

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

**Polycopié de cours:**

# **Physique statistique**

**Présenté par :**

**Dr. Samra Nehaoua**

**Octobre 2020**

# Table des matières

## Préface

Rappels	4
I. Rappels de probabilités et statistique	4
1. Dénombrement	4
2. probabilités et distributions	4
3. Probabilités composées	5
4. Probabilités conditionnelles	6
5. Lois de probabilités	8
6. Lois de probabilités discrètes	8
7. Lois de probabilité continues – Densité de probabilité	8
8. Valeur la plus probable, moyenne, variance	9
9. Exemples importants de distributions statistiques	9
a. La loi binomiale	9
b. Distribution normale ou Gaussienne	9
c. La loi de Poisson	10
II. Principes de la thermodynamique	11
a. 1er principe	11
b. 2ème principe	11
c. 3ème principe	12
Exercices	13
<b>Chapitre I : Description d'un système physique à l'équilibre</b>	<b>15</b>
1. Système physique à l'équilibre thermodynamique.	16
2. Micro-états et macro-états	16
3. Espace des phases	17
4. Densité d'états dans l'espace des phases	18
5. Principe ergodique	21
6. Entropie statistique	22
7. Propriétés de l'entropie statistique	22

8.	L'entropie statistique et l'entropie thermodynamique	23
9.	Postulat d'entropie maximale	24
	Exercices	25
	<b>Chapitre II : L'ensemble microcanonique</b>	<b>27</b>
1.	Système isolé ( $P, V, N$ )	28
2.	Application du principe d'entropie maximale- Formule de Boltzmann	28
3.	Capacité calorifique	29
4.	Fonction de partition du gaz parfait	29
4.1.	Calcul des grandeurs thermodynamiques $T, P, \mu$	30
	Exercices	31
	<b>Chapitre III : L'ensemble canonique</b>	<b>32</b>
1.	Système fermé	33
2.	Entropie statistique	33
3.	Application du principe d'entropie maximale	34
4.	Fonction de partition canonique et distribution de Boltzmann	34
5.	Energie libre $F$	35
6.	Energie interne $E$ , pression $p$ le potentiel chimique $\mu$	36
7.	Théorème d'équipartition de l'énergie	36
	Exercices	38
	<b>Chapitre IV : L'ensemble grand-canonique</b>	<b>40</b>
1.	Système ouvert	41
2.	Grand fonction de partition	41
3.	Grand potentiel thermodynamique $J(\mu, V, T)$	42
4.	Introduction en statistique quantique	43
1.	Statistique de Fermi-Dirac	43
2.	Statistique de Fermi-Dirac	44
3.	Rayonnement du corps noir	45
	Exercices	47
	Bibliographie	48

## Préface

La physique statistique est une branche de la physique qui fait appels à l'étude et la compréhension des propriétés de systèmes macroscopiques (solides, liquides, gaz, aimants,...) avec un grands nombre d'atomes ou de molécules  $N$  ( $>N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ). Elle permet de relier la physique du microscopique à celle du macroscopique et aussi d'expliquer le passage d'actions élémentaires réversibles à un phénomène macroscopique irréversible. Elle étudie les atomes où molécules qui composent les systèmes qui sont libres ou en interaction et à l'équilibre ou hors équilibre. Il est impossible de décrire tous les particules qui constituent le système, on utilise un processus de moyennage qui donne une description approchée de ce système. Ce polycopié de cours de physique statistique destiné aux étudiants de troisième année de physique théorique étudie les systèmes à l'équilibre thermodynamique qui gardant ses grandeurs macroscopiques constantes. On introduit ce manuscrit par un rappel en probabilités et statistiques, ainsi un rappel de thermodynamique. Ce manuscrit se subdivise principalement en cinq chapitres, le premier chapitre définit les systèmes à l'équilibre et ses macro-états et micro-états possibles, les trois chapitres restants sont portés sur les différents ensembles : microcanonique, canonique et grand-canonique, dans le cinquième quatrième chapitre on présente une introduction en statistique quantique, des exercices sont proposés à la fin des chapitres.

# Rappels

## I. Rappels de probabilités et statistique

### 1. Dénombrement

- Le choix multiplicatif est le nombre de manière de choisir  $p$  objets pour chacun desquels on a  $n$  choix s'écrit :

$$L_n^p = n \cdot n \dots \dots n = n^p.$$

- Une permutation de  $p$  éléments parmi  $n$  éléments est une sélection de  $p$  éléments parmi les  $n$ , dans un ordre déterminé. Le nombre de permutation ou d'arrangement  $A_n^p$  vérifie :

$$A_n^p = n \cdot (n - 1) \dots \dots \dots (n - (p - 1)) = \frac{n!}{(n-p)!}.$$

- Une combinaison à  $p$  éléments d'un ensemble à  $n$  éléments est une sélection de  $p$  éléments parmi les  $n$  sans ordre déterminé. Comme le nombre de permutations de  $p$  objets est  $p!$ , le nombre de combinaisons, noté  $\binom{n}{p}$  ou  $C_n^p$ , vérifie :

$$C_n^p = \frac{A_n^p}{p!} = \frac{n!}{p! (n - p)!}.$$

### Exemple

Un ensemble composé de trois éléments :

$$= \{a, b, c\}.$$

Il y a  $C_3^2 = 3$  combinaisons des lettres  $a$ ,  $b$  et  $c$  prises 2 à 2 mais  $A_3^2 = 6$  arrangements ( $ab$ ,  $ba$ ,  $ac$ ,  $ca$ ,  $bc$ ,  $cb$ ) et  $L_3^2 = 9$  choix.

### 2. probabilités et distributions

- Un résultat d'une expérience. est dit aléatoire s'il y a plusieurs résultats possibles.
- On appelle évènement un ensemble de résultats. (Par exemple, si on lance un dé à six faces numérotées de 1 à 6, l'évènement "le résultat est pair" correspond à l'ensemble des réalisations  $i = 2$ ,  $i = 4$ ,  $i = 6$ . Une issue (résultat) est également appelée évènement élémentaire.
- On attribue une probabilité de réalisation  $P_i$  à chaque réalisation  $i$  d'un évènement  $A$  et qu'on définit:

$$P_i = \frac{N_i}{N}.$$

Où  $N_i$  est le nombre d'issues favorables à A et  $N$  le nombre total de réalisation.

- Les probabilités vérifient, par définition, les deux propriétés suivantes :

$$0 \leq P_i \leq 1; \forall i$$

$$\sum_i p_i = 1.$$

- Si on fait plus d'expérience  $N$  ( $N \rightarrow \infty$ ), on obtient une mesure expérimentale de plus en plus précise.
- Les évènements sont équiprobables s'ils ont la même probabilité.
- Un évènement est dit impossible si sa probabilité est nulle et évènement certain a probabilité est 1.
- Les évènements incompatibles sont les évènements qui ne peuvent se réaliser simultanément.

### 3. Probabilités composées

Dans l'espace des évènements possibles  $E$ , on peut également définir des évènements composés qui correspondent à un sous-ensemble de  $E$ . Un exemple très simple est celui d'un jeu de dés : les évènements élémentaires correspondent à chacune des faces possibles tandis que l'évènement "un chiffre pair est sorti" est un évènement composé.

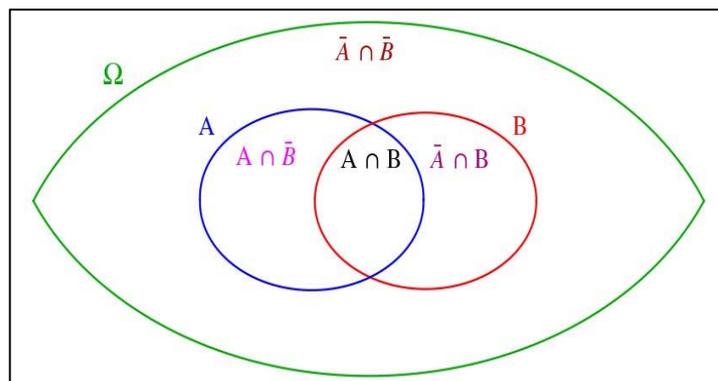


Figure 1: représentations des ensembles des évènements.

La théorie des ensembles et ses notations sont très utiles pour les probabilités. L'évènement "A et B" se note  $A \cap B$ , "A ou B" se note  $A \cup B$ . On a :

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B).$$

- $P(A \cup B) = P(A) + P(B) \iff P(A \cap B) = 0$ , A et B sont des probabilités incompatibles).

#### 4. Probabilités conditionnelles

Pour les évènements composés on écrit:

$$P(A \cap B) = P(B).P(A/B) = P(A).P(B/A).$$

$P(A/B)$  La probabilité conditionnelle d'avoir A sachant que B est produit.

$$A/B \neq B/A.$$

Si les évènements A et B sont indépendants :

$$A/B = A$$

Donc

$$P(A \cap B) = P(B).P(A)$$

#### Exemples :

##### a. Le jeu de pile ou face

Si on lance une pièce de monnaie  $N$  fois et qu'elle tombe  $N_{pile}$  fois sur pile. Si on liste tous les évènements possibles, dont le nombre  $\Omega = 2$ .



Figure 2 : évènements équiprobables

On peut considérer qu'ils doivent être équiprobables. Comme ce sont des évènements élémentaires, ils vérifient

$$P_{face} + P_{pile} = 1.$$

et

$$P_{face} = P_{pile} = 1/2.$$

##### b. Le jeu de dé

Soit l'expérience qui consiste à lancer  $N$  fois un dé à six faces. Chacune des valeurs  $1, 2, \dots, 6$  est une issue. Puisqu'on répète  $N$  fois le lancer de dé, disons qu'on obtient  $N_1$  fois le 1, ...,  $N_6$  fois le 6, on a :

$$N_1 + \dots + N_6 = N.$$

Soit l'événement : "le résultat est  $i$ ". On lui associe sa probabilité de réalisation  $P_i$  définie par le rapport du nombre d'issues favorables au nombre total de cas, soit :

$$P_i = N_i/N.$$

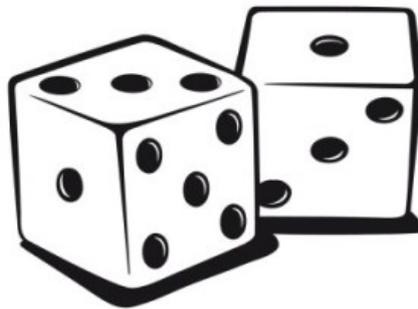


Figure 3 : événements incompatibles

On retrouve également la propriété de normalisation qui traduit le fait qu'obtenir une des valeurs 1 à 6 est une certitude.

$$\sum_{i=1}^6 P_i = 1$$

Considérons maintenant l'événement : "le résultat est pair". Les issues favorables étant 2, 4 ou 6, on en déduit que :

$$P(\text{Obtenir un 2 ou un 4 ou un 6}) = P_2 + P_4 + P_6.$$

Dans cet exemple, les issues favorables constituent des événements incompatibles, c'est-à-dire qui ne peuvent se réaliser simultanément (le tirage ne peut pas donner un 2 et un 4, par exemple).

### c. Jeu de cartes

Considérons par exemple, la probabilité associée à l'événement : "tirer soit un 4, soit un trèfle dans un jeu de 52 cartes". Les issues favorables ici sont les treize trèfles ( $4 \times 13 = 52$ ) et trois 4 (car le 4 de trèfle a déjà été compté comme issue favorable parmi les trèfles et ne doit pas être compté en double). Autrement dit, tirer un 4 et tirer un trèfle ne sont pas deux événements incompatibles puisque le 4 de trèfles existe dans le jeu. Il y a  $13+3=16$  issues favorables, la probabilité associée vaut donc :

$$P(\text{"Tirer soit un 4, soit un trèfle dans un jeu de 52 cartes"}) = 16/52 = 4/13.$$

Ou :

$$P(\text{"Tirer soit un 4, soit un trèfle dans un jeu de 52 cartes"}) = 4/52 + 13/52 - 1/52 = 4/13$$



Figure 4 : événements composés

## 5. Lois de probabilités

On effectue des mesures dont le résultat dépend de l'évènement qui s'est produit. On parle de variable aléatoire. Ces variables peuvent prendre des valeurs discrètes ou continues.

## 6. Lois de probabilités discrètes

Soit  $X$  une variable pouvant prendre un nombre de valeurs discrètes,  $x_1, \dots, x_k, \dots$ , ayant comme probabilités, respectivement,  $P_1, \dots, P_k, \dots$ , et telles que  $P_1 + \dots + P_k + \dots = 1$ .

### Exemple :

Soit  $X$  la variable aléatoire correspondant au nombre de présence des étudiants dans une unité d'enseignement de 40 séances. Les valeurs (discrètes) pouvant être prises par  $x = 0, 1, 2, 3, \dots, 40$ . Dans le cas discret où  $X$  peut prendre les valeurs  $x_n$ , on la note  $P(x_n)$  pour "la probabilité d'obtenir  $x_n$ ".

## 7. Lois de probabilité continues – Densité de probabilité

On rencontre également fréquemment le cas où la variable  $X$  peut prendre ses valeurs sur un ensemble continu  $I$ . On parle alors de variable aléatoire continue.

Pour un évènement donné, la variable aléatoire  $X$  va prendre une valeur  $x$  avec une probabilité qu'on appelle loi de probabilité. On parle également de densité de probabilité  $p(x)$ , de distribution statistique ou plus simplement de distribution. Si on s'intéresse à la probabilité que la variable aléatoire tombe dans l'intervalle élémentaire entre  $x$  et  $x + dx$ , on introduit la densité de probabilité  $p(x)$  telle que :

elle prend typiquement des valeurs dans un intervalle  $[a, b]$  (les bornes pouvant être  $\pm\infty$ ) La densité de probabilité est normée :

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b p(x)dx .$$

### Exemple

La vitesse d'une particule selon un axe (ox).

## 8. Valeur la plus probable, moyenne, variance

La valeur la plus probable  $x$  maximise la loi de probabilité  $P(x)$  ou la densité  $p(x)$ . Il peut y en avoir plusieurs. La moyenne d'une variable aléatoire discrète s'écrit :

$$\langle x \rangle = \sum_i x_i p_i .$$

$$\langle x \rangle = \int_a^b x \cdot p(x) dx$$

La variance  $\sigma^2$  caractérise l'écart à la moyenne qui caractérise les fluctuations de la grandeur étudiée (ou dispersion des résultats autour de la valeur moyenne) elle est définie par:

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 .$$

## 9. Exemples importants de distributions statistiques

### a. La loi binomiale

Si un évènement a une probabilité  $p$  de se produire (et donc  $1-p$  qu'il ne se produise pas), après  $n$  épreuves, on a la probabilité que l'évènement se soit produit  $k$  fois:

$$P_n(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} .$$

Le facteur  $C_n^k$  tient compte du fait qu'on ne s'intéresse pas à l'ordre dans lequel les évènements se sont produits. C'est la loi binomiale. On voit qu'elle est bien normalisée

La valeur moyenne et son écart type s'écrivent :

$$\langle k \rangle = np .$$

$$\sigma^2 = np(1-p) .$$

### b. Distribution normale ou Gaussienne

La distribution normale ou Gaussienne est la principale loi à connaître car elle intervient comme limite de nombreuses autres lois et se retrouve par conséquent dans de nombreux domaines de la physique et des statistiques. Elle s'écrit en fonction d'une variable aléatoire continue  $x \in [-\infty, \infty]$  sous la forme :

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} e^{(-\frac{(x-a)^2}{2b})}$$

On vérifiera que  $P$  est bien normalisé. La valeur moyenne et son écart type :

$$\langle x \rangle = a; \sigma^2 = b$$

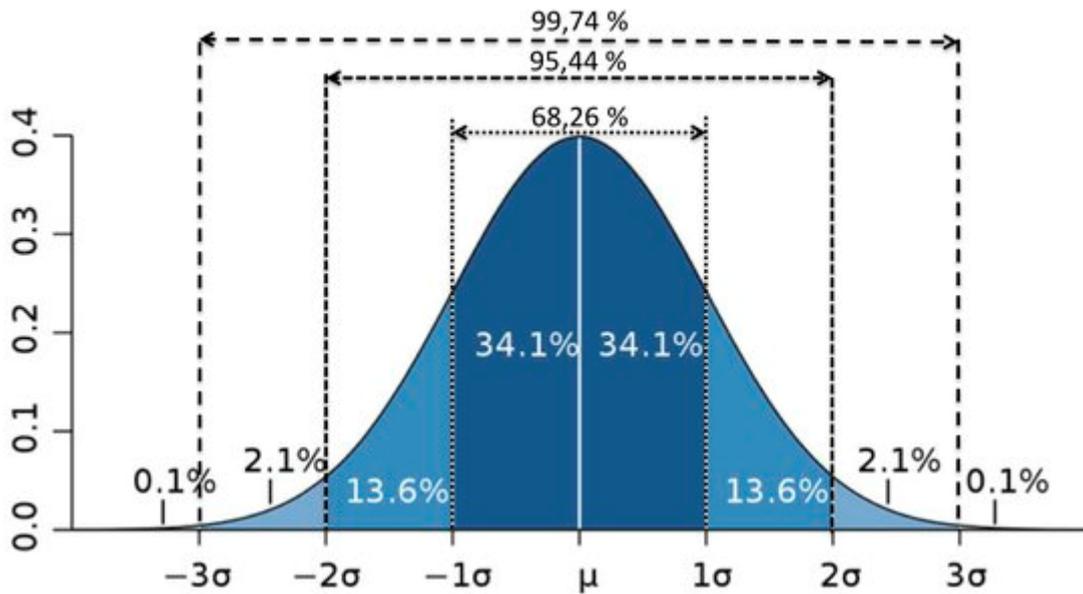


Figure 5 :Loi de la distribution normale.

On a :

$$P(-1 \leq z \leq 1) \approx 68,27\% .$$

et

$$P(-3 \leq z \leq 3) \approx 99,73\% .$$

Les valeurs un tant soit peu écartées de l'origine sont donc hautement improbables dans le cas de la loi normale.

### c. La loi de Poisson

La loi de Poisson est une loi paramétrée par un réel  $\lambda > 0$  telle que la probabilité d'avoir l'entier  $k \geq 0$  suit la loi :

$$P(k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} .$$

On voit qu'elle est normalisée. Si  $\lambda < 1$ , la probabilité est maximum pour  $k = 0$  puis décroît rapidement avec  $k$ . Sinon, la loi passe par un maximum pour un certain  $k$ . Sa moyenne est égale à sa variance et vaut :

$$\langle x \rangle = \sigma^2 = \lambda.$$

Cette loi intervient pour décrire les événements rares et qui se produisent de façon indépendante.

## II. Principes de la thermodynamique

La thermodynamique donne une description des systèmes et ses propriétés directement en fonction des variables macroscopiques ( $V, T, p, \dots$ ), sans faire référence à une quelconque structure microscopique sous-jacente. Elle établit des équations phénoménologiques (gaz parfait, ...) qui relient les variables macroscopiques entre elles.

### a. 1er principe

L'énergie d'un système isolé se conserve. Elle ne peut être ni créée ni détruite (par contre elle se transforme). Pour des sous-systèmes de l'univers (seul système rigoureusement isolé), l'énergie est échangée sous forme de transfert thermique et de travail. Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état conservative, homogène à une énergie, appelée énergie interne et notée  $U$ , telle que :

$$\Delta U = W + Q. \text{ (ou } dU = \delta Q + \delta W \text{)}.$$

$Q$  : transfert thermique avec le milieu extérieur,  $W$  : travail échangé avec le milieu extérieur

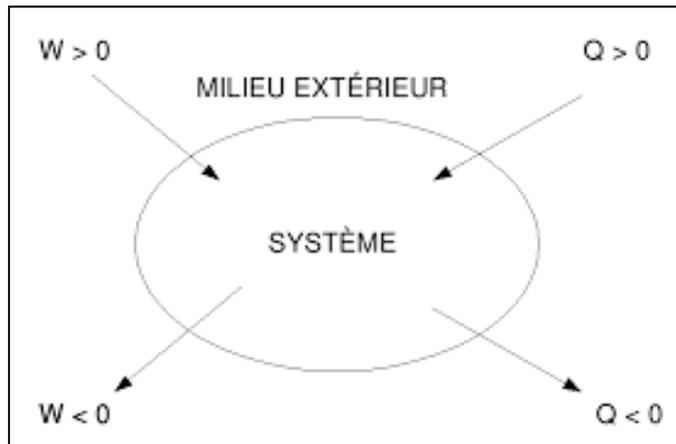


Figure 6 : 1er principe de la thermodynamique

### b. 2ème principe

Il postule l'existence d'une fonction d'état non conservative, appelée entropie et notée  $S$ , telle que pour une évolution infiniment petite

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

Avec  $\delta_e S = \delta Q/T$  est l'entropie d'échange et  $\delta_i S$  est l'entropie de création (créée à l'intérieur du système par suite d'une évolution irréversible).

$\delta_i S \geq 0$  Pour un système isolé,  $\Delta S \geq 0$ .

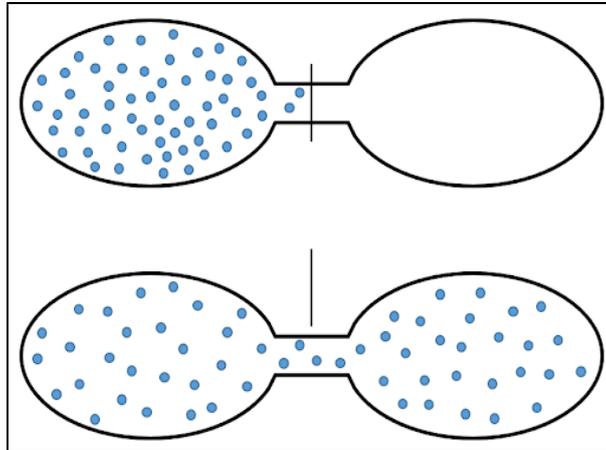


Figure 7 : Notion de l'entropie (désordre des particules)

### 1. 3ème principe

Au zéro absolu ( $T = 0 K$ ), tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle. On peut montrer que l'entropie d'un système est liée à l'état de désorganisation de celui-ci. Plus un système est désordonné et plus l'entropie est grande. Les gaz ont des entropies plus élevées que les liquides et les solides.

## Exercices

### Exercice 01

On place dans un sac 5 boules rouges, 7 boules blanches et 10 boules noires. On choisit au hasard une poignée de 8 boules.

1. Quelle est la probabilité de n'avoir choisi aucune boule rouge?
2. Quelle est la probabilité d'avoir obtenu uniquement des boules noires?
3. Quelle est la probabilité d'avoir obtenu au moins une boule de chaque couleur ?

On recommence l'expérience en tirant les boules un par un et en remettant la boule dans le sac après son tirage. Calculer les probabilités des trois évènements ci-dessus dans cette nouvelle expérience.

### Exercice 02

Un joueur lance d'abord un dé non truqué. Il tire ensuite un jeton dans une urne choisie en fonction du résultat du dé. L'urne A est choisie quand le dé donne 1, 2 ou 3, l'urne B quand on obtient 4 ou 5 et l'urne C quand on obtient 6. Les urnes contiennent les jetons suivants :

Urne A : deux jetons rouges, trois jetons bleus ;

Urne B : deux jetons bleus, quatre jetons verts ;

Urne C : un jeton vert, un jeton rouge.

1. Quelle est la probabilité d'obtenir un jeton rouge par ce procédé ?
2. On obtient un jeton vert. Quelle est la probabilité que ce jeton soit issu de l'urne B ?
3. On obtient un jeton bleu. Quelle est la probabilité que le lancer du dé ait donné 3 ?
4. Quelle est la probabilité de ne pas obtenir un jeton vert, sachant que le lancer du dé a donné 3 ou 6 ?

Est-ce que l'évènement « choisir dans l'urne C » et l'évènement « obtenir un jeton rouge » sont indépendants ?

### Exercice 03

Un candidat se présente à un concours où, cette fois, les 20 questions sont données sous forme de QCM. A chaque question, sont proposées 4 réponses, une seule étant exacte. L'examineur fait le compte des réponses exactes données par les candidats. Certains

candidats répondent au hasard à chaque question, définir une variable aléatoire associée à ce problème et donner sa loi de probabilité, sa moyenne.

#### Exercice 04

une machine est réglée pour remplir des sacs de sucre de 1000g, en réalité les sacs ne pèsent tous exactement 1000g mais on suppose que la masse  $M$  d'un sac suit une loi  $N(1000 ; 20)$

I. en utilisant un changement de variables, calculer les probabilités suivantes 0,0001 près :

1.  $p(M \leq 1050)$
2.  $p(M \leq 980)$
3.  $p(979 \leq M \leq 1031)$
4.  $p(M \geq 1010)$

II. déterminer  $t$  tel que  $p(M \leq t) = 0,95$

III. déterminer  $t$  tel que  $p(M \leq t) = 0,75$

**Chapitre I :**  
**Description d'un système**  
**physique à l'équilibre**

## 1. Système physique à l'équilibre thermodynamique

L'objectif de la physique statistique est d'établir les relations existant entre les variables macroscopiques, à partir des équations qui régissent le comportement de la matière à l'échelle microscopique. A cette échelle macroscopique, les états d'équilibre d'un système sont déterminés par un petit nombre de variables appelées variables d'état qui sont : la pression  $p$ , le volume  $V$ , la température  $T$ , la capacité calorifique  $C_v, \dots$ . Ces variables ne sont pas toutes indépendantes, mais reliées entre elles par une fonction d'état. Un système à l'équilibre, est un système dont les propriétés physiques n'évoluent plus dans le temps à l'échelle macroscopique.

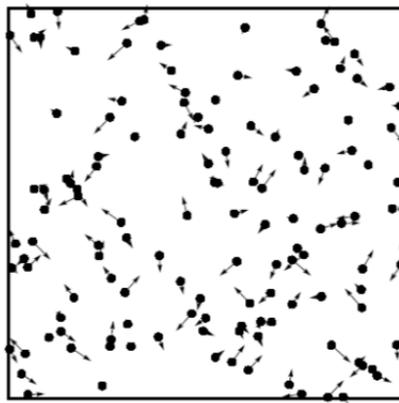


Figure 8 : Système en équilibre thermodynamique

## 2. Micro-états et macro-états

Un macro-état (état macroscopique) est un système macroscopique constitué de  $N$  particules (atomes, molécules..) décrit par des grandeurs macroscopiques telles que :  $N, V, E, Q, p \dots$  qui suffisent à caractériser complètement le système étudié à l'échelle macroscopique. Un micro-état est la donnée de grandeurs physiques, fournies par la mécanique classique ou quantique et définies à l'échelle microscopique.

### Exemple

Soit un système quantique constitué de trois particules indiscernables sans interaction distribuées sur deux niveaux d'énergie 0 et  $E$ , le deuxième niveau est dégénérée  $g_2=2$ . La figure 9 présente les macro-états possibles du système qui ont une énergie totale différente. Les micro-états correspondant à chaque macro-état sont présentés sur la figure 10. On notera

que ces les micro-états possèdent la même énergie totale  $E_t$  constituent un seul macro-état. Un macro-état est entièrement déterminé par son énergie totale et les taux d'occupation des niveaux.

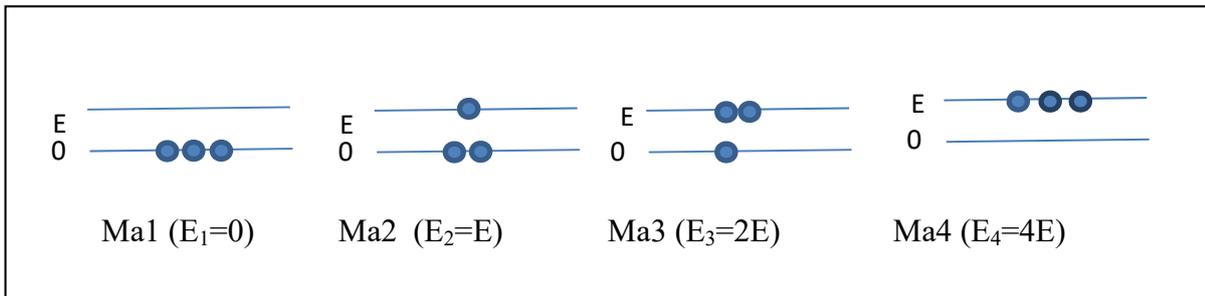


Figure 9 : Macro-états de différentes énergie totale et taux d'occupation des niveaux.

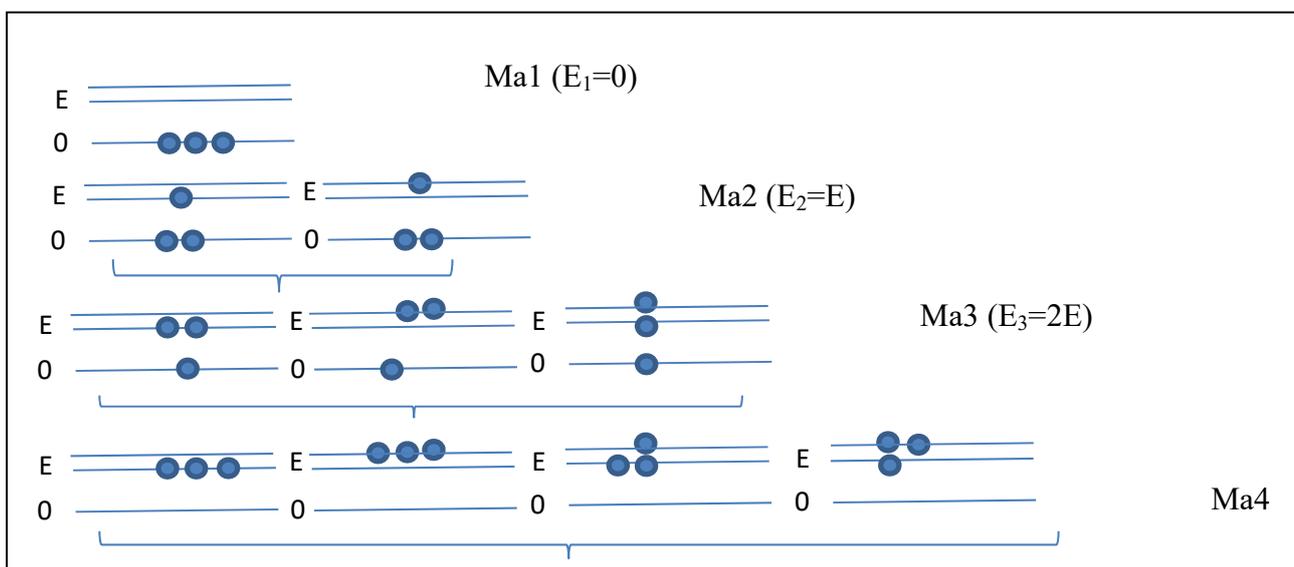


Figure 10 : Micro-états correspondants à chaque macro-état d'énergie  $E_t$

### Remarque

Il existe en général plusieurs micro-états pour un même macro-état. Quand on suppose que tous les micro-états ont la même probabilité, le macro-état le plus probable (celui qui est observé à l'échelle macroscopique) est celui qui correspond au plus grand nombre de micro-états.

### 3. Espace des phases

En mécanique classique l'équation de mouvement détermine la dynamique d'une particule, obtenue par intégration des équations d'Hamilton ou de Newton. Les degrés de liberté du système  $D$  sont le nombre de coordonnées généralisées indépendants  $(q_i, p_i)$

nécessaires pour préciser la position du système à chaque instant. L'espace des phases  $\Gamma$  ou ensemble de Gibbs est un espace euclidien à  $2D$  dimensions ( $D$  pour la position et  $D$  pour l'impulsion) ou L'état du système à chaque instant  $t_0$  est déterminé par un point  $(x_0, p_0)$ . Au cours du temps ce point représentatif du système décrit une trajectoire dans l'espace des phases.

### Exemple

- Une particule libre a 6 degrés de liberté : l'espace des phases est constitué de 3 positions  $x, y, z$  et 3 impulsions  $p_x, p_y, p_z$ . La distribution dans l'espace des phases est en général continue.
- un système constitué de  $N$  particules libre et sans interaction entre elles, la dimension de l'espace des phases sera donnée par le nombre de coordonnées généralisées  $q_i$  et d'impulsions généralisées associées  $p_i$ . Le nombre de degrés de liberté est  $6N$  : l'espace des phases est constitué de trois positions  $x, y, z$  et trois impulsions  $p_x, p_y, p_z$ .

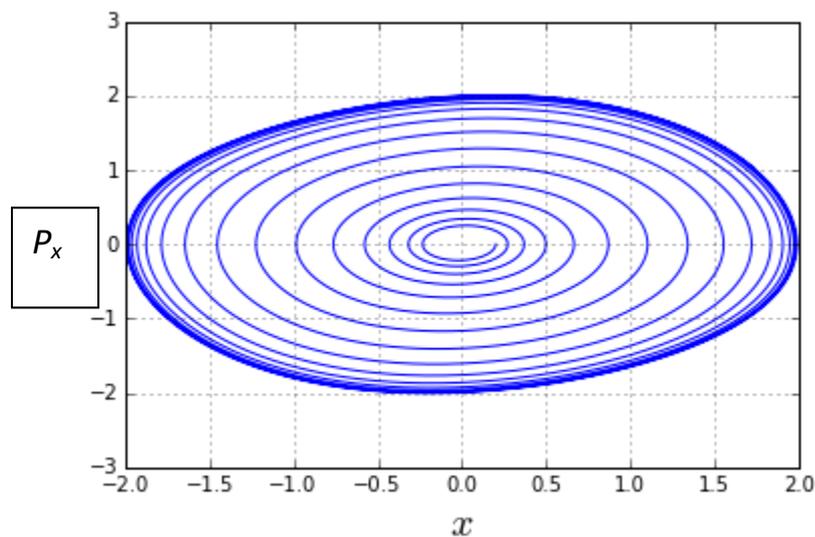


Figure 11 : Distribution de l'espace des phases d'un oscillateur harmonique unidimensionnel.

#### 4. Densité d'états dans l'espace des phases

Pour un système avec  $N$  particules ponctuelles. La dimension de l'espace des phases est  $6N$ . On décrit la distribution dans l'espace des phases à chaque instant  $t$  par une densité des états  $\rho(p, q, t)$  défini par :

$$\rho(p, q, t) = \frac{d\Omega(\Gamma, t)}{d\Gamma} = \frac{d\Omega(\Gamma, t)}{d^{3N}q d^{3N}p}. \quad (I.1)$$

$d\Omega(\Gamma, t)$  est le nombre de points représentatifs du système (le nombre de micro-états) contenus dans le volume de l'espace des phases.

$d\Gamma = d^{3N}q d^{3N}p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots \dots dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dp_{x2} dp_{y2} dp_{z2} \dots \dots$  au temps  $t$  et positionné autour du point  $(p, q)$ .

L'espace des phases est complètement spécifié par la donnée de la densité  $\rho(p, q, t)$ . La probabilité  $dp(\Gamma, t)$  que le système occupe un point contenu dans le volume de l'espace des phases  $d\Gamma$  à l'instant  $t$  s'écrit :

$$dp(\Gamma, t) = \frac{\rho(p, q, t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(\dot{p}, \dot{q}, t) d^{3N}\dot{q} d^{3N}\dot{p}}. \quad (I.2)$$

La densité de probabilité dans l'espace des phases :

$$\frac{dp(\Gamma, t)}{d\Gamma} = \frac{\rho(p, q, t)}{\int \rho(\dot{p}, \dot{q}, t) d\dot{f}}. \quad (I.3)$$

Dans l'espace des phases et le nombre de micro-états qu'il contient. Pour une particule à 3 dimensions :

$$\Omega = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3}. \quad (I.4)$$

Le nombre de micro-états classiques est égal au nombre de telles surfaces incluses dans la surface totale de l'espace de phase accessible à la particule  $Z_\mu$ .

### Remarques

- Les éléments d'un ensemble de Gibbs n'interagissent pas entre eux.
- Il existe une infinité de points formant l'espace des phases d'un système classique.
- Les niveaux d'énergie et les états propres d'un système décrivant une ou plusieurs particules quantiques (particule dans un puits, ...) sont discrets ; dans ce cas, l'ensemble de Gibbs est discret et la loi de probabilité associée aussi.
- Chaque point de l'espace des phases occupe un volume élémentaire  $h^a$  où  $a$  est le nombre de couples bi-scalaires  $(q_j, p_j)$  dans l'espace des phases.
- Si les particules sont classiques, identiques et indiscernables, on divise l'élément de volume de l'espace des phases par  $N!$
- En mécanique classique. Pour une particule à 3 dimensions :

$$\Omega = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3}. \quad (I.5)$$

- Pour N particules discernables à trois dimensions :

$$\Omega = \int \frac{d^3q_1 d^3p_1 \dots d^3q_N d^3p_N}{h^3}. \quad (I.6)$$

- Pour N particules indiscernables à trois dimensions :

$$\Omega = \int \frac{d^3q_1 d^3p_1 \dots d^3q_N d^3p_N}{N! h^3}.$$

- Le nombre de micro-états classiques est égal au nombre de telles surfaces incluses dans la surface totale de l'espace de phase accessible à la particule.
- Pour déterminer  $\Omega$  on calcule tout d'abord  $\Phi$ :

$$\phi = \frac{1}{h} \int_{\frac{p^2}{2m} + V(q) < E} dq dp. \quad (I.7)$$

On définit la densité d'états :

$$g(E) = \frac{\partial \phi}{\partial E}. \quad (I.8)$$

Et on déduit :

$$\Omega(E) = d\phi \quad (I.9)$$

### Exemple :

On compte les micro-états d'une particule a une dimension soumise a un potentiel (oscillateur harmonique classique):

$$V(q) = \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$$

L'hamiltonien s'écrit :

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$$

Le domaine d'intégration représente la surface de l'ellipse avec l'équation :

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 = E$$

avec :

$$a = \sqrt{2mE} \quad \text{et} \quad b = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

On déduit que:

$$\phi_{clas.} = \frac{E}{\hbar\omega}.$$

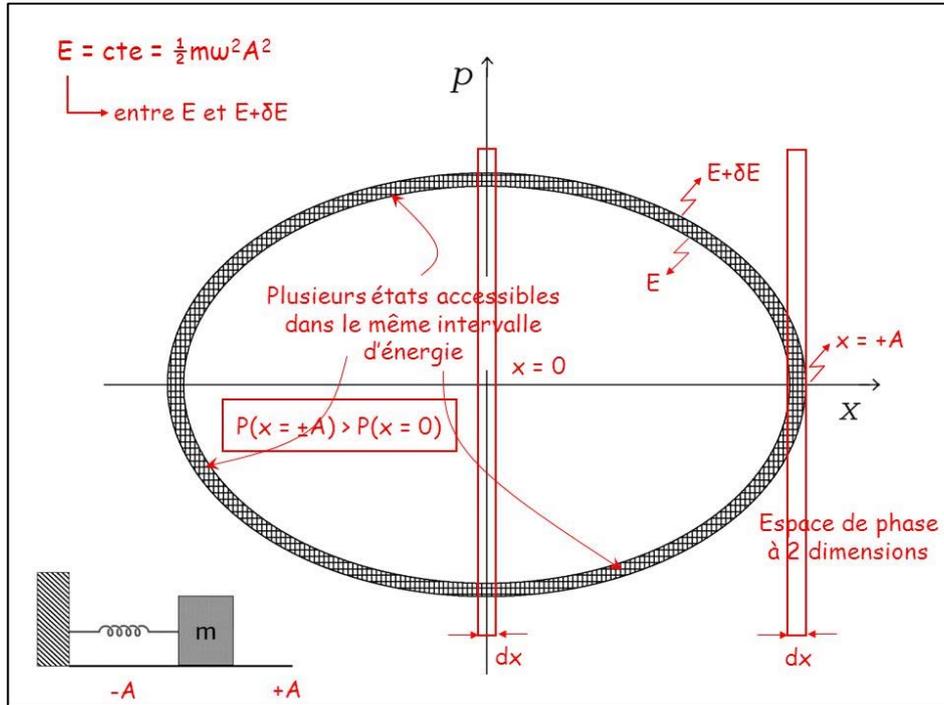


Figure 12 : Espace des phases d'un oscillateur classique.

En mécanique quantique, la solution de l'équation de Schrödinger correspondante à un oscillateur harmonique unidimensionnel conduit à des énergies de la forme :

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

Donc, le nombre de micro-états d'énergie  $< E$  est :

$$\Phi_{quant.} = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}.$$

## 2. Principe ergodique

La moyenne d'ensemble à un instant quelconque  $t$  d'une grandeur physique quelconque  $G(p, q)$  est définie par:

$$\langle G \rangle = \frac{\int G(p, q) \rho(p, q) d\Gamma}{\int \rho(p, q) d\Gamma}. \quad (I.10)$$

L'approche de Gibbs repose sur l'hypothèse suivante : pour les ensembles convenablement choisis, la moyenne d'ensemble (équation ) est identique à la moyenne temporelle effectuée sur le système :

$$\langle G \rangle = \bar{G} \quad (I.11)$$

Sachant que :

$$\bar{G} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} G(p(t), q(t)) dt \quad (I.12)$$

Les variables canoniques  $p(t), q(t)$  évoluent au cours du temps. Si le système est à l'équilibre, la limite ne dépend pas de  $t_0$ . Pour des systèmes hors équilibre il est plus facile de calculer la moyenne d'ensemble que la moyenne temporelle  $G(t)$ .

### 3. Entropie statistique

Par rapport à la certitude absolue, une description probabiliste comporte intrinsèquement un certain manque d'information. Qui est mesuré par l'entropie statistique associée à une loi de probabilité. Soit  $\{e_m\}, \{m \in 1, \dots, \Omega\}$ , un ensemble discret d'événements possibles auquel est associé l'ensemble  $\{P_m\}$  des probabilités :

Cas discret :

$$S(P_1, P_2, \dots, P_\Omega) = -k \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m \quad (\text{I.13})$$

Cas continu :

$$S(p) = -k \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \ln p(x) dx \quad (\text{I.14})$$

où  $p(x)$  représente la densité de probabilité de la variable aléatoire continue  $x$ .  $k$  est une constante positive, en physique Statistique on choisit  $k = k_B$  où  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K est la constante de Boltzmann. Ceci permet d'identifier l'entropie statistique à l'entropie classique thermodynamique lorsque le système est à l'équilibre.

### 4. Propriétés de l'entropie statistique

- $S$  est définie positive : pour tout  $\{P_m\}, S \geq 0$ .
- $S$  est symétrique : toute permutation des  $P_m$  laisse  $S$  inchangée :

$$\bullet S(P_1, P_2, \dots, P) = S(P_4, P_1, \dots) = \dots \quad (\text{I.15})$$

- $S$  est additive et extensive: considérons deux ensembles indépendants d'événements possibles  $\{e_m\}, m = 1..M$  et  $\{e'_{m'}\}, m' = 1..M'$  auxquels correspondent les deux ensembles de probabilités  $\{P_m\}$  et  $\{P'_{m'}\}$ . Une expérience dans laquelle se produisent un événement  $e_m$  et un événement  $e'_{m'}$  a pour probabilité :

$$P_{m,m'} = P_m \cdot P_{m'} \quad (\text{I.16})$$

- L'entropie statistique associée à cette expérience :

$$S(\{P_{m,m'}\}) = -k \sum_{m=1}^M \sum_{m'=1}^{M'} P_{m,m'} \ln P_{m,m'} \quad (\text{I.17})$$

$$S(\{P_{m,m'}\}) = S(\{P_m\}) + S(\{P'_{m'}\}) \quad (\text{I.18})$$

Le manque d'information dans l'expérience est la somme des manques d'information sur chacun des deux ensembles indépendants.

- Minimum de  $S$  : l'entropie statistique s'annule lorsque l'une des probabilités vérifie  $P_{m0} = 1$  :

$$S(0, 0, 0, \dots, 1, 0, 0 \dots, 0) = 0. \quad (I.19)$$

Cette valeur est un minimum absolu, ce qui signifie que l'information est complète (manque d'information nul).

- Maximum de  $S$  : comme  $P_m$  est une probabilité avec  $0 \leq P_m \leq 1$ , l'entropie statistique est une fonction positive ou nulle, le maximum de  $S$  correspond à la configuration d'équilibre thermodynamique.

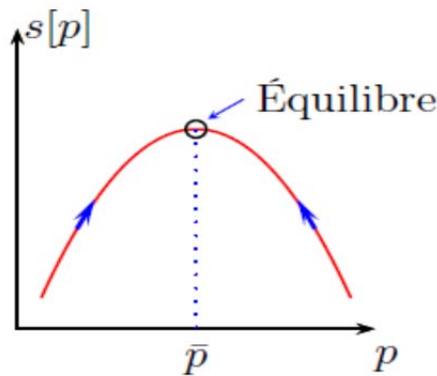


Figure 13 : Variation de l'entropie statistique

### 5. L'entropie statistique et l'entropie thermodynamique

L'entropie statistique possède de ce fait les propriétés requises par l'entropie thermodynamique classique à l'équilibre:

L'entropie statistique	L'entropie thermodynamique
une fonction additive d'ensemble	une fonction additive d'ensemble
l'entropie est alors maximale pour les événements équiprobables (cas du un système isolé) qui ont lieu à l'équilibre et que	deuxième postulat de la thermodynamique.
$k = k_B \quad Ss = St$	

## 6. Postulat d'entropie maximale

Lorsque le système est à l'équilibre, il n'y a pas de différence de réalisations entre les différents micro-états accessibles, ce qui doit conduire à une entropie maximale puisque le défaut d'information est alors le plus grand. Le principe d'entropie maximale qui sert d'unique fondement à toute la physique statistique des systèmes à l'équilibre s'énonce ainsi :

*Un état macroscopique est à l'équilibre lorsque son entropie statistique est maximale compte tenu des contraintes imposées au système.*

Dit d'une autre façon encore :

Un état hors d'équilibre évoluera jusqu'à ce qu'il ne contienne pas plus d'informations que celles associées aux contraintes qui s'exercent sur lui. La validité de la physique statistique repose sur le fait qu'à la limite thermodynamique :

- Tous les ensembles d'équilibre sont équivalents,
- à chacun d'eux est associée une fonction macroscopique identifiable à un potentiel thermodynamique.

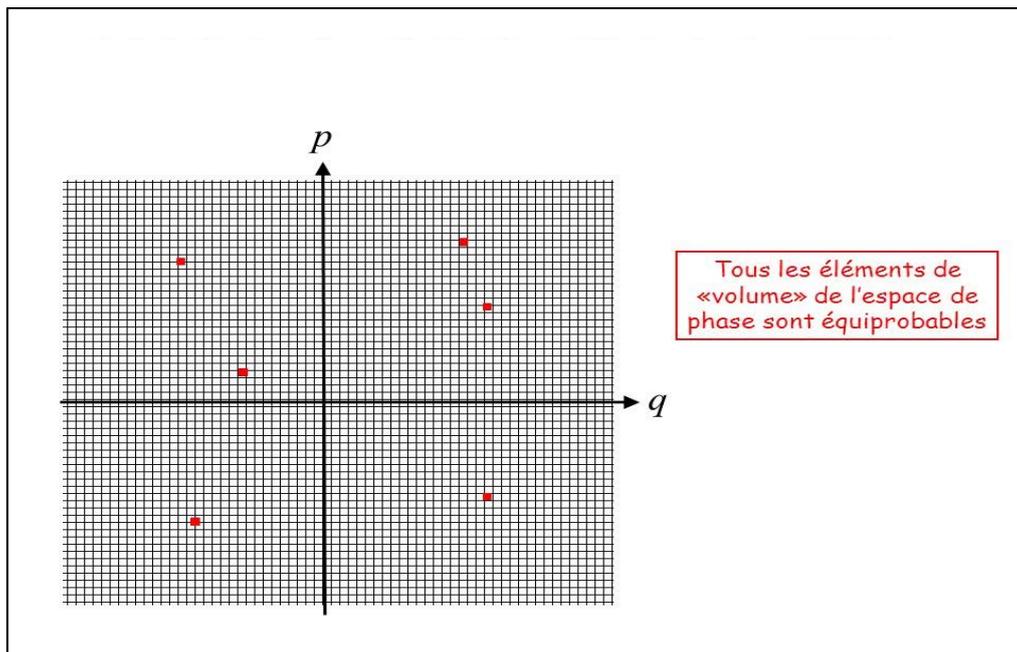


Figure 14 : Postulat d'entropie maximale

## Exercices

### Exercice 01

Un système physique composé de deux particules répartis sur trois niveaux d'énergie ( $E_0 = 0$ ,  $E_1 = E$ ,  $E_2 = 2E$ ).

- I. On se place d'abord dans le cas de particules discernables et de niveaux d'énergie non dégénérés.
  1. Combien il y a-t-il d'états macroscopiques d'énergie totale  $E_t = 2E$  ? (on les distingue selon le taux d'occupation de leurs niveaux d'énergie).
  2. Combien il y a-t-il de configurations microscopiques possibles pour chacun des états macroscopiques déterminés précédemment ?
  3. En déduire l'état macroscopique le plus probable.
- II. Reprendre le problème dans le cas de particules discernables à répartir sur les niveaux d'énergie  $E_0, E_1, E_2$ , de dégénérescences, respectivement, 1, 2, 1.
- III. Reprendre le problème dans le cas de particules indiscernables à répartir sur les niveaux d'énergie  $E_0, E_1, E_2$ , d'abord non dégénérés, puis de dégénérescences, respectivement, 1, 2, 1.

### Exercice 02

On considère une particule de masse  $m$  qui se déplace sur un axe entre deux murs séparés par une distance  $L$ .

- I. On se place dans le cadre de la mécanique quantique :
  1. Evaluer le nombre d'états  $\phi(E)$  du système dont l'énergie est inférieure à  $E$ .
  2. Calculer  $\Omega(E)$ , le nombre d'états du système dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+\delta E$  en déduire la densité d'état  $\rho(E)$ .
- II. Faire la même évaluation en utilisant l'approche classique et comparer..

### Exercice 03

On considère un système formé de trois particules libres sans interaction mutuelle, en mécanique classique, chaque particule ( $i$ ) de masse  $m$  est caractérisée par sa position  $x_i$  et son impulsion  $p_i$ .

1. Exprimer l'énergie totale  $E_{\text{tot}}$  du système des trois particules.
2. On se propose de calculer de manière classique le nombre des micro-états accessible au système :
  - a. Définir l'espace de phase associé au problème.
  - b. Donner l'expression du nombre d'état  $\phi(E_{\text{tot}})$  ayant une énergie inférieure ou égale  $E_{\text{tot}}$ .
  - c. Calculer  $\Omega(E_{\text{tot}})$ , le nombre d'états du système dont l'énergie est comprise entre  $E_{\text{tot}}$  et  $E_{\text{tot}} + \delta E$  en déduire la densité d'état  $\rho(E)$ .
  - d. Que devient  $\Omega(E_{\text{tot}})$  si les particules sont des fermions de spin  $\frac{1}{2}$ .

#### Exercice 04

Un oscillateur harmonique classique unidimensionnel a pour hamiltonien

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 ,$$

Où  $\omega$  représente la pulsation et  $m$  la masse de la particule qui vibre sur un axe.

1. Quelle est la dimension de l'espace des phases ? donner la trajectoire du système ainsi que son équation pour une énergie  $\varepsilon$  fixée.
2. Connaissant la condition initiale où la position et l'impulsion vérifient  $x_0 = x_0$ ,  $p_0 = 0$ , exprimer l'énergie fixée  $\varepsilon$  en fonction de  $x_0$ .
3. Calculer le nombre de micro-états accessibles à l'oscillateur harmonique classique d'énergie comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + \delta\varepsilon$ .
4. Comparer ce résultat au calcul quantique.
5. On fait l'approximation suivante : on calcule non plus sur la couronne définie par  $\varepsilon \leq H(x, p) \leq \varepsilon + \delta\varepsilon$  mais sur toute l'aire  $H(x, p) \leq \varepsilon$ . Recalculer.
6. Déduire l'entropie  $S$ .

# **Chapitre II :**

## **L'ensemble microcanonique**

## 1. Système isolé ( $P, V, N$ )

Soit un système isolé composé de particules identiques (fluide, solide, gaz ...). On étudie le système qui peut être simple ou pur à l'équilibre, ce système est isolé donc n'échangeant ni énergie, ni chaleur, ni particules avec l'extérieur. On supposera de plus qu'il est placé dans une enceinte rigide. On travaille alors dans l'ensemble microcanonique d'équilibre thermodynamique :

$$\begin{cases} \delta U = 0 \\ \delta Q = 0 \end{cases} \Rightarrow \delta W = 0 \quad (\text{II.1})$$

Les paramètres macroscopiques suivants sont donc fixés : E l'énergie totale du système, N le nombre de particule et V le volume de l'enceinte. De plus, on montrera que l'entropie S est également constante dans l'ensemble microcanonique.

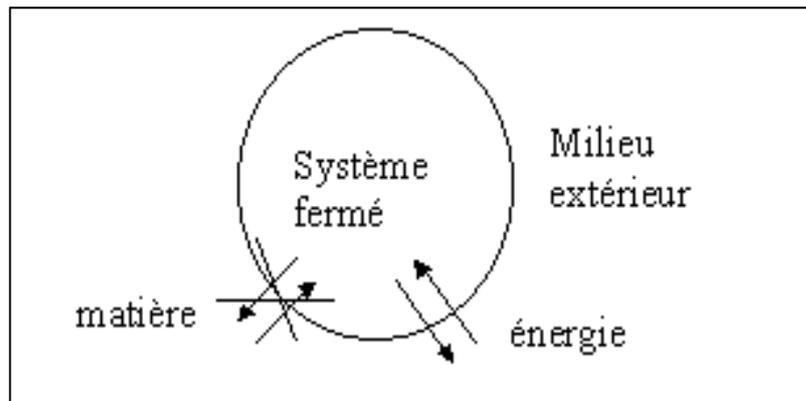


Figure 15 : Ensemble microcanonique

## 2. Application du principe d'entropie maximale- Formule de Boltzmann

L'entropie statistique s'écrit :

$$S(P_1, P_1, \dots, P_\Omega) = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m \quad (\text{II.2})$$

Le maximum de l'entropie statistique est déterminé par la valeur de  $P_m$  qui annule la dérivée:

Par:

$$\frac{\partial}{\partial P_m} [-k_B \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m + \lambda_0 \sum_{m=1}^{\Omega} (P_m - 1)] = 0. \quad (\text{II.3})$$

$\lambda_0$  désigne le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte :

$$P_m = e^{-1+\lambda_0/k_B}. \quad (\text{II.4})$$

L'entropie statistique est effectivement maximale pour la distribution uniforme :

$$P_m = \frac{1}{\Omega}, \forall m. \quad (\text{II.5})$$

Avec  $\Omega$  le nombre de configurations lorsque le système n'est soumis à aucune contrainte. Dans l'ensemble micro-canonique les probabilités de chaque configuration sont égales. L'entropie statistique s'écrit :

$$S = -k_B \sum_{\Omega=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = -k_B \ln \Omega \quad (\text{II.6})$$

Cette dernière formule est la définition de l'entropie thermodynamique, proposée par Boltzmann. À l'équilibre thermodynamique, l'entropie statistique et l'entropie thermodynamique se confondent.

### 3. Capacité calorifique

À l'équilibre (stabilité thermodynamique) l'entropie vérifie:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N} < 0 \quad (\text{II.7})$$

La capacité calorifique s'écrit :

$$C_v = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N}^{-1}. \quad (\text{II.8})$$

Où on utilise la température  $T$  calculée plus haut. Il faut noter que  $C_v$  est une quantité extensive et négative.

### 4. Fonction de partition du gaz parfait

Au sein d'un gaz, les  $N$  particules n'interagissent pas entre elles. L'hamiltonien se réduit à la contribution cinétique de chacune des particules :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (\text{II.9})$$

La fonction de partition microcanonique de ce gaz parfait :

$$\Omega(N, V, E) = \prod_{i=1}^N \int \frac{d^3 q_1 d^3 p_1 \dots d^3 q_N d^3 p_N}{N! h^{3N}}. \quad (\text{II.10})$$

L'intégration sur les positions simplifie l'équation (II.10) :

$$\Omega(N, V, E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^3 p_1 \dots d^3 p_N. \quad (\text{II.11})$$

On obtient:

$$\Omega(N, V, E) \simeq \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \frac{3N}{2} \frac{\partial E}{E}. \quad (\text{II.12})$$

### 8.1. Calcul des grandeurs thermodynamiques T, P, $\mu$

On a accès aux grandeurs physiques (température, pression et potentiel chimique microcanonique) en calculant directement le nombre de micro-états  $\Gamma$  pour lesquels  $H \leq E$  :

$$S(N, E, V) = k_B \Omega(N, V, E) = Nk_B \left[ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m \epsilon}{3(h^3 n)^3} \right) \right]. \quad (\text{II.13})$$

On déduit la température T, la pression p et le potentiel chimique  $\mu$  pour un ensemble microcanonique à partir de l'expression de l'entropie:

$$\begin{cases} \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \\ \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \\ \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

Pour le gaz parfait, la capacité à volume constant est constante et s'écrit :

$$C_v = \frac{3}{2} Nk_B \quad (\text{II.15})$$

## Exercices

### Exercice 01

Considère un gaz formé de  $N$  particules identiques sans interaction, dans un volume  $V$ , ce gaz a un comportement classique

3. Evaluer le nombre de micro-états accessibles au système  $\phi(E)$  dont l'énergie est inférieure à  $E$ .
4. On montre que  $\phi(E)$  peut sous mettre sous la forme :

$$\phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R_{3N}$$

Avec :  $C_n = \frac{\pi^{n/2}}{n!}$  Et  $R = (2mE)^{\frac{1}{2}}$

Ecrire  $\phi(E)$  et calculer  $\rho(E)$  et  $\Omega(E)$ .

5. Dédurre l'entropie  $S(E, V, N)$  de cet ensemble microcanonique.
6. Donner l'expression de l'énergie interne  $E(S, V, N)$
7. Calculer la température  $T$  du système et montrer que  $E = f(T)$
8. Calculer la capacité calorifique  $C_V$  a volume constant ainsi que la pression  $P$  du système. en déduire l'équation d'état d'un gaz parfait.

### Exercice 02

On reprend les mêmes données de l'exercice 01 mais avec des particules indiscernables, le nombre de micro-états accessibles au système  $\phi_{ind}(E)$  dont l'énergie est inférieure à  $E$  peut s'écrire :

$$\phi_{ind}(E) = \frac{\phi_{dis}(E)}{N!}$$

1. Montrer que l'entropie  $S$  du système peut s'écrire (paradoxe de Gibbs)

$$S_{ind} = S_{dis} + \alpha$$

Ou  $\alpha$  est nombre à déterminer.

# **Chapitre III :**

## **Ensemble canonique**

## 1. Système fermé

Un ensemble canonique noté par  $(N, V, T)$ , est celle où un système fermé constitué de  $N$  particules comprises dans un volume  $V$  qui peut échanger de l'énergie avec l'extérieur. Par exemple, lorsque le système est en relation avec un thermostat qui impose une température  $T$ . L'énergie du système n'est plus connue d'une façon absolue, mais fluctue autour d'une valeur moyenne  $\langle E \rangle$ .

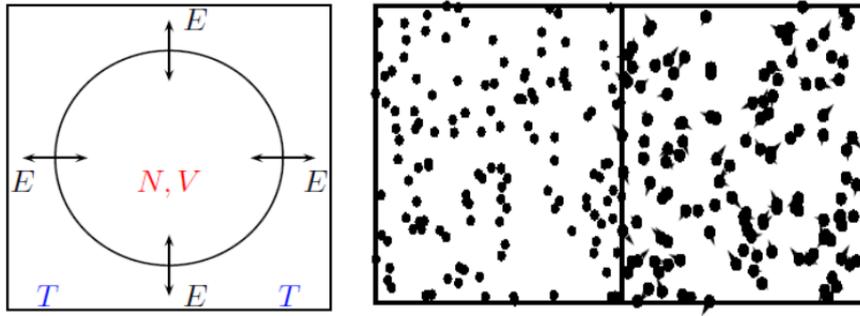


Figure 16 : Ensemble canonique  $(N, V, T)$

## 2. Entropie statistique

Le contact permet des échanges de chaleur mais pas de particules. L'ensemble est isolé donc l'énergie totale est conservée :

$$E = E_1 + E_2. \quad (\text{III.1})$$

le grand système est un ensemble micro-canonique, à l'équilibre son entropie doit être maximale, donc on trouve que à l'équilibre :

$$T_1 = T_2 \quad (\text{III.2})$$

Etant donné que  $E, V_1, V_2, N_1$  et  $N_2$  sont conservés. On en déduit qu'à l'équilibre : les deux systèmes ont la même température avec l'échange de chaleur.

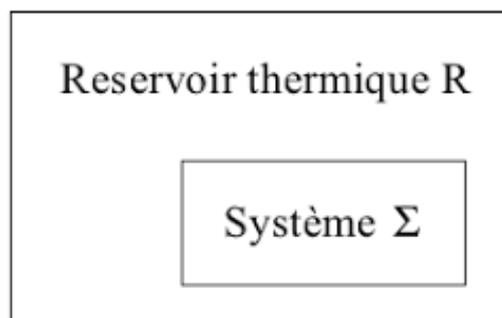


Figure 17 : Exemple d'un ensemble canonique

### 3. Application du principe d'entropie maximale

L'application du principe d'entropie maximale conduit à l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial P_m} [-k_B \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m + \lambda_0 (\sum_{m=1}^{\Omega} P_m - 1) + \lambda_E (\sum_{m=1}^{\Omega} P_m E_m - \langle E \rangle)] = 0. \quad (\text{III.3})$$

On obtient ainsi :

$$P_m = e^{-1 + \frac{\lambda_0}{k_B} + \frac{\lambda_E E(m)}{k_B}}. \quad (\text{III.4})$$

$$P_m = \frac{1}{\Omega}, \forall m. \quad (\text{III.5})$$

La contrainte  $\sum_m P_m = 1$  conduit à la distribution canonique ou distribution de Gibbs-Boltzmann :

$$P_m = \frac{e^{\frac{\lambda_E E(m)}{k_B}}}{Z(\lambda_E)} \quad (\text{III.6})$$

Avec la constante de normalisation ou fonction de partition canonique :

$$Z(\lambda_E) = \sum_m e^{\frac{\lambda_E E(m)}{k_B}} \quad (\text{III.7})$$

Cette distribution n'est pas uniforme, mais pondérée exponentiellement par l'énergie du micro-état concerné.

### 4. Fonction de partition canonique et distribution de Boltzmann

Le multiplicateur de Lagrange  $\lambda_E$  est, quant à lui, fixé par la deuxième contrainte, On montre que  $\partial \lambda_E$  s'obtient de façon implicite par l'expression :

$$k_B \frac{\partial \ln Z(\lambda_E)}{\partial \lambda_E} = E \quad (\text{III.8})$$

On trouve :

$$\lambda_E = -\frac{1}{T} \quad (\text{III.9})$$

La distribution canonique (ou distribution de Boltzmann) est donnée par :

$$p(m) = \frac{e^{-\beta E(m)}}{Z(\beta)} \quad (\text{III.10})$$

Et la fonction de partition canonique s'écrit comme suivant :

$$Z(\beta) = \sum_m e^{-\beta E(m)} \quad (\text{III.11})$$

**Remarque :**

- À température fixée, les états microscopiques les plus probables sont les états de basse énergie.
- Dans le cadre classique, La fonction de partition canonique des systèmes constitués de  $N$  particules classiques indiscernables s'écrit :

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}r \dots \dots d^{3N}p e^{-\beta E}. \quad (\text{III.12})$$

- Pour un système composé de  $N$  particules discernables on a :

$$Z = \prod_i z_i \quad (\text{III.13})$$

Avec  $z_i$  est la fonction de particule  $i$  :

$$z_i = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_i(n)} \quad (\text{III.14})$$

- Si les particules ou degrés de liberté sont discernables identiques, on trouve :

$$Z = z^N \quad (\text{III.15})$$

- Pour des particules identiques et indiscernables :

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad (\text{III.16})$$

**5. Energie libre  $F$**

Dans l'ensemble canonique, le logarithme de la fonction de partition  $Z$  a signification physique simple, il coïncide avec l'énergie libre  $F$  du système. Dans l'entropie d'équilibre canonique. On trouve l'énergie interne du système  $E$  s'écrit:

$$E - T S = -k_B T \ln Z = F \quad (\text{III.17})$$

On trouve que l'énergie libre  $F = F(T)$  est une fonction naturelle de  $T$ . Ceci découle du fait que  $F(T)$  est la transformée de Legendre de  $E(S)$ .

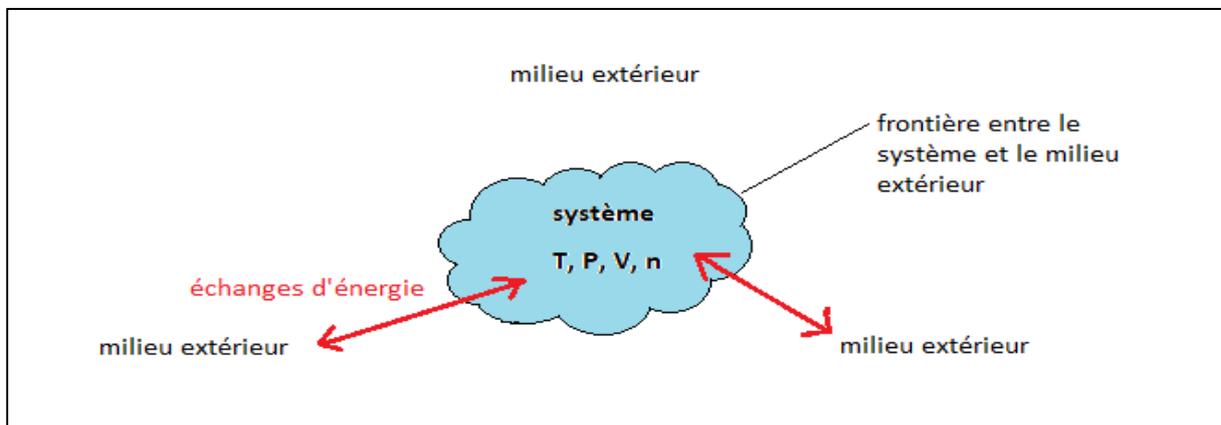


Figure 18 : Echange d'énergie avec l'extérieur

## 6. Energie interne E, pression p le potentiel chimique $\mu$

Pour l'ensemble canonique l'énergie libre  $F$  prend le rôle du potentiel thermodynamique, avec ses dérivées toutes les grandeurs physiques peuvent être déduites. La différentielle  $dF$  peut-être écrite :

$$dE = T dS - pdV + \mu dN \Rightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (\text{III.18})$$

On déduit la pression et le potentiel chimique pour un ensemble canonique à partir de l'expression statistique de l'énergie libre:

$$\begin{cases} S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \\ p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \\ \mu = \frac{\partial F}{\partial N} \end{cases} \quad (\text{III.19})$$

L'énergie interne s'écrit :

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta}. \quad (\text{III.20})$$

## 7. Théorème d'équipartition de l'énergie

Les systèmes pour lesquels on sait calculer les fonctions de partition sans approximation sont évidemment exceptionnels (unidimensionnelles). Il existe cependant un cas, celui des systèmes classiques avec interactions quadratiques, où un calcul exact est possible. Ce résultat particulier constitue le théorème dit d'équipartition de l'énergie. La fonction de partition canonique  $Z$  d'un système à un seul degré de liberté dont l'énergie s'écrit:

$$\varepsilon(x) = x^2/2 \quad (\text{III.21})$$

S'identifie alors avec l'énergie moyenne correspondante :

$$Z = \int e^{-\beta x^2/2} dx = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{1/2}. \quad (\text{III.22})$$

Donc :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2} \quad (\text{III.23})$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie est valable pour tous les systèmes classiques, dont l'énergie est une fonction quadratique des variables de l'espace des phases, la contribution d'un terme quadratique du hamiltonien à l'énergie moyenne est  $k_B T/2$ .

### Remarque

- Pour un gaz parfait, l'énergie est bien une fonction quadratique des impulsions qui constituent les seuls degrés de liberté. Pour  $N$  atomes dans le gaz, on aura donc :

$$E = 3Nk_B T/2. \quad (\text{III.24})$$

- Un seul oscillateur harmonique à une dimension, il y a 2 degrés de libertés : celui associé à l'énergie potentielle  $kx^2/2$ , et celui associée à l'énergie cinétique  $p^2/2m$ . Pour N oscillateurs indépendants, on aura donc :

$$E = N k_B T. \quad (\text{III.25})$$

- Au cas d'un système où l'énergie totale est une fonction quadratique, définie positive, de n coordonnées généralisées qu'on note génériquement  $q_i$  (oscillateurs linéaires en interaction). on trouve pour ce système :

$$E(q^n) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n q_i M_{ij} q_j \Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = n \frac{k_B T}{2} \quad (\text{III.26})$$

Où M est une matrice  $n \times n$  réelle et symétrique.

- Pour un système dans l'ensemble canonique seul. La répartition des micro-états en fonction de l'énergie totale E est une gaussienne centrée autour de E.

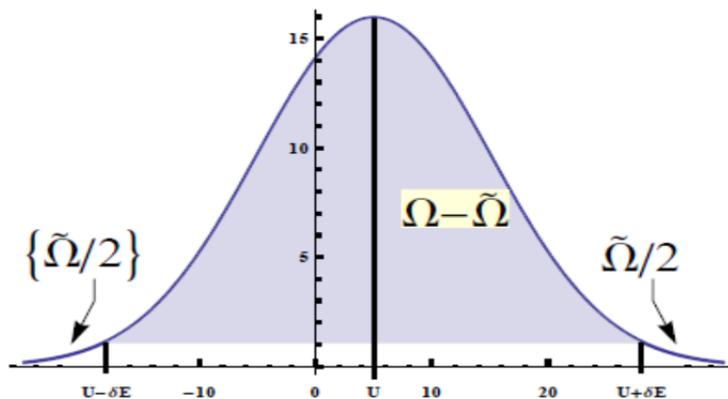


Figure 19 : La répartition des micro-états en fonction de l'énergie totale E.

## Exercices

### Exercice 01

Les valeurs propres permises de l'énergie d'une molécule d'un gaz parfait, se déplaçant dans une boîte parallélépipédique de dimensions  $a, b, c$  sont :

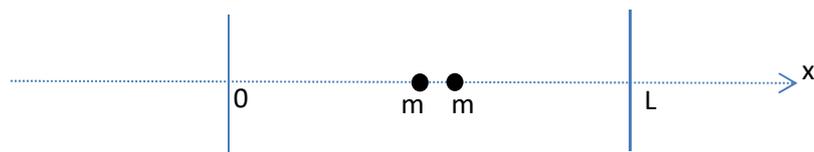
$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

1. Quelle est l'expression de la fonction de partition  $Z$  de ce mouvement à la température  $T$  ? on suppose que les nombres  $n_x, n_y, n_z$  peuvent être assimilés à des variables continues.
2. En déduire l'énergie interne d'une mole du gaz parfait monoatomique de masse atomique  $M$ , et son entropie  $S$  à la température  $T$  et à la pression  $p$ .
- 3.

### Exercice 02

On considère un système classique composé de deux particules de masse  $m$  qui se déplacent sur un axe entre deux murs séparés par une distance  $L$ . Le système n'a que l'énergie cinétique:

1. Quelle est la dimension de l'espace des phases ?
2. Evaluer le nombre d'états  $\Phi(E)$  du système dont l'énergie est inférieure ou égale à  $E$ .
3. Calculer la densité d'état  $\rho(E)$ .
4. Déduire  $\Omega(E)$ , le nombre d'états du système dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+\delta E$ .



### Exercice 03

Un système composé de trois particules **indiscernables** répartis sur deux niveaux d'énergie  $(0, E)$  de dégénérescences 1, 2 respectivement.



1. Déterminer tous les macro-états accessibles du système d'énergie  $E_n$ ?
2. Déterminer tous les micro-états correspondants à chaque macro-état d'énergie  $E_n$ ?
3. En déduire le macro-état le plus probable ainsi sa probabilité de réalisation.

On étudie ce système autant qu'un ensemble canonique.

4. Déterminer la fonction de partition canonique  $Z(\beta)$  du système ainsi son énergie libre  $F(\beta)$ .
5. Calculer l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  du système.
6. Calculer l'entropie  $S$  du système.

On étudie ce système autant qu'un ensemble microcanonique.

7. Evaluer le nombre d'états  $\Phi(E_n)$  du système dont l'énergie est inférieure ou égale à  $E_n$ .
8. Calculer la densité d'état  $\rho(E_n)$ .
9. Déduire  $\Omega(E_n)$ , le nombre d'états du système dont l'énergie est comprise entre  $E_n$  et  $E_n + \delta E$ .
10. Calculer l'entropie  $S$  du système.

# **Chapitre IV :**

## **Ensemble grand-canonique**

## 1. Système ouvert

Dans l'ensemble grand-canonique, les variables fixées sont le potentiel chimique  $\mu$ , le volume  $V$  et la température  $T$ . Le système étudié est donc en équilibre à la fois avec un réservoir d'énergie (présence d'un thermostat, température  $T$  fixée) et avec un réservoir de particules (potentiel chimique  $\mu$  fixé). Comme exemple, on peut citer le cas de la surface libre d'un liquide en contact avec sa vapeur où un échange permanent de molécules est possible par l'interface liquide-gaz.

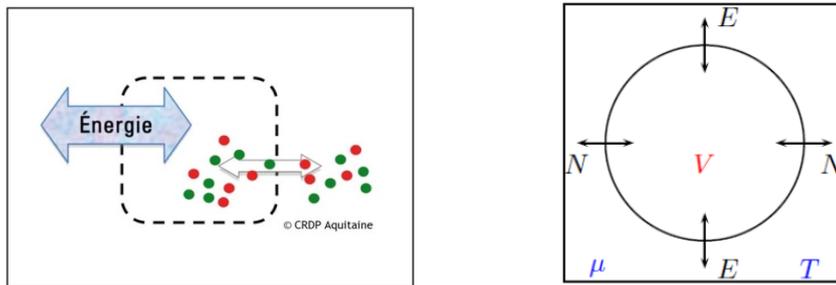


Figure 20 : Ensemble grand- canonique

## 2. Grand-fonction de partition

Dans ce système, l'énergie et le nombre de particules peuvent fluctuer indépendamment. Afin de déterminer la distribution d'équilibre grand-canonique, on doit maximiser l'entropie statistique sous les trois contraintes :

$$\begin{cases} \sum_m p(m) = 1 \\ \sum_m p(m)E(m) = \langle E \rangle \\ \sum_m p(m)N(m) = \langle N \rangle \end{cases} \quad (\text{IV.1})$$

On trouve que la distribution de probabilités  $p(m)$ s'écrit:

$$p(m) = \frac{e^{\frac{\lambda_E E(m) + \lambda_N N(m)}{k_B}}}{\Xi(\lambda_E, \lambda_N)} \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

$$\begin{cases} -\lambda_E = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \\ -\lambda_N = \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

Donc la grande fonction de partition est donnée par :

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_m e^{-\beta(E(m) - \mu N(m))} \quad (\text{IV.4})$$

### Remarque

- Pour les systèmes classiques, on doit rajouter une somme sur  $N$  dans la description des états microscopiques :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}r \dots d^{3N}p e^{-\beta(E-\mu N)}. \quad (\text{IV.5})$$

- Le lien entre les fonctions de partition canonique et grand canonique (valable pour les systèmes classiques et quantiques) :

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(\beta, N). \quad (\text{IV.6})$$

Cette dernière relation montre que la grande fonction de partition est la transformée de Laplace de la fonction de partition canonique.

### 3. Grand potentiel thermodynamique $J(\mu, V, T)$

Pour l'ensemble grand canonique la fonction dit : grand-potentiel  $J(\mu, V, T)$  nous permet de déduire toutes les grandeurs physiques peuvent être déduites. On peut passer de  $F(N, V, T)$  à  $J(\mu, V, T)$  par une transformation de Legendre sur le couple  $(N, \mu)$  :

$$J(\mu, V, T) = F - N\mu = E - TS - N\mu \quad (\text{IV.7})$$

On a l'entropie  $S$ :

$$S = K_B \ln \Xi(\beta, \mu) + \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle \quad (\text{IV.8})$$

Donc le grand potentiel s'écrit :

$$J(\mu, V, T) = -K_B T \ln \Xi(\beta, \mu) \quad (\text{IV.9})$$

La différentielle  $dJ$  peut être écrite :

$$dj = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (\text{IV.10})$$

On déduit la pression et le nombre  $N$  et l'entropie pour un ensemble grand canonique comme suivant:

$$\begin{cases} S = -\frac{\partial J}{\partial T}, \\ p = -\frac{\partial J}{\partial V}, \\ N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} \end{cases} \quad (\text{IV.11})$$

Il reste à déterminer l'énergie interne  $E$ . Puisque  $Ni$  et  $S$  peuvent être obtenus par les formules précédentes, le plus simple est d'utiliser la relation suivante:

$$E = J(\mu, V, T) + TS + N\mu \quad (\text{IV.12})$$

#### 4. Introduction en statistique quantique

Dans cette section on présente les méthodes générales nécessaires à l'étude des systèmes de particules indiscernables obéissant aux statistiques de Fermi-Dirac dans le cas de fermions et de Bose-Einstein dans le cas de bosons. Chaque niveau  $n$  d'énergie des états à  $N$  particules peut s'écrire comme la somme :

$$E_{n,N} = \sum_k n_k \varepsilon_k.$$

où  $k$  sont les différents états à une particule d'énergie  $\varepsilon_k$ .  $n_k$  représente le nombre d'occupation du niveau  $k$ , nombre au plus égal à  $N$  dans le cas des bosons, et à 1 dans le cas des fermions, où  $N$ , le nombre total de particules s'écrit :

$$N = \sum_k n_k. \quad (\text{IV.13})$$

La grande fonction de partition de particules quantiques indépendantes s'écrit donc :

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N,n} e^{-\beta(E_{n,N} - \mu N)} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_k n_k (\varepsilon_k - \mu)}$$

Introduisons  $\xi_k$ , la grande fonction de partition du système lorsque celui-ci est dans l'état quantique  $k$ :

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_k \xi_k. \quad (\text{IV.14})$$

Avec :

$$\xi_k = \sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)} \quad (\text{IV.15})$$

#### 5. Statistique de Fermi-Dirac

Dans le cas des fermions,  $n_k = 0$  ou  $n_k = 1$ ,  $\forall k$ . On en déduit l'expression que :

$$\xi_k = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \quad (\text{IV.16})$$

La fonction de partition  $\Xi(T, V, \mu)$  s'écrit:

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_k (1 + e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}) \quad (\text{IV.17})$$

On trouve que le nombre total de particules  $\langle N \rangle$  vaut :

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \sum_k \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}}. \quad (\text{IV.18})$$

Le nombre moyen de particules dans le niveau  $k$  s'écrit :

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}}. \quad (\text{IV.19})$$

Que l'on appelle souvent le facteur d'occupation de Fermi. Les états d'énergie inférieure à  $\mu$  (Niveau de Fermi) sont les "états pleins", ceux d'énergie supérieure sont les "états vides". A température finie.

La distribution de probabilité  $\langle n_k \rangle / \langle N \rangle$  est connue en Physique sous le nom de distribution de Fermi-Dirac, et donne, dans le cas de fermions libres, la probabilité d'occupation du niveau d'énergie  $\varepsilon_k$ , à température et potentiel chimique fixés.

## 6. Statistique de Bose-Einstein

Pour des bosons,  $n_k \in N$  sans restriction. On est donc ramené à sommer la série géométrique :

$$\xi_k = \sum_{n \in N} e^{-\beta n(\varepsilon_k - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}. \quad (\text{IV.20})$$

Ce qui suppose, afin d'assurer la convergence de la série, que :

$$e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} < 1. \quad (\text{IV.21})$$

Cela impose que le potentiel chimique des bosons sans interaction doit vérifier :

$$\mu < \varepsilon_0$$

puisque  $\varepsilon_k < \varepsilon_0, \forall k$ , condition qui n'était pas exigée pour les fermions. La fonction de partition du système de bosons identiques et sans interaction est donc donnée par :

$$\Xi(T, V, \mu) = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)}}. \quad (\text{IV.22})$$

Les nombres moyens  $\langle N \rangle$  et  $\langle n_k \rangle$  s'obtiennent :

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \sum_k \frac{1}{-1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}}. \quad (\text{IV.23})$$

Le nombre moyen de particules dans le niveau  $k$  s'écrit :

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{-1 + e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)}}. \quad (\text{IV.24})$$

$\langle n_k \rangle$  représente ainsi le facteur d'occupation par des bosons identiques et libres d'un niveau d'énergie  $\varepsilon_k$ . C'est la distribution de Bose-Einstein. Pour cette distribution, pour les niveaux d'énergie supérieurs à  $\mu$ , les états sont vides, et pour les niveaux inférieurs, les  $n_k$  tendent vers l'infini.).

La distribution de probabilité  $\langle n_k \rangle / \langle N \rangle$  est connue en physique statistique sous le nom de distribution de Bose-Einstein, et donne, dans le cas de bosons (identiques) libres, la

probabilité d'occupation du niveau d'énergie  $\varepsilon_k$ , à température et potentiel chimique (négatif) fixés

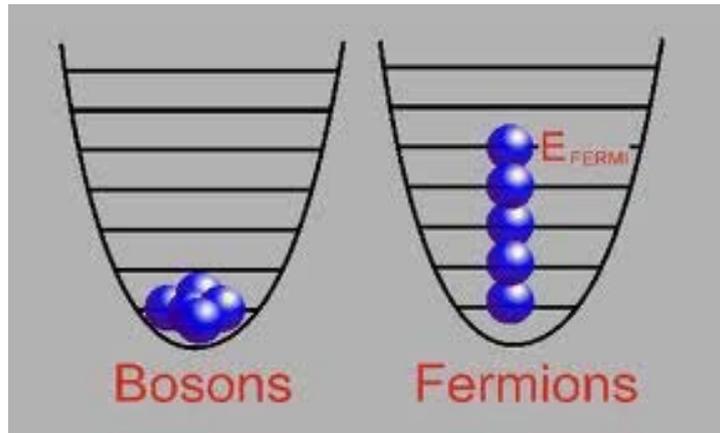


Figure 21 : Répartition des fermions et des bosons.

## 7. Rayonnement du corps noir

Une des applications importantes du gaz de Bose concerne l'émission d'un rayonnement électromagnétique par un corps chauffé à la température  $T$  (rayonnement du corps noir). Ce rayonnement est constitué de photons qui sont des particules de spin 1, donc des bosons. Il faut toujours prendre pour le facteur de dégénérescence associé au spin des photons :  $g = 2$ .

Nous allons considérer une cavité portée à la température  $T$ . L'énergie et l'impulsion d'un photon est donnée par la relation :

$$E = h\nu \quad (\text{IV.25})$$

À l'équilibre, l'énergie libre du système, dont le volume et la température sont fixés, doit être minimum. Comme le nombre de particules est la seule quantité qui peut varier, on a :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \quad (\text{IV.26})$$

Donc le potentiel chimique du gaz de photons est nul : c'est un gaz de Bose dégénéré. Le nombre moyen de photons  $\langle n_i \rangle$  qui sont dans un micro-état :

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{-1 + e^{\beta \hbar \omega}} \quad (\text{IV.27})$$

Cette distribution, associée aux photons, est appelée distribution de Planck. L'énergie vaut alors :

$$\langle \varepsilon_\omega \rangle = \frac{\hbar \omega}{-1 + e^{\beta \hbar \omega}} \quad (\text{IV.28})$$

Énergie moyenne – loi de Stefan-Boltzmann L'énergie contenue dans un corps noir idéal suit la loi suivante :

$$\langle E \rangle = VT^4 \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3}. \quad (\text{IV.28})$$

la pression du rayonnement suit la loi suivante:

$$p = \frac{1}{3} \frac{\langle E \rangle}{V}. \quad (\text{IV.29})$$

L'entropie vaut :

$$S = \frac{4}{3} \frac{\langle E \rangle}{T}. \quad (\text{IV.30})$$

## Exercices

### Exercice 01

Les valeurs propres permises de l'énergie d'une molécule d'un gaz parfait, se déplaçant dans une boîte parallélépipédique de dimensions  $a, b, c$  sont :

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

4. Quelle est l'expression de la fonction de partition  $Z$  de ce mouvement à la température  $T$  ? on suppose que les nombres  $n_x, n_y, n_z$  peuvent être assimilés à des variables continues.
5. En déduire l'énergie interne d'une mole du gaz parfait monoatomique de masse atomique  $M$ , et son entropie  $S$  à la température  $T$  et à la pression  $p$ .

### Exercice 02

Dans une substance paramagnétique les atomes ou les molécules ont un moment magnétique  $\mu$  permanent, lorsque on met cette substance dans un champ magnétique  $B$  les moments  $\mu$  s'alignent avec  $B$ . En mécanique quantique, chaque particule occupe deux énergie possibles

$$E^+ = -\mu B; E^- = \mu B;$$

On suppose que le système est un ensemble canonique.

1. Déterminer  $P^+$  et  $P^-$  les probabilités correspondant respectivement à  $E^+, E^-$
2. Déterminer la fonction de partition  $z$  de chaque particule
3. Calculer le moment magnétique moyen

## Bibliographie

1. La physique statistique en exercices, Vuibert- Parise, 2008, H.KRIVINE et J. TREINER.
2. Cours de Physique statistique, université Paris, Saclay Orsay, 2016, Abada, G. Abramovici, J.-L. Raimbault et G. Roux, Cours de Parcours Physique et Applications & Mécanique.
3. Physique statistique, Palaiseau Edition 2001, GEORGES et M. MEZARD, Cours de 'Ecole Polytechnique.
4. Physique statistique. Volume 5, Berkeley, cours de physique.
5. Physique statistique : Introduction, Christian Ngô et Hélène Ngô, 3ème édition, Dunod.
6. Physique statistique : Cours, exercices et problèmes corrigés niveau L3-M, Hung T. Diep, ellipses.
7. Statistical Mechanics, 2nd Edition, R. K. Pathria, BH.