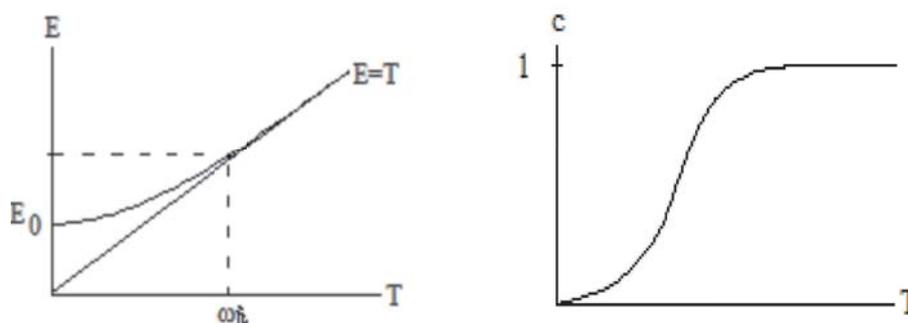
On retrouve le comportement classique !!

2. A  $T \ll \hbar\omega$  ( $\alpha \gg 1$ ) on trouve :

$$E \approx \frac{\omega \hbar}{2}, \quad c \approx 4\alpha^2 e^{-2\alpha} = \left(\frac{\omega \hbar}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\omega \hbar}{T}}$$

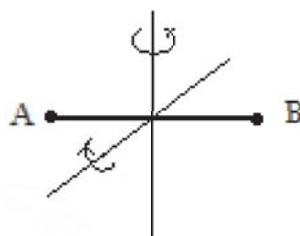
La chaleur spécifique  $c$  est exponentiellement petite dans la limite  $T \rightarrow 0$ . Généralement, pour un spectre discret on a  $c \sim e^{-\frac{\Delta E}{T}}$  où  $\Delta E$  est l'énergie de la première excitation :  $\Delta E = E_1 - E_0$ . Ce type de dépendance s'appelle le comportement "d'activation" : la première excitation est activée par la température.

Notez que le système a une seule échelle d'énergie  $\hbar\omega$ , et donc le passage du comportement quantique au comportement classique se fait à des températures d'ordre  $\hbar\omega$



## 11.5 Exemple 2 : Rotations d'une molécule à deux atomes

Considérons une molécule à deux atomes discernables (par exemple le chlorure d'hydrogène HCl) :



La molécule peut tourner suivant deux axes perpendiculaires. Si on dénote  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  les deux vitesses angulaires de rotation autour de ces deux axes, le Hamiltonien classique est donné par :

$$H = \frac{I}{2} (\Omega_1^2 + \Omega_2^2)$$

où  $I$  est le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe orthogonal à son axe et passant par son centre .

Le théorème d'équipartition donne l'énergie moyenne dans le cas *classique* :

$$\langle E \rangle = T$$

puisque la molécule possède deux degrés de liberté. On en déduit la valeur de la chaleur spécifique dans le cas classique :  $c = 1$ .

Dans le cas *quantique*, l'espace des positions ou des configurations possibles de la molécule est l'ensemble de toutes les directions  $\vec{n}$  (avec l'état correspondant à  $\vec{n} \neq$  celui correspondant à  $-\vec{n}$  car les deux atomes sont discernables) : il correspond donc à la sphère unité  $S^2$ . Le Hamiltonien est donné par

$$\hat{H} = \frac{1}{2I} (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) = \frac{1}{2I} \vec{L}^2$$

où  $L_x, L_y, L_z$  sont les moments cinétiques par rapport aux trois axes cartésiens fixes  $x, y, z$ . Vous avez vu (verrez) dans le cours de mécanique quantique que les valeurs propres de l'opérateur  $\vec{L}^2$  sont données par  $\hbar^2 l(l+1)$  donc le spectre d'énergie du système est

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

où  $l$  est le moment cinétique total. Chaque énergie  $E_l$  est dégénérée  $2l+1$  fois (à cause de la composante de  $L_z$  qui vaut  $\hbar \cdot m$  avec  $m \in \{-l, -l+1, \dots, l\}$ ).

Donc la fonction de partition

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot e^{-\beta E_l} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot \exp(-\alpha \cdot l(l+1))$$

où  $\alpha = \frac{\hbar^2}{2IT}$ . L'expression de  $Z$  est compliquée mais on peut calculer assez simplement les deux comportements limites  $T \ll \hbar^2/I$  et  $T \gg \hbar^2/I$ .

1. Températures basses,  $T \ll \hbar^2/I$  ( $\alpha \gg 1$ ) : si la valeur de  $l$  augmente, la contribution de  $\exp(-\alpha \cdot l(l+1))$  chute très rapidement, donc les termes dominants sont les premiers ( $l$  petit) : on trouve

$$Z \simeq 1 + 3e^{-2\alpha}$$

L'énergie moyenne est donc

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{T}\beta} \right) \approx -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( 3e^{-\frac{\hbar^2}{T}\beta} \right) = 3 \frac{\hbar^2}{I} \cdot e^{-\frac{\hbar^2}{T}}$$

et la chaleur spécifique

$$c = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3 \left( \frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{T}}$$

On trouve à nouveau un comportement "d'activation" avec  $\Delta E = \frac{\hbar^2}{T} = E_1 - E_0$ .

2. Dans la limite de haute température  $T \gg \hbar^2/I$  ( $\alpha \ll 1$ ), tous les termes ont une contribution non-négligeable, et la somme peut être approximée par une intégrale :

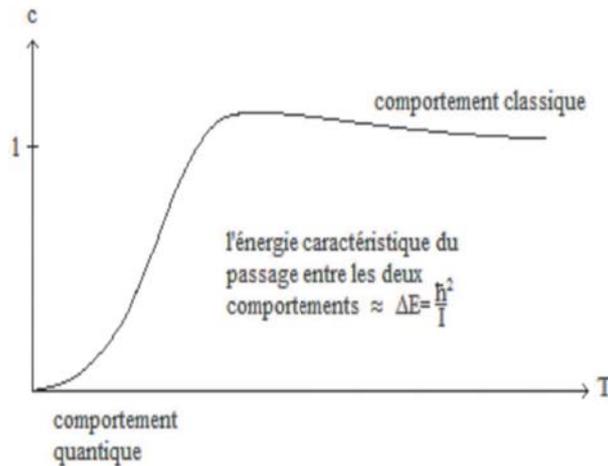
$$Z = -\frac{1}{\alpha} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{d}{dl} f(l) \quad \text{avec} \quad f(l) = e^{-\alpha l(l+1)}$$

donc

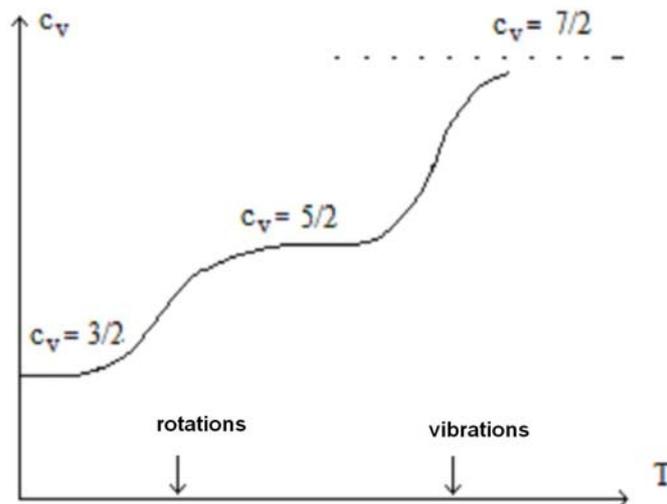
$$Z \approx -\frac{1}{\alpha} \int_{-\frac{1}{2}}^{\infty} \frac{df}{dl} dl = \frac{1}{\alpha} f\left(-\frac{1}{2}\right) \approx \frac{1}{\alpha} = \frac{2IT}{\hbar^2}$$

L'énergie moyenne vaut donc  $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\frac{2I}{\hbar^2 \beta}\right) = T$  et  $c = 1$ . On trouve à nouveau les mêmes résultats que dans le cas classique. On en déduit que la limite de haute température est en général la limite classique.

On peut calculer numériquement la fonction  $c(T)$ , et on trouve une courbe du type :



On peut utiliser les résultats des deux exemples pour décrire la chaleur spécifique d'un gaz diatomique (dont degrés de liberté internes incluent les rotations *et* vibrations. La dépendance de la chaleur spécifique de la température a la forme ci-dessous.



Le plateau à  $c_v = \frac{3}{2}$  vient de l'énergie cinétique (avec trois degrés de libertés translationnels). Quand la température augmente, les deux degrés de libertés rotationnels s'activent, et  $c_v$  devient  $\frac{5}{2}$ . Si on augmente encore la température, deux nouveaux degrés de liberté s'activent (les vibrations de la molécule à deux atomes) et la chaleur spécifique tend vers  $\frac{7}{2}$ . La courbe s'interrompt quand le gaz s'ionise (l'énergie de cohésion est du même ordre de grandeur que l'énergie de vibration).

## 12 Description grand-canonique de systèmes quantiques. Statistiques de Bose et de Fermi.

Ce chapitre introduit une description statistique pour des systèmes composés de particules quantiques indiscernables. Pour de tels systèmes, la statistique des particules joue un rôle important.

### 12.1 Bosons et Fermions

Considérons un système quantique de  $N$  particules indiscernables. Soit  $H$  le Hamiltonien total et  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$  une fonction d'onde propre de  $H$  où chaque  $x_i$  représente les coordonnées d'une particule. Puisque les particules sont indiscernables, le Hamiltonien est invariant sous une permutation de particules, et  $[H, P_{ij}] = 0$  où  $P_{ij}$  est l'opérateur permutation des particules  $i$  et  $j$ . On peut donc diagonaliser  $P_{ij}$  et  $H$  dans une base commune, donc la fonction d'onde peut être trouvée comme un vecteur propre de  $P_{ij}$ .

$P_{ij}^2 = 1$  donc les valeurs propres de cet opérateur sont  $\pm 1$ . Fait expérimental : la valeur propre de  $P_{ij}$  est toujours la même pour un type de particule donné. On peut donc distinguer :

- Les *bosons* : ce sont les particules dont la fonction d'onde est symétrique sous l'échange de deux particules :

$$\begin{aligned} P_{ij}\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) &= \psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) = \\ &= \psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N). \end{aligned}$$

En d'autres termes, ce sont les particules qui correspondent à la valeur propre  $+1$  de  $P_{ij}$ .

- Les *fermions* : ce sont les particules qui correspondent à la valeur propre  $-1$  de  $P_{ij}$  : la fonction d'onde est donc antisymétrique sous l'échange de deux particules :

$$\begin{aligned} P_{ij}\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) &= \psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) = \\ &= -\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N). \end{aligned}$$

A partir d'une fonction d'onde qui ne jouit d'aucune symétrie, on peut toujours construire une fonction d'onde symétrique et une autre antisymétrique (vecteurs propres de  $P_{ij}$ ) grâce à la procédure de symétrisation-antisymétrisation suivante :

Soit  $\sigma$  une permutation : c'est une bijection de  $\{1, 2, \dots, N\}$  dans  $\{1, 2, \dots, N\}$ . Les permutations forment un groupe. Elles sont au nombre de  $N!$ . La fonction d'onde

$$S_+\psi = \sum_{\sigma} \psi(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)})$$

est symétrique alors que

$$S_-\psi = \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \psi(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)})$$

est antisymétrique. La parité d'une permutation  $(-1)^{\sigma} \equiv P(\sigma)$  vaut 1 pour des permutations paires, et  $-1$  pour des permutations impaires. Elle peut être définie comme suit : chaque permutation peut être écrite comme un produit de  $p$  permutations de deux particules (des transpositions). La parité de la permutation est la parité de ce nombre :  $P(\sigma) = (-1)^p$ . Une transposition est donc impaire.

Il y a autant de permutations paires que de permutations impaires ( $N!/2$ ), et on a la propriété suivante :

$$P(\sigma_1\sigma_2) = P(\sigma_1) \cdot P(\sigma_2)$$

Dans le cours "Physique Statistique II", on va étudier une méthode appelée *la seconde quantification* qui permet de manipuler des fonctions symétriques et antisymétriques de manière assez simple. Cette méthode est très utile pour traiter des interactions, et on va l'appliquer pour étudier les systèmes supraconducteurs et superfluides.

Dans ce chapitre, on considère une situation plus simple : un système de  $N$  particules quantiques indiscernables *sans interaction*. Le Hamiltonien total est donné par  $H = H_1 + H_2 + \dots + H_N$  où  $H_i$  est le Hamiltonien de la particule  $i$ . Il s'agit en fait du même Hamiltonien pour chaque particule. Les fonctions d'onde propres non-symétrisée sont :  $\psi(x_1, \dots, x_N) = \psi_{k_1}(x_1) \cdot \dots \cdot \psi_{k_N}(x_N)$  où chaque  $k_i$  représente état propre du Hamiltonien à une particule  $H_i$ . La fonction d'onde symétrisée (pour des bosons) est donc :

$$S_+\psi = \sum_{\sigma} \psi_{k_1}(x_{\sigma(1)}) \cdot \dots \cdot \psi_{k_N}(x_{\sigma(N)})$$

et la fonction d'onde antisymétrisée (pour des fermions) est

$$\begin{aligned} S_-\psi &= \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \psi_{k_1}(x_{\sigma(1)}) \cdot \dots \cdot \psi_{k_N}(x_{\sigma(N)}) \\ &= \det \begin{pmatrix} \psi_{k_1}(x_1) & \dots & \psi_{k_1}(x_N) \\ \dots & & \dots \\ \psi_{k_N}(x_1) & \dots & \psi_{k_N}(x_N) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ce déterminant est appelé le *déterminant de Slater*. Il est nul si deux lignes (ou deux colonnes) sont identiques, donc tous les états  $k_i$  doivent être différents :  $k_i \neq k_j$  si  $i \neq j$  : c'est le *principe d'exclusion de Pauli* pour les fermions.

## 12.2 Des nombres d'occupations à l'espace de Fock.

Pour les bosons et les fermions, l'ensemble des états  $\{k_i\}$  détermine de manière univoque l'état quantique  $S_+\psi$  ou  $S_-\psi$ ; il est donc pratique de spécifier l'état du système par le nombre d'occupation  $n_k$  de chaque état  $k_i$ .

- Pour des fermions :  $n_k \in \{0, 1\}$  à cause du principe d'exclusion de Pauli.
- Pour des bosons :  $n_k \in \{0, 1, 2, \dots\}$

Ainsi, l'état d'un système de  $N$  bosons ou fermions est donné par les  $\{n_k\}$ , les nombres d'occupation des états à une particule (avec  $\sum_k n_k = N$ ).

Partant de l'espace de Hilbert d'une particule, on peut construire l'espace de Hilbert de  $N$  bosons ou fermions :

$\mathcal{H}$  est l'espace de Hilbert à une particule.

On définit le produit tensoriel de  $\mathcal{H}$  avec lui-même :  $\mathcal{H}^{\otimes 2} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$ , qui a une dimension égale au carré de celle de  $\mathcal{H}$ . C'est l'espace de Hilbert à deux particules (discernables). A partir d'une base  $\{\psi_i\}$  de  $\mathcal{H}$ , on obtient une base de  $\mathcal{H}^{\otimes 2}$  :  $\{\psi_i \otimes \psi_j\}$ .

On itère pour trouver  $\mathcal{H}^{\otimes N} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}$  : c'est l'espace de Hilbert à  $N$  particules discernables. Ensuite on symétrise / antisymétrise cet espace afin de trouver l'espace de Hilbert  $S_+ \mathcal{H}^{\otimes N}$  des bosons et  $S_- \mathcal{H}^{\otimes N}$  des fermions :

$$S_{\pm} (\mathcal{H}^{\otimes N}) = \text{l'image de } S_{\pm} \text{ dans } \mathcal{H}^{\otimes N}$$

Problème : quelle est la dimension de  $S_{\pm} \mathcal{H}^{\otimes N}$  ?

Solution : pour construire une base de  $S_{\pm} \mathcal{H}^{\otimes N}$ , il faut symétriser / antisymétriser une base de  $\mathcal{H}^{\otimes N}$ .

- Pour des fermions, ceci revient à choisir  $N$  états différents parmi  $M$  (nombre d'états à une particule) possibles, donc

$$\dim S_- \mathcal{H}^{\otimes N} = \begin{cases} C_M^N & \text{si } N \leq M \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

- Pour des bosons, ceci revient à placer sans exclusion  $N$  balles identiques dans  $M$  boîtes :

$$\dim S_+ \mathcal{H}^{\otimes N} = \frac{(M + N - 1)!}{(M - 1)! N!}$$

Pour un nombre de particules arbitraire, on définit

$$F_{\pm} (\mathcal{H}) = \bigoplus_{N=0}^{\infty} S_{\pm} \mathcal{H}^{\otimes N} \quad \text{l'espace de Fock}$$

Pour des fermions, si  $\dim \mathcal{H} = M < \infty$ , la dimension de l'espace de Fock est

$$\dim F_{\pm} (\mathcal{H}) = \sum_{N=0}^M C_M^N = 2^M :$$

chaque état est soit vide soit occupé !

Pour des bosons, l'espace de Fock est toujours de dimension infinie (même si on n'a qu'un seul état monoparticulaire dans  $\mathcal{H}$ , on peut y placer un nombre illimité de particules).

### 12.3 Statistiques de Bose et de Fermi.

Jusqu'ici, la discussion a été faite pour des états purs. En mécanique statistique quantique, l'état du système est donné par la matrice-densité, qui est un opérateur dans l'espace de Fock. La situation la plus simple est celle de particules sans interaction. Dans ce cas, la matrice-densité, à l'équilibre, est diagonale dans la base des états propres, et chaque état propre est caractérisé par son nombre d'occupation. Les énergies des états propres sont la somme des énergies des particules : en effet, soit l'état propre  $\psi_{\{n_k\}}$  du système total caractérisé par les nombres d'occupation  $\{n_k\}$  des états monoparticulaires  $k$ , d'énergie  $E_k$ . On a donc  $n_k$  particules qui ont une énergie  $E_k$ , donc, en appliquant le Hamiltonien total à  $\psi_{\{n_k\}}$ , on trouve :

$$E(\{n_k\}) = \sum_{k=1}^M n_k E_k$$

La conséquence de ce résultat est que, dans l'ensemble grand-canonique, les distributions des nombres d'occupation de chaque état sont indépendantes ! En effet :

$$\begin{aligned} Z_{gc}(\mu, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{T}\right) \sum_{\substack{\{n_k\} \\ \sum_{k=1}^M n_k = N}} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^M n_k E_k\right) \\ &= \sum_{\{n_k\}} \exp\left(\frac{\mu}{T} \sum_{k=1}^M n_k\right) \cdot \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^M n_k E_k\right) \\ &= \prod_{k=1}^M \sum_{n_k} e^{\beta n_k (\mu - E_k)} = \prod_{k=1}^M Z_k \end{aligned}$$

où  $Z_k$  est la fonction de partition pour l'état  $k$ . On voit que la fonction de partition factorise.

- Fermions : pour un état  $k$ , le nombre d'occupation est soit 0 soit 1, donc la fonction de partition est la suivante :

$$Z^{(F)}(E, \mu, T) = \sum_{n_k=0,1} e^{\beta n_k (\mu - E_k)} = 1 + e^{-\frac{E-\mu}{T}}$$

Le grand potentiel est

$$\Phi^{(F)} = -T \ln Z^{(F)} = -T \ln \left(1 + e^{-\frac{E-\mu}{T}}\right)$$

et le nombre d'occupation moyen à l'énergie  $E$  est donné par :

$$\langle n_F \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Phi^{(F)} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{T}} + 1}$$

C'est la *statistique de Fermi-Dirac*. On remarque que  $\langle n_F \rangle$  se trouve toujours entre 0 et 1.

- Bosons : on refait la même démarche : la fonction de partition est

$$Z^{(B)}(E, \mu, T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta n(\mu-E)}$$

On voit que pour ne pas avoir une divergence, il faut que le potentiel chimique  $\mu$  soit plus petit que tous les niveaux d'énergie  $E$  :

$$\mu < E.$$

La fonction de partition est calculée comme la somme d'une suite géométrique :

$$Z^{(B)}(E, \mu, T) = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu-E)}}$$

Le grand potentiel est donc

$$\Phi^{(B)} = T \ln \left( 1 - e^{-\frac{E-\mu}{T}} \right)$$

et le nombre d'occupation moyen à l'énergie  $E$  est

$$\langle n_B \rangle = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Phi^{(B)} = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{T}} - 1}$$

C'est la *statistique de Bose-Einstein*.

## 12.4 Algorithme pour les systèmes quantiques sans interactions.

1. Trouver le spectre du Hamiltonien à une particule.
2. Calculer les nombres d'occupation  $\langle n_i \rangle$  en fonction de  $\mu$ .
3. Si le nombre de particules est fixe (électrons, atomes, ...), le potentiel chimique s'ajuste pour produire le nombre de particules correct :

$$\sum_{k=1}^M \langle n(E_k, \mu, T) \rangle = N_{tot}$$

4. Si le nombre de particules est variable (photons, phonons, ...), le potentiel chimique vaut zéro.
5. On calcule ensuite les quantités désirées (énergie, pression, nombre de particules, ...).