

Cours de Physique Statistique

Claire Lhuillier

6 décembre 2004

Table des matières

1	Introduction : micro-états et macro-états. Dynamique. Effets qualitatifs des excitations "thermiques"	7
1.1	Objet de la physique statistique	7
1.2	Propriétés dynamiques supposées connues au niveau microscopique	7
1.3	Exemple : assemblée de spins sur un réseau. Quelques considérations qualitatives sur les effets d'une excitation "thermique". . . .	8
2	Ensemble Microcanonique	11
2.1	Prérequis	11
2.2	Les hypothèses microcanoniques	11
2.3	Exemple des spins : leur équation d'état	12
2.4	Le gaz parfait monoatomique dans la description microcanonique	13
2.5	Conclusion du chapitre	15
3	Loi de distribution d'une variable interne additive. Critères d'équilibre et de stabilité d'un système thermodynamique. Second Principe de la thermodynamique.	17
3.1	Premières considérations statistiques sur le 2nd Principe de la thermodynamique	17
3.2	Loi de distribution d'une variable interne : un exemple simple . .	18
3.2.1	Distribution Gaussienne de probabilité	19
3.3	Loi de distribution d'une variable interne extensive : théorie générale	20
3.4	Caractérisation de l'état le plus probable	22
3.5	Fluctuations autour de l'état le plus probable. Critères de stabilité de cet état	23
3.6	Evolution d'un système au voisinage de l'état d'équilibre : retour sur le 2nd Principe de la thermodynamique	25
3.7	Conclusion du chapitre	25
4	Ensemble canonique	27
4.1	Loi de probabilité dans l'ensemble canonique	27
4.2	Formulaire des propriétés thermodynamiques dans l'ensemble canonique	28
4.3	Factorisation de la fonction de partition Z	30

4.4	Calcul de la fonction de partition à un corps dans les systèmes quantiques discrets	32
4.5	Calcul de la fonction de partition à un corps dans les systèmes que l'on peut considérer comme continus	33
4.5.1	Un exemple de système à spectre quasi-continu : les états de translation des gaz	33
4.5.2	Rappel de math : Le passage d'une somme discrète à une intégrale	33
4.5.3	Le passage d'une somme discrète à une intégrale, pour le calcul de Z : introduction de la densité d'états	33
4.5.4	Les fonctions thermodynamiques du gaz parfait monoatomique. Equipartition de l'énergie	34
4.6	Thermodynamique des gaz parfaits polyatomiques	37
4.6.1	Contribution des rotations à la thermodynamique des molécules polyatomiques	38
4.6.2	Contribution des vibrations à la thermodynamique des molécules polyatomiques	40
4.7	Conclusion du chapitre	41
5	Thermodynamique des vibrations du réseau cristallin des solides (phonons).	43
5.1	Position du problème	43
5.2	Le modèle de champ moyen le plus simple	43
5.3	Modèle d'Einstein	44
5.4	Modèle de Debye	45
6	Equilibre de phases et potentiel chimique. Transitions de phases	51
6.1	Changement de phases d'un corps pur : observations	51
6.2	Discontinuités des propriétés physiques à une transition de phase du premier ordre	53
6.3	Chaleur latente de changement de phase	54
6.4	Condition d'équilibre des phases	55
6.5	Diagramme des phases	56
6.5.1	Observations	56
6.5.2	Relation de Clapeyron	57
6.5.3	Réflexion sur la variance d'un système	58
6.6	Analyse du diagramme des phases. Critères de stabilité thermodynamique et inégalités entre les potentiels chimiques	59
6.7	Compréhension microscopique qualitative de la forme du diagramme des phases	60
6.8	Conclusion	60
6.9	Mélanges d'espèces	61
7	Energie et nombre de particules variables : Ensemble grand canonique. Statistiques Quantiques	63
7.1	Loi de probabilité grand canonique	63
7.2	Fonctions thermodynamiques dans l'ensemble grand canonique	64

7.3	Sous-systèmes indépendants sans interactions : Factorisation de la grande fonction de partition	65
7.4	Statistiques Quantiques des gaz parfaits	67
7.4.1	Petite fonction de partition grand-canonique des fermions	67
7.4.2	Petite fonction de partition grand-canonique des bosons .	67
7.4.3	Formulation générale des deux statistiques quantiques dans la limite continue	68
7.4.4	Limite classique des deux statistiques quantiques	68
8	Le gaz parfait de Fermions	71
8.1	Le gaz parfait de Fermions à $T=0$	71
8.2	$T \ll T_F$. Observations qualitatives	73
8.3	Développements des grandeurs thermodynamiques des fermions en fonction de T/T_F	74
8.4	Emission thermo-ionique	76
9	Gaz parfait de bosons massifs- Condensation de Bose	79
9.1	Refroidissement depuis les hautes températures du gaz de bosons. Condensation de Bose-Einstein	80
9.2	Physique du gaz de bosons en dessous de la transition de Bose-Einstein	81
9.3	Allure générale de l'équation d'état d'un gaz parfait en fonction de la température	83
10	Thermodynamique du rayonnement	85

Chapitre 1

Introduction : micro-états et macro-états. Dynamique. Effets qualitatifs des excitations "thermiques"

1.1 Objet de la physique statistique

Décrire une assemblée d'un nombre macroscopique de constituants microscopiques pour éclairer de l'intérieur divers comportements macroscopiques tels que les comportements thermodynamiques : équation d'état, chaleurs spécifiques, susceptibilité magnétique, polarisabilité.

1.2 Propriétés dynamiques supposées connues au niveau microscopique

La dynamique des états microscopiques des N particules et leurs énergies accessibles sont décrites par la mécanique quantique. Les propriétés quantiques sont entièrement contenues dans les états propres du hamiltonien du système¹ :

$$H|\Psi \rangle_j = E_j|\Psi \rangle_j \quad (1.1)$$

L'indice j décrit l'espace des états propres du hamiltonien, que l'on appelle parfois dans les livres de Physique Statistique les "micro-états". Dans les modèles que nous considérerons cette année, la dynamique quantique sera extrêmement simple : particules massives sans interaction dans une boîte pour le gaz parfait par exemple..

Il y a deux idées importantes en ce qui concerne la physique statistique :
– On peut énumérer ces états

¹En d'autres termes dans les solutions de l'équation de Schroedinger régissant la dynamique des constituants que l'on considère - atomes, ions ou spins

- Les $|\Psi\rangle_j$ sont des fonctions d'onde à N corps : c'est un point primordial car cela implique que pour une énergie macroscopique E du système à N corps, le nombre d'états microscopiques réalisant la valeur E à δE près est colossal et croît exponentiellement avec N (voir exemples ci-dessous)

Ce sont les deux idées que nous allons illustrer dans ce qui suit et utiliser pour construire une théorie susceptible de décrire la thermodynamique d'un système : gaz parfait, système de spins etc..

1.3 Exemple : assemblée de spins sur un réseau. Quelques considérations qualitatives sur les effets d'une excitation "thermique".

Prenons N spins d'un solide paramagnétique (Al_2O_3 par exemple dopé avec Fe) : les spins sont fixés sur un réseau et ils peuvent s'orienter dans un champ magnétique \vec{B} externe où leur énergie est :

$$H = - \sum_{i=1\dots N} \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} \quad (1.2)$$

$\vec{\mu}_i$ est le moment magnétique de spin des impuretés paramagnétiques, \vec{B} est dirigé selon z, la composante d'un spin selon z peut prendre deux valeurs $\pm\mu$.

Description du spectre d'énergie du système :

L'énergie totale minimum possible est $E_{min} = -N\mu B$, l'énergie totale maximum possible est $N\mu B$.

A $T=0$ Le problème de la recherche de l'**équilibre** est un problème de **mécanique** quantique : le système à l'équilibre est dans l'état d'énergie le plus bas. C'est un état unique du point de vue microscopique où tous les moments magnétiques de spin² sont dirigés parallèlement au champ magnétique. Du point de vue thermodynamique l'énergie interne se réduit alors à $E_{min} = -N\mu B$. Remarque : $TS = 0$.

On introduit maintenant de l'énergie "thermique" (par exemple en chauffant le matériau) :

Du point de vue microscopique \Rightarrow transition vers des états excités.

Transitions possibles vers **combien d'états** ?

Cela dépend de la quantité d'énergie d'origine thermique ϵ_{th} qui a été apportée au système. Faisons naïvement un petit comptage.

Si $\epsilon_{th} = 2\mu B$, un spin seulement est excité. Le nombre d'états microscopiques accessibles³ est N , ce qui est déjà très grand alors que l'on peut comprendre qualitativement dans l'esprit de la théorie cinétique des gaz que la "température" (que nous devrons définir de manière précise) est toujours microscopiquement petite..

Si $\epsilon_{th} = 4\mu B$, deux spins seulement sont excités : le nombre d'états accessibles est $N(N-1)/2$.. alors que la "température est toujours microscopiquement petite"..

²Par abus de langage je dirai simplement "spins" dans le futur

³accessibles veut dire accessibles par transitions quantiques permises depuis l'état fondamental.

Si l'énergie apportée est d'ordre $\alpha N \mu B$, (avec $0 < \alpha < 1$) un nombre macroscopique de spins sont excités. $\epsilon_{th} = N \mu B$ correspond exactement à l'excitation d'un spin sur deux. Le système est alors totalement désordonné ⁴.

Quel est le nombre d'états microscopiques ("microétats") qui ont cette énergie totale nulle ?

Réponse :

$$\Omega = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \quad (1.3)$$

Essayez d'évaluer ce nombre pour des valeurs "raisonnables" de N .

Ce nombre est excessivement grand : en fait il croît exponentiellement avec N .

$$N! \simeq N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \quad (1.4)$$

On utilisera le développement limité du logarithme de $N!$ (développement de Stirling) :

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N + \mathcal{O}(\ln N) \quad (1.5)$$

On trouve dans ce cas particulier pour le logarithme du nb d'états accessibles :

$$\ln(\Omega) = N \ln 2 + \mathcal{O}(\ln N) \quad (1.6)$$

Ce nombre est presque égal au nombre total d'états microscopiques du système ($\ln(2^N) = N \ln 2$).

Cas plus général : pour une énergie moyenne totale :

$$E = -NM\mu B \quad (1.7)$$

où M est la polarisation du milieu, définie en fonction du nombre de spins parallèles au champ B N_+ , respectivement anti-parallèles N_- et de N le nombre de spins total comme :

$$M = \frac{N_+ - N_-}{N}. \quad (1.8)$$

On obtient le nombre d'états microscopiques accessibles pour une énergie totale E , c'est à dire d'après l'Eq. 1.7, pour une polarisation M donnée, comme :

$$\Omega = \frac{N!}{(N_+)!(N_-)!} \quad (1.9)$$

soit en utilisant la formule de Stirling :

$$\ln(\Omega) = N \ln 2 - \frac{N}{2} [(1+M) \ln(1+M) + (1-M) \ln(1-M)] + \mathcal{O}(\ln N) \quad (1.10)$$

Ce qui d'après l'équation de l'énergie totale ci-dessus (Eq. 1.7) se réécrit :

$$\ln(\Omega) = N \ln 2 - \frac{N}{2} \left[\left(1 - \frac{E}{N\mu B}\right) \ln\left(1 - \frac{E}{N\mu B}\right) + \left(1 + \frac{E}{N\mu B}\right) \ln\left(1 + \frac{E}{N\mu B}\right) \right] + \mathcal{O}(\ln N) \quad (1.11)$$

⁴Nous verrons dans le chapitre suivant que ceci correspond à une température infinie. Nous pourrons ensuite comprendre en étudiant le 2nd Principe dans le chapitre 3 qu'il est impossible par des moyens purement thermiques de dépasser cette situation.

Ce nombre $\ln(\Omega)$ est proportionnel à N et ne dépend que de l'énergie totale E et de constantes, qui rendent les différentes quantités pertinentes sans dimension. Cette propriété est une propriété générique pour les systèmes thermodynamiques.

Pour un système de N objets, connaître l'énergie totale c'est connaître fort peu de choses au niveau microscopique.. et pourtant comme nous le verrons plus tard il suffit de connaître E et le nombre $\log(\Omega(E))$ (qui n'est autre à une constante multiplicative près que l'entropie du système) pour pouvoir décrire les comportements thermodynamiques de celui-ci !

Chapitre 2

Ensemble Microcanonique

2.1 Prérequis

La relation fondamentale de la thermodynamique :

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (2.1)$$

2.2 Les hypothèses microcanoniques

Nous considérons un système de **N objets microscopiques** identiques : atomes, molécules, ions ou spins... **isolés** : donc leur énergie totale est une constante que nous noterons **E** ou **U** en référence aux notations traditionnelles en thermodynamique. **N** est supposé fixé (système fermé), de même que le volume **V** du système.

Cet état macroscopique peut être réalisé de $\Omega(E, V, N)$ façons différentes (voir par exemple la formule 1.11 ci-dessus¹). A l'échelle macroscopique rien ne distingue *a priori* ces $\Omega(E, V, N)$ états.

Dans une théorie statistique si l'on suppose que le système peut effectivement se trouver dans n'importe lequel de ces états microscopiques sans aucun biais en faveur ou en défaveur d'un quelconque d'entre eux, l'hypothèse la plus raisonnable est que **ces $\Omega(E)$ états microscopiques sont également probables : c'est l'hypothèse microcanonique fondamentale.**

La probabilité d'avoir le système dans l'état $|\Psi \rangle_j$ est alors :

$$P_j = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \quad (2.2)$$

Le lien avec l'expérience d'une telle théorie, implique que les états considérés comme microscopiquement accessibles soient effectivement réalisés en pratique : dans cette hypothèse, que l'on nomme **hypothèse ergodique**, le résultat d'une mesure thermodynamique étalée sur un laps de temps assez long est supposé

¹V n'est pas une variable pertinente dans le problème des spins qui ne sont pas sensibles à la pression.

faire un échantillonnage pertinent de cet ensemble d'états accessibles. Comme nous le verrons plus loin en considérant la forme de la distribution des états microscopiques accessibles, cette question est pour un grand système beaucoup moins critique que l'on ne pourrait le penser à priori.

Comme nous l'avons vu précédemment sur l'exemple particulier des spins, $\Omega(E, V, N)$ est en général une fonction qui croît exponentiellement avec la taille du système : son logarithme est donc une fonction linéaire en N . Suivant Boltzmann nous définirons l'entropie statistique du système comme :

$$S(E, V, N) = k_B \ln \{\Omega(E, V, N)\} \quad (2.3)$$

Remarques :

- **L'entropie** est une fonction **extensive** : i.e. proportionnelle à N . C'est une propriété **additive**. Considérons un système total constitué de deux sous-systèmes A et B : dans la mesure où les états microscopiques du système total peuvent être décrits comme produits des états microscopiques des deux sous-systèmes, l'entropie du système total est la somme des entropies des deux sous-systèmes (exemples : deux volumes de gaz adjacents...).
- Elle mesure l'information microscopique manquante : égale à 0, si le système est dans un état microscopique unique auquel cas on connaît tout sur lui ; croissant quand le nombre d'états microscopiques accessibles croît, ce qui s'accompagne d'une décroissance de la connaissance microscopique de l'état du système.
- Elle a les dimensions de k_B c'est à dire d'une énergie divisée par la température ($k_B \sim 10^{-23} \text{joule.kelvin}^{-1}$).
- La définition de l'entropie microcanonique permet de réécrire la distribution de probabilité microcanonique sous la forme

$$P_j \propto e^{-S/k_B} \quad (2.4)$$

Plus important à court terme, **conformément à la relation thermodynamique fondamentale (eq. 2.1) on définit la température "microcanonique"**.

$$\frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln(\Omega(E, V, N))}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (2.5)$$

Nous verrons dans ce qui suit, que cette définition appliquée au gaz parfait redonne bien la température cinétique telle qu'elle a été introduite dans les cours antérieurs.

2.3 Exemple des spins : leur équation d'état

Des équations (2.5) et (1.11), on déduit l'équation d'état des spins :

$$M = th\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right). \quad (2.6)$$

voir conséquences détaillées en T.D.

2.4 Le gaz parfait monoatomique dans la description microcanonique

Nous avons vu dans ce qui précède que la description d'un système thermodynamique dans l'hypothèse microcanonique nécessitait de mettre en oeuvre un calcul et un seul, celui du nombre d'états microscopiques susceptibles d'être réalisés dans un macro-état macroscopique. Nous avons fait ce calcul in extenso en ce qui concerne les spins sur un réseau.

Regardons le problème pour le gaz parfait. Nous reprenons les mêmes étapes que pour les spins :

- **le spectre d'énergie** : il n'est pas borné et va de 0 à $+\infty$.
- **Les états propres** : ce sont des produits² d'ondes planes $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}$ quantifiées dans une boîte cubique de côté $L = V^{1/3}$. Chacune de ces ondes planes est caractérisée par son vecteur d'onde, dont chaque composante est un multiple entier de : $\frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{V^{1/3}}$.
- **Dans l'espace des vecteurs d'ondes, les vecteurs d'ondes permis sont distribués avec une densité uniforme.** A chaque onde plane accessible à une particule peut donc être associé un volume élémentaire :

$$\mathbf{k}_0^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}; \quad (2.7)$$

Dans l'espace des impulsions (ou quantités de mouvement $\mathbf{p}_i = \hbar\mathbf{k}_i$) à chaque onde plane accessible à une particule peut donc être associé un volume élémentaire :

$$\mathbf{p}_0^3 = \frac{h^3}{V}; \quad (2.8)$$

Pour N particules le volume élémentaire d'un état est dans l'espace des quantités de mouvement $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \dots \mathbf{p}_N)$ (**espace de dimension $3N$**)

$$\mathbf{p}_0^{3N} = \left(\frac{h^3}{V}\right)^N. \quad (2.9)$$

La connaissance de ce volume élémentaire dans l'espace \mathbf{P}^{3N} , va nous permettre de faire le comptage du nombre d'états microscopiques accessibles pour une énergie macroscopique donnée E définie à δE près.

- Une énergie totale E du gaz parfait est obtenue comme la somme des énergies cinétiques de ses constituants. L'énergie cinétique e_i du constituant i de masse m et de quantité de mouvement $\mathbf{p}_i = \hbar\mathbf{k}_i$ vaut :

$$e_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (2.10)$$

et l'énergie totale E :

$$E = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (2.11)$$

²nous reviendrons dans le chapitre, particules indiscernables, principe de Pauli, sur cette affirmation qui n'est plus valable pour les premiers niveaux excités du bas du spectre d'énergie des particules indiscernables.

Dans l'espace \mathbf{P}^{3N} , les états d'énergie E définie à δE près sont contenus entre deux hypersphères de rayons \mathcal{P} :

$$\mathcal{P} = (2mE)^{1/2} \quad (2.12)$$

et $\mathcal{P} + d\mathcal{P}$:

$$d\mathcal{P} = \frac{1}{2} \frac{\delta E}{(2mE)^{1/2}}. \quad (2.13)$$

Le volume ainsi délimité dans l'espace \mathbf{P}^{3N} est égal à :

$$d\mathcal{V} = \alpha_{3N} \mathcal{P}^{3N-1} d\mathcal{P} \quad (2.14)$$

où α_{3N} est une constante multiplicative qui ne dépend pas de \mathcal{P} et donc pas de E ³. Le nombre d'états microscopiques d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$ est donc :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\alpha_{3N} \mathcal{P}^{3N-1} d\mathcal{P}}{\mathbf{p}_0^{3N}} \quad (2.15)$$

Remarque importante : $d\mathcal{P}$ n'est pas une fonction exponentielle de N , cette quantité varie comme \sqrt{N} (voir Eq. 2.13). Par suite,

$$\ln(\Omega(E, V, N)) = \ln\left(\frac{\mathcal{P}^{3N-1}}{\mathbf{p}_0^{3N}}\right) + \ln(\alpha_{3N}) + \mathcal{O}(\ln N) \quad (2.16)$$

$$\ln(\Omega(E, V, N)) = 3N \ln\left(\frac{\mathcal{P}}{\mathbf{p}_0}\right) + \ln(\alpha_{3N}) + \mathcal{O}(\ln N) \quad (2.17)$$

Remarques :

- Le développement limité de l'équation (2.17) a comme termes dominants les termes en $N \ln()$ (les deux premiers termes du membre de droite), et comme termes sous-dominants des termes en $\ln(N)$ regroupés dans le $\mathcal{O}(\ln N)$. En passant de l'équation (2.16) à l'équation (2.17), nous avons régularisé ce développement en supprimant dans le premier terme du membre de droite de l'équation (2.16) un terme d'ordre $\ln(N)$ qui se trouve dans (2.17) inclus dans le terme $\mathcal{O}(\ln N)$. Cette analyse en fonction du comportement en N montre que pour le calcul des termes dominants en N , qui sont les seuls importants à la limite thermodynamique, il est équivalent de considérer la pellicule de l'hypersphère comprise entre les rayons \mathcal{P} et $\mathcal{P} + d\mathcal{P}$ ou l'hypersphère en entier : cette propriété des hyper-espaces est une propriété qui heurte notre "intuition" basée sur la géométrie en 2 ou 3 dimensions !
- à la limite thermodynamique, $N \rightarrow \infty$, seuls les deux premiers termes du développement (2.17) comptent et donnent une entropie extensive.

³ $\alpha_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2})!}$ si $3N$ est pair et $\alpha_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N-1}{2}} 2^{\frac{3N+1}{2}}}{3N!!}$ si $3N$ est impair.

On retrouve aisément ces résultats grâce à la relation de récurrence

$$\alpha_m = \frac{2\pi}{m} \alpha_{m-2},$$

en remarquant que $\alpha_1 = 2$ et $\alpha_2 = 2\pi$.

- La constante $\ln(\alpha_{3N})$ est une constante sans importance pour la thermodynamique proprement dit (car toutes les quantités thermodynamiques mesurables directement s'expriment comme des dérivées de $\ln(\Omega)$ grâce à l'équation 2.1). Elle est même incorrecte dans une théorie prenant en compte l'indiscernabilité des particules (que nous considérerons dans un mois ou deux). De ce fait, jusqu'à la prise en compte correcte de l'indiscernabilité des particules nous nous contenterons de la faire apparaître sous la forme d'une constante non explicitée et nous écrirons l'entropie du gaz parfait sous la forme :

$$S(E, V, N) = 3Nk_B \left[\ln \left\{ E^{1/2} V^{1/3} \right\} + Cste \right] \quad (2.18)$$

- **La température microcanonique** est par suite obtenue en utilisant la relation fondamentale de la thermodynamique (Eq. 2.1) comme :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \\ &= 3Nk_B \frac{1}{2} \frac{1}{E} \end{aligned} \quad (2.19)$$

On retrouve bien l'équation de définition de la température en théorie cinétique des gaz parfaits monoatomiques :

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (2.20)$$

Toutefois la définition de la température microcanonique (Eq. 2.5) compatible avec la relation fondamentale de la thermodynamique (Eq. 2.1), est bien évidemment plus générale et s'applique à tous les systèmes thermodynamiques isolés.

- Par ailleurs utilisant la relation fondamentale de la thermodynamique (Eq. 2.1), et l'entropie du gaz parfait (Eq. 2.18), on retrouve également **l'équation d'état du gaz parfait** :

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \\ &= \frac{Nk_B}{V} \end{aligned} \quad (2.21)$$

2.5 Conclusion du chapitre

La théorie que nous venons de mettre en place pour un système fermé de N particules, isolé du monde extérieur (E conservatif), permet le calcul de l'équation d'état de n'importe quel système grâce à la relation (2.1). Ceci nécessite le calcul de l'entropie du système que suivant Boltzmann nous avons défini à partir du nombre d'états accessibles (Eq.2.3). Nous avons montré sur deux exemples comment calculer ab initio cette entropie d'un état macroscopique, et à partir de celle-ci l'équation d'état du système.

Chapitre 3

Loi de distribution d'une variable interne additive. Critères d'équilibre et de stabilité d'un système thermodynamique. Second Principe de la thermodynamique.

3.1 Premières considérations statistiques sur le 2nd Principe de la thermodynamique

Supposons qu'il existe dans le système microcanonique de volume V , d'énergie E et de nombre de particules N , une contrainte interne qui fixe à la valeur Y_0 , une variable interne au système (appelée génériquement Y). L'objectif de ce paragraphe est de comprendre qu'elle est l'entropie de ce système quand la contrainte interne est fixée et comment cette entropie évolue quand on relâche la contrainte.

Pour rendre cette discussion plus concrète nous pouvons prendre des exemples : à l'intérieur d'un récipient contenant un gaz parfait on peut supposer que l'on a fait coulisser une paroi séparant le volume en deux sous-systèmes de volumes V^A et V^B , que pour simplifier nous prendrons égaux, mais qui contiennent des nombres de particules (N^A et N^B) et des énergies (E^A et E^B) différentes. L'énergie totale et le nombre total de particules sont conservés :

$$E = E^A + E^B \quad (3.1)$$

$$N = N^A + N^B \quad (3.2)$$

Dans ces conditions, où les deux systèmes sont faiblement couplés, le nombre

d'états quantiques de l'ensemble des systèmes **A** et **B** est :

$$\Omega(E, N, E^A, N^A) = \Omega_A(E^A, N^A) \Omega_B(E - E^A, N - N^A). \quad (3.3)$$

où $\Omega(E, N, E^A, N^A)$ est le nombre d'états accessibles au système total contraint, $\Omega_A(E^A, N^A)$ (resp. $\Omega_B(E - E^A, N - N^A)$) le nombre d'états accessibles au sous-système A (resp. B). Ce nombre d'états est plus petit que celui obtenu en ne mettant pas de contraintes sur E_A et N_A . Vous pouvez bien sûr le vérifier numériquement sur l'exemple du gaz parfait grâce à la formule (2.15), mais c'est un résultat trivialement valable quelque soit le système, puisque tous les états contraints font partie des états accessibles pour le système total non contraint et que le système sans contraintes peut être dans de nombreux états microscopiques qui ne sont pas atteints en présence des contraintes. En termes mathématiques ceci s'écrit sous la forme :

$$\Omega(E, N) \gg \Omega(E, N, E_A, N_A) \quad (3.4)$$

où $\Omega(E, N)$ est le nombre d'états accessibles au système total non contraint, soit encore :

$$S_{tot}(E, N) > S_{tot}(E, N, E_A, N_A). \quad (3.5)$$

L'équation (3.5) traduit le fait que la relaxation de la contrainte interne élargit (en général) l'ensemble des états accessibles au système : ce qui assure (en général) la croissance de l'entropie du système. C'est un premier aspect de la formulation statistique du 2nd principe.. Nous allons en voir des conséquences plus détaillées dans les paragraphes suivants.

Une petite remarque : nous avons dans cet exemple discuté l'effet de la relaxation d'une contrainte interne sur l'entropie d'un système isolé. Il est parfaitement clair, par exemple sur l'effet d'un changement de volume, que la formulation ci-dessus reste valable si l'on change la contrainte externe sur le volume dans lequel le gaz est compris sans par ailleurs lui apporter d'énergie (on peut penser à l'expérience de Joule Gay Lussac par exemple).

3.2 Loi de distribution d'une variable interne : un exemple simple

Un gaz parfait de N atomes contenus dans un récipient de volume V .

Ω le nombre total d'états accessibles au système.

La variable interne est le nombre Y de particules dans le demi-volume de gauche,

$\Omega(Y = n)$ le nombre d'états pour lesquels $Y = n$.

On a bien sûr :

$$\sum_{n=0}^N \Omega(Y = n) = \Omega \quad (3.6)$$

et la probabilité de trouver $Y = n$ est :

$$\mathcal{P}(n) = \frac{\Omega(Y = n)}{\Omega} \quad (3.7)$$

On trouve (savoir faire le raisonnement) que :

$$\Omega = 2^N \quad (3.8)$$

$$\Omega(Y = n) = C_N^n \quad (3.9)$$

$\mathcal{P}(n)$ a l'allure d'une courbe en cloche, elle est maximale pour $Y = N/2$, et est d'autant plus étroite en valeur relative que N est grand. On peut développer cette probabilité autour de son maximum à l'aide de la formule de Stirling et on trouve

$$\mathcal{P}(n) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{2(n-N/2)^2}{N}} \quad (3.10)$$

c'est une loi de Gauss (voir paragraphe ci-dessous) avec un maximum à $N/2$ et un écart quadratique moyen Δn^* défini par :

$$\Delta n^* = \sqrt{(n - N/2)^2} \quad (3.11)$$

dont la valeur est ici :

$$\Delta n^* = \frac{\sqrt{N}}{2} \quad (3.12)$$

Avant de développer la théorie générale donnant la loi de distribution d'une variable interne, nous pouvons remarquer sur cet exemple simple que la loi (3.10), peut se réécrire

$$\mathcal{P}(n) = \frac{1}{\sqrt{\text{norme}}} \exp \left[\frac{(S(N/2) - S(n))}{k_B} \right] \quad (3.13)$$

et que les calculs faits ici sont exactement les mêmes que ceux faits pour les spins. Dans les deux cas il s'agit de problèmes pour lesquels

i) les entités microscopiques individuelles (atomes ou spins) peuvent être dans deux états seulement : un atome quelconque peut être soit à gauche soit à droite, un spin quelconque peut être soit parallèle au champ soit antiparallèle au champ magnétique.

ii) l'état d'un atome de gaz parfait comme celui d'un spin sans interaction avec les autres ne dépend pas de celui de ses congénères.

Exercice d'entraînement : reprendre le même problème en considérant une séparation du volume V en deux volumes, v et $V - v$. Déterminer la probabilité de trouver n atomes dans le volume v ; étudier les cas où v et V sont tous deux du même ordre de grandeur, et celui où v est très petit devant V .

3.2.1 Distribution Gaussienne de probabilité

La loi de Gauss ou "distribution normale" de densité de probabilité s'écrit de manière générique :

$$\mathcal{P}(Y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{Y^2}{2\sigma^2} \right) \quad (3.14)$$

La variable Y est comprise entre $-0.67\sigma \leq Y \leq 0.67\sigma$ avec une probabilité 1/2. La probabilité est de 68,3% dans un intervalle d'un écart type σ autour

du maximum, elle est de 95,6% dans un intervalle de $\pm 2\sigma$, et de 99,7% dans un intervalle de $\pm 3\sigma$ autour du maximum. Les différents moments de cette loi de distribution définis par

$$\overline{Y^m} = \int_{-\infty}^{\infty} Y^m \mathcal{P}(Y) dY, \quad (3.15)$$

sont nuls si m est impair, et valent pour m pair $m = 2p$:

$$\overline{Y^{2p}} = \frac{(2p)!}{2^p p!} \sigma^{2p} \quad (3.16)$$

Revenons maintenant à notre problème. Pour un grand système fermé de $N = 10^{22}$ atomes (environ deux litres dans les conditions standard de température et de pression) la distribution du nombre de particules dans la moitié gauche du volume a un écart type $\sigma = \Delta n^* = \frac{\sqrt{N}}{2} = 0.5 \cdot 10^{11}$. La mesure du nombre de particules dans la partie gauche du volume donnera donc avec une probabilité de 99,7% :

$$N_{gauche} = \frac{N}{2} \pm 3 \frac{\sqrt{N}}{2} \quad (3.17)$$

C'est à dire :

$$N_{gauche} = 0.5 \cdot 10^{22} \pm 1.5 \cdot 10^{11} \quad (3.18)$$

$$N_{gauche} = 0.5 \cdot 10^{22} (1 \pm 0.000000000001). \quad (3.19)$$

Une précision relative de 10^{-11} est en réalité inatteignable dans une mesure physique faite dans un temps raisonnable!

La probabilité de trouver $N/2 (1 \pm 10^{-10}) (\pm 10\sigma)$ est égale à 1 à 10^{-23} près, celle de trouver $N/2 (1 \pm 5 \cdot 10^{-10}) (\pm 50\sigma)$ est égale à 1 à 10^{-544} près!!!

Une telle précision de mesure est totalement irréalisable en pratique.¹

Compte tenu de la précision que l'on peut mettre en oeuvre la valeur la plus probable d'une grandeur extensive d'un système macroscopique est donc la valeur mesurée.

3.3 Loi de distribution d'une variable interne extensive : théorie générale

Nous revenons maintenant à la question générale que nous nous sommes posés au début de ce chapitre. Dans le système microcanonique d'énergie E, volume V, nombre de particules N, **quelle est la probabilité si l'on observe une fraction A de ce système de mesurer une valeur Y_A de la variable Y ?** On rappelle que la variable Y est une variable **extensive** : énergie, nombre de particules ou volume. Reprenant les notations du paragraphe (3.1), d'après l'hypothèse microcanonique, cette probabilité est égale à :

$$\mathcal{P}(Y_A) = \frac{\Omega(E, N, Y_A)}{\Omega(E, N)} \quad (3.20)$$

¹une précision de 10^{-6} (notation 1 p.p.m.) dans le comptage du nombre de molécules est une précision déjà très notable en physico-chimie.

soit

$$\mathcal{P}(Y_A) = \frac{\Omega_A(E, N, Y_A) \Omega_B(E, N, Y - Y_A)}{\Omega(E, N)} \quad (3.21)$$

A ce stade il est indispensable de se rappeler que Ω est une fonction qui croît exponentiellement vite avec les variables thermodynamiques : Energie totale, Volume, Nombre de particules. De ce fait $\Omega_A(E, N, Y_A)$ (resp. $\Omega_B(E, N, Y - Y_A)$) croît (respectivement décroît) exponentiellement vite avec Y_A , et leur produit présente un maximum correspondant à la valeur la plus probable de Y .

Sachant que le logarithme est une fonction strictement croissante de sa variable, la valeur la plus probable de Y_A est aussi celle qui maximise l'entropie. Utilisant toujours la variable générique Y_A qui peut décrire soit le nombre de particules, l'énergie ou le volume d'une sous-partie A du système, la probabilité considérée ci-dessus peut bien évidemment être réécrite en fonction de l'entropie du système total comme :

$$\mathcal{P}(Y_A) = \frac{\exp\{S_{tot}(E, N, Y_A)/k_B\}}{\exp\{S_{tot}(E, N)/k_B\}}. \quad (3.22)$$

La valeur la plus probable de Y_A que l'on notera \widetilde{Y}_A est celle qui annule la dérivée de $S_{tot}(E, N, Y_A)$ par rapport à Y_A :

$$\left(\frac{\partial S_{tot}(E, N, Y_A)}{\partial Y_A}\right)_{Y_A=\widetilde{Y}_A} = 0 \quad (3.23)$$

Au voisinage de ce maximum on peut faire un développement limité de l'entropie à l'ordre deux dans l'écart au maximum \widetilde{Y}_A :

$$S_{tot}(E, N, Y_A) = S_{tot}(E, N, \widetilde{Y}_A) + \frac{1}{2} (Y_A - \widetilde{Y}_A)^2 \left(\frac{\partial^2 S_{tot}(E, N, Y_A)}{\partial Y_A^2}\right)_{Y_A=\widetilde{Y}_A} + \dots \quad (3.24)$$

où le terme linéaire n'a pas été écrit car il est nul au point considéré (Eq.3.23). On notera également que

$$\left(\frac{\partial^2 S_{tot}(E, N, Y_A)}{\partial Y_A^2}\right)_{Y_A=\widetilde{Y}_A} < 0 \quad (3.25)$$

car l'extremum est un maximum. En reportant dans l'équation (3.22) on obtient comme loi de probabilité au voisinage de la valeur la plus probable :

$$\mathcal{P}(Y_A) = \frac{1}{\sqrt{\text{norme}}} \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{(Y_A - \widetilde{Y}_A)^2}{k_B} \left(\frac{\partial^2 S_{tot}(E, N, Y_A)}{\partial Y_A^2}\right)_{Y_A=\widetilde{Y}_A} \right\} \quad (3.26)$$

Cette loi de probabilité est une loi Gaussienne, centrée autour de \widetilde{Y}_A , d'écart quadratique moyen σ :

$$\sigma^2 = \frac{k_B}{\left(-\frac{\partial^2 S_{tot}(E, N, Y_A)}{\partial Y_A^2}\right)_{Y_A=\widetilde{Y}_A}} \quad (3.27)$$

3.4 Caractérisation de l'état le plus probable

Pour bien comprendre le contenu de ces résultats, il nous faut réexprimer les diverses dérivées de l'entropie du système total (A+B) en fonction de l'entropie de ses parties A et B. On utilise pour cela l'équation (3.21) qui implique l'additivité de l'entropie des sous-parties et permet de réécrire

$$S_{tot}(E, N, Y_A) = S_A(E, N, Y_A) + S_B(E, N, Y - Y_A) \quad (3.28)$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{tot}(E, N, Y_A)}{\partial Y_A} &= \frac{\partial S_A(E, N, Y_A)}{\partial Y_A} + \frac{\partial S_B(E, N, Y - Y_A)}{\partial Y_A} \\ &= \frac{\partial S_A(E, N, Y_A)}{\partial Y_A} - \frac{\partial S_B(E, N, Y_B)}{\partial Y_B} \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S_{tot}(E, N, Y_A)}{\partial Y_A^2} &= \frac{\partial^2 S_A(E, N, Y_A)}{\partial Y_A^2} + \frac{\partial^2 S_B(E, N, Y - Y_A)}{\partial Y_A^2} \\ &= \frac{\partial^2 S_A(E, N, Y_A)}{\partial Y_A^2} + \frac{\partial^2 S_B(E, N, Y_B)}{\partial Y_B^2} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Revenons maintenant aux différents cas concrets, pour comprendre le contenu de ces résultats mathématiques. Regardons tout d'abord les **propriétés de l'état le plus probable qui traduisent le fait que la dérivée première de l'entropie dans cet état est nulle.**

– si $Y_A = E_A$, d'après (2.1)

$$\frac{\partial S_A(E, N, Y_A)}{\partial E_A} = \frac{1}{T_A}, \quad (3.31)$$

les équations (3.23) et (3.29) conduisent à :

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad (3.32)$$

Dans l'état le plus probable la température de la partie A est égale à la température de la partie B. Comme A et B sont grands mais arbitraires, ceci implique que **dans un système thermodynamique l'état le plus probable est un état où la température est uniforme.**

– si $Y_A = V_A$, d'après (2.1)

$$\frac{\partial S_A(E, N, Y_A)}{\partial V_A} = \frac{P_A}{T_A}, \quad (3.33)$$

et les équations (3.23) et (3.29) conduisent à :

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B}. \quad (3.34)$$

Conjugué avec le résultat précédent ceci implique que **dans un système thermodynamique l'état le plus probable est un état où la pression est uniforme.**

– $Y_A = N_A$, d'après (2.1)

$$\frac{\partial S_A(E, N, N_A)}{\partial N_A} = -\frac{\mu_A}{T_A}, \quad (3.35)$$

d'où

$$\frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B}. \quad (3.36)$$

L'état le plus probable d'un système thermodynamique est un état où le potentiel chimique est uniforme.

3.5 Fluctuations autour de l'état le plus probable. Critères de stabilité de cet état

Utilisant les résultats (3.27) et (3.30) nous sommes en mesure de réexprimer la variance ou écart quadratique moyen σ de la loi de probabilité (3.22) en fonction des grandeurs thermodynamiques. Nous ferons ici le calcul complet dans le cas où la variable Y_A est l'énergie de la sous-partie A du système. On a alors d'après (3.30) :

$$\frac{\partial^2 S_{tot}(E, N, E_A)}{\partial E_A^2} = \frac{\partial^2 S_A(E, N, E_A)}{\partial E_A^2} + \frac{\partial^2 S_B(E, N, E_B)}{\partial E_B^2}, \quad (3.37)$$

utilisant (3.31) il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S_A(E, N, E_A)}{\partial E_A^2} &= \frac{\partial \frac{1}{T_A}}{\partial E_A} \\ &= \frac{-1}{T_A^2} \frac{\partial T_A}{\partial E_A} \\ &= \frac{-1}{C_A T_A^2} \end{aligned} \quad (3.38)$$

où C_A est la capacité calorifique (quantité extensive proportionnelle à N_A) du sous-système A. Par suite, utilisant le critère d'équilibre (3.32), l'équation (3.37) se réécrit en fonction de la température d'équilibre $T_0 = T_A = T_B$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S_{tot}(E, N, E_A)}{\partial E_A^2} &= \frac{-1}{C_A T_0^2} + \frac{-1}{C_B T_0^2} \\ &= -\frac{1}{T_0^2} \frac{C_A + C_B}{C_A C_B}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Les fluctuations de l'énergie d'une sous-partie ont donc comme écart-type :

$$\sigma_E = \sqrt{k_B T_0^2 \frac{C_A C_B}{C_A + C_B}} \quad (3.40)$$

ou encore :

$$\frac{\Delta E_A^*}{\widetilde{E}_A} = \frac{\sqrt{E_A^2 - \widetilde{E}_A^2}}{\widetilde{E}_A} \simeq \frac{\sqrt{k_B T_0^2 \frac{C_A C_B}{C_A + C_B}}}{C_A T_0} \simeq \frac{\sqrt{k_B \frac{C_A C_B}{C_A + C_B}}}{C_A} \quad (3.41)$$

Conséquences :

- L'écart type des fluctuations de l'énergie d'un sous-système croît comme $\sqrt{\frac{N_A N_B}{N_A + N_B}}$, par suite la variation relative de l'énergie d'une sous-partie varie comme $1/\sqrt{N}$, elle est négligeable pour les systèmes "thermodynamiques". **L'énergie mesurée pour le sous-système A macroscopique est par suite égale au point de vue thermodynamique à l'énergie la plus probable : c'est l'énergie d'équilibre. Reprenant les notations des cours de thermodynamique des années antérieures, l'énergie interne U_A n'est rien d'autre que l'énergie la plus probable \widetilde{E}_A que nous venons de déterminer.**
- Un cas particulier extrêmement important est celui où une des deux sous-parties que nous venons de considérer, par exemple B, est telle que $C_B \gg C_A$ (**B est un thermostat**), les fluctuations d'énergie de A, se réécrivent alors :

$$\frac{\sqrt{E_A^2 - \widetilde{E}_A^2}}{\widetilde{E}_A} \sim \sqrt{\frac{k_B}{C_A}} \quad (3.42)$$

elles ne dépendent que des caractéristiques de A. Dans ce cas particulier très important **le thermostat B impose sa température au petit système** : en effet si avant contact les températures sont différentes, après contact la température finale T_f est uniforme (voir ci-dessus) et la conservation de l'énergie impose que la température finale homogène du système total vaut :

$$T_f = \frac{C_A T_A + C_B T_B}{C_A + C_B} \quad (3.43)$$

$$C_B \gg C_A \Rightarrow T_f \simeq T_B. \quad (3.44)$$

- Le critère de maximum de la loi de probabilité (Eq. 3.25), implique que les chaleurs spécifiques des systèmes thermodynamiques sont positives.

Un calcul de même nature, mais plus compliqué, conduit à la conclusion que les compressibilités adiabatiques et isothermes d'un système thermodynamique à l'équilibre sont positives ².

Nous retiendrons de cette étude, que **pour un système thermodynamique, à cause de la dépendance en \sqrt{N} des fluctuations des grandeurs extensives, les propriétés de l'état statistiquement le plus probable coïncident avec ce que nous avons appelé dans les années antérieures l'état d'équilibre thermodynamique.**

²En fait il est difficile de faire la démonstration directement en utilisant le fait que la fonction $S(E, V, N)$ est une fonction concave maximale par rapport aux fluctuations de volume d'une sous-partie. Il est plus simple de procéder en deux étapes : en remarquant tout d'abord que S fonction de E est une fonction généralement monotone et donc inversible et que par suite la fonction inversée $E(S, V, N)$ est minimale par rapport aux variations de volume d'une sous-partie : ceci donne immédiatement la positivité de la compressibilité adiabatique, et avec un peu plus de calculs la positivité de la compressibilité isotherme.

3.6 Evolution d'un système au voisinage de l'état d'équilibre : retour sur le 2nd Principe de la thermodynamique

Reprenons le système global, dans lequel une sous-partie A a été préparée dans un état (T_A, P_A, μ_A) différent de la sous-partie B (T_B, P_B, μ_B) .

Si l'on supprime la contrainte empêchant l'énergie de circuler entre A et B, le système va spontanément évoluer vers une situation plus probable (correspondant à une plus grande densité d'états, ou de manière équivalente à une plus grande entropie) situation dans laquelle, d'après le critère d'état le plus probable (Eqs. 3.23 et 3.25), la température est uniforme et l'entropie globale maximale par rapport à E_A . Ces évolutions correspondent à une probabilité croissante, c'est à dire à une entropie croissante, ce qui implique que :

$$\delta E_A \left\{ \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right) - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right) \right\} \geq 0 \quad (3.45)$$

$$\delta E_A \left\{ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right\} \geq 0 \quad (3.46)$$

Si $T_A > T_B \Rightarrow \delta E_A \leq 0$, la chaleur s'écoule du corps chaud vers le corps froid. C'est la formulation de Lord Kelvin du second principe : "Spontanément la chaleur ne peut s'écouler des corps froids vers les corps chauds".

De la même façon si l'on permet aux particules de passer de A à B (la température étant égalisée à T_0),

$$\delta N_A \left\{ \left(\frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right) - \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right) \right\} \geq 0 \quad (3.47)$$

$$\delta N_A \left\{ \frac{\mu_A}{T_0} - \frac{\mu_B}{T_0} \right\} \leq 0 : \quad (3.48)$$

les particules se déplacent des régions de potentiel chimique élevé pour aller vers les régions de potentiel chimique le plus bas.

Enfin si l'on permet l'ajustement du volume celui-ci se fait dans le sens qui égalise la pression.

3.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons étudié les critères d'équilibre d'un système macroscopique isolé. L'hypothèse microcanonique d'équiprobabilité des états microscopiques accessibles nous a permis de justifier l'énoncé formel du 2nd principe de la thermodynamique qui s'exprime de la façon suivante :

- "L'état d'équilibre d'un système fermé isolé correspond au maximum de son entropie compte tenu des contraintes externes".

Avec ses deux corollaires :

- "Un système isolé ne peut évoluer spontanément que dans le sens qui maximise l'entropie compte tenu des contraintes externes",

- "Si on relache une contrainte le système évoluera vers l'état qui maximise l'entropie compte tenu des nouvelles contraintes".

Nous avons montré que ces propriétés sont des conséquences du fait que l'état le plus probable est dans un système macroscopique infiniment plus probable que tous les autres (les fluctuations autour de la valeur la plus probable sont négligeables en valeur relative) et que de ce fait les mesures thermodynamiques à l'équilibre mesurent les propriétés de l'état le plus probable. Nous avons donné la formule donnant la probabilité d'un état en fonction de son entropie. Nous avons déduit du critère d'extremum de l'entropie, les propriétés de l'équilibre thermodynamique (T, P, μ homogènes) et des propriétés de maximum de l'entropie, la positivité de grandeurs thermodynamiques telles que les chaleurs spécifiques et les compressibilités.

Chapitre 4

Ensemble canonique

4.1 Loi de probabilité dans l'ensemble canonique

La situation que nous avons évoquée dans la fin du chapitre précédent où un petit système est couplé à un très grand système avec lequel **il n'échange que de l'énergie** est une situation extrêmement fréquente. **Nous avons vu que dans la mesure où le grand système est infiniment grand devant le petit système, il se comporte comme un thermostat et impose sa température T_0 au petit système.** Par ailleurs nous avons vu que dans cette même limite les fluctuations de l'énergie du petit système ne dépendaient que de ses caractéristiques propres.

Nous allons maintenant reprendre systématiquement l'étude du petit système que nous appellerons S (à la place de la notation A du paragraphe précédent), nous noterons R (comme réservoir) le grand système. Nous rappelons que nous sommes dans une situation où S et R n'échangent que de l'énergie (on parle de contact thermique), et où le thermostat (ou réservoir d'énergie) peut donner ou recevoir des quantités d'énergie notables pour le petit système sans que cela altère sa température T_0 .

Le système (R + S) est un système fermé d'énergie totale E. Supposons que le petit système ait une énergie E_S . L'application de la démarche développée dans le chapitre précédent (Eq. 3.3) conduit à écrire le nb d'états où le système S a une énergie E_S :

$$\Omega(E, N, E_S) = \Omega_S(E_S, N_S) \Omega_R(E - E_S, N_R); \quad (4.1)$$

et le nb total des états accessibles à l'ensemble (R + S) :

$$\Omega(E, N) = \sum_{E_S} \Omega_S(E_S, N_S) \Omega_R(E - E_S, N_R). \quad (4.2)$$

D'après la définition de l'entropie du réservoir, le nombre d'états du réservoir

d'énergie ($E - E_S$) vaut :

$$\Omega_R(E - E_S, N_R) = \exp \left\{ \frac{S_R(E - E_S, N_R)}{k_B} \right\} \quad (4.3)$$

$$= \exp \left\{ \frac{S_R(E, N_R)}{k_B} - \frac{E_S}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial E_R} + \mathcal{O}(E_S^2) \right\} \quad (4.4)$$

$$= \exp \left\{ \frac{S_R(E, N_R)}{k_B} - \frac{E_S}{k_B T_0} + \mathcal{O}(E_S^2) \right\} \quad (4.5)$$

Pour passer de (4.3) à (4.4), nous avons utilisé le fait que la capacité calorifique du thermostat est très grande devant celle du système S et fait un développement limité en puissance de l'énergie du système S (car $E_S \ll E$). Le passage de (4.4) à (4.5) fait intervenir la température du thermostat. Introduisant le paramètre $\beta_0 = \frac{1}{k_B T_0}$, il vient à la limite thermodynamique :

$$\Omega_R(E - E_S, N_R) = \exp \left\{ \frac{S_R(E, N_R)}{k_B} \right\} e^{-\beta_0 E_S} \quad (4.6)$$

La probabilité d'avoir pour le système S une énergie E_S peut donc se réécrire :

$$\mathcal{P}(E_S) = \frac{\Omega_S(E_S, N_S) e^{-\beta_0 E_S}}{\sum_{E_S} \Omega_{E_S}(E_S, N_S) e^{-\beta_0 E_S}}, \quad (4.7)$$

le terme $\exp \{S_R(E, N_R)/k_B\}$ disparaissant dans la normalisation.

Dans ce qui suit cette expression sera notée en raccourci :

$$\mathcal{P}(E_S) = \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta_0 E_S}}{\sum_{E_S} \Omega_{E_S} e^{-\beta_0 E_S}} \quad (4.8)$$

La formule (4.7) est la formule fondamentale de la mécanique statistique d'un système fermé (i.e. de nombre de particules constant) en contact avec un thermostat.

Il y a lieu de remarquer que cette expression ne dépend que des propriétés du système S , le thermostat n'intervenant que pour fixer la température T_0 . On peut également remarquer que de manière ultime le système S peut se réduire à une seule entité microscopique, c'est à dire un état quantique d'énergie E_S et de nombre de particules N_S .

Dans les paragraphes suivants nous allons tout d'abord démontrer un certain nombre de formules, permettant de calculer de manière compacte les propriétés thermodynamiques du système S à partir de la connaissance de la norme de la loi de probabilité ci-dessus, que l'on note traditionnellement Z et que l'on appelle fonction de partition. Puis nous expliquerons comment calculer Z pour les différents types de systèmes macroscopiques les plus fréquents.

4.2 Formulaire des propriétés thermodynamiques dans l'ensemble canonique

Comme indiqué ci-dessus toutes les grandeurs thermodynamiques s'expriment aisément en fonction de la fonction de partition Z . Dans ce qui suit dans un souci

de simplification des notations, nous notons T la température du thermostat et $\beta = (k_B T)^{-1}$. La fonction de partition est définie comme :

$$Z = \sum_{E_S} \Omega_{E_S} e^{-\beta E_S} \quad (4.9)$$

et la loi de probabilité canonique s'écrit donc :

$$\mathcal{P}(E_S) = \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{Z}. \quad (4.10)$$

Nous rappelons que Ω_{E_S} est la notation raccourcie de $\Omega_S(E_S, N_S)$, nombre d'états du système S de N_S particules d'énergie E_S .

– L'énergie interne vaut simplement

$$U = \sum_{E_S} E_S \mathcal{P}(E_S) \quad (4.11)$$

$$= \sum_{E_S} E_S \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{Z} \quad (4.12)$$

$$= - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (4.13)$$

Il n'est pas inutile de revenir sur la définition (4.11) de l'énergie interne et de regarder comment cette quantité évolue avec ses facteurs E_S et $\mathcal{P}(E_S)$.

$$dU = \sum_{E_S} dE_S \mathcal{P}(E_S) + E_S d\mathcal{P}(E_S) \quad (4.14)$$

Reprenons l'exemple des particules dans une boîte. Le premier terme correspond à une évolution de l'énergie interne pendant laquelle les états microscopiques du hamiltonien évoluent et pas leur population : dans l'exemple des particules dans la boîte on a une telle possibilité si on fait varier doucement le volume de la boîte. Ce terme correspond à un travail réversible. Le deuxième terme au contraire correspond à une transformation durant laquelle les conditions mécaniques du problème n'ont pas changé, donc les E_S non plus, mais les atomes ou molécules ont transité entre divers niveaux d'énergie : c'est ce qui se passe lorsqu'on apporte de la chaleur à un système ! Le découpage en deux termes de l'énergie interne qui apparaît ici dans cet exemple canonique a donc une traduction simple en termes de travail et de chaleur !

– L'énergie libre a dans l'ensemble canonique une expression très simple. Sachant que

$$U = F + TS \quad (4.15)$$

$$= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (4.16)$$

$$= F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad (4.17)$$

$$= \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad (4.18)$$

De l'équation (4.13) on déduit que l'énergie libre est égale à¹ :

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (4.19)$$

– On obtient ensuite l'expression de l'entropie dans l'ensemble canonique :

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.20)$$

$$= k_B \ln Z + k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (4.21)$$

$$= k_B \ln Z + \frac{1}{T} \sum_{E_S} E_S \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{Z} \quad (4.22)$$

$$= -k_B \sum_{E_S} \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{Z} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_S}}{Z} \right) \quad (4.23)$$

$$= -k_B \sum_S p_S \ln(p_S) \quad (4.24)$$

où p_S est la probabilité d'un micro-état d'énergie E_S , et la dernière somme est sur les micro-états.

Cette expression de l'entropie canonique est également valable dans l'ensemble microcanonique, pour lequel avec les notations présentes $p_S = \Omega_{E_S}^{-1}$ avec Ω_{E_S} le nombre d'états accessibles au système isolé. L'équation (4.24), redonne alors en effet la formulation microcanonique de l'entropie de Boltzmann (2.3).

4.3 Factorisation de la fonction de partition Z

Des équations précédentes on conclut que l'on saura calculer toute la thermodynamique d'un système à condition de savoir calculer Z , ce qui implique de savoir calculer le nombre d'états d'énergie E_S , et de faire la somme sur tous les E_S . Enoncé ainsi le problème paraît tout aussi difficile que les calculs dans l'ensemble microcanonique.

Une simplification essentielle apparaît ici lorsque les entités microscopiques sont identiques et sans interactions : la fonction de partition à N corps se factorise en un produit de N fonctions de partition à un corps.

L'absence d'interaction, conduit directement à une énergie E_S égale à la somme des énergies individuelles :

$$E_S = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (4.25)$$

et

$$Z = \sum_{E_S} \Omega_{E_S} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon_i} \quad (4.26)$$

¹L'équation (4.18) conduit à (4.19) à un fonction inconnue de V et N près. Le calcul de U et F à T=0, quantités qui se réduisent à l'énergie de l'état fondamental du système permet de prouver que cette fonction inconnue est strictement nulle.

L'énergie ϵ_i de la particule i (comme celle de toutes les autres particules microscopiques) peut prendre différentes valeurs ϵ_λ d'un ensemble déterminé par le hamiltonien qui décrit la dynamique de la particule et l'état du système de N particules est défini par la donnée des états microscopiques de chaque particule $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N)$, l'énergie totale prend la valeur :

$$E_S = \sum_i \epsilon_{\lambda_i} \quad (4.27)$$

Le nombre Ω_{E_S} d'états à N particules d'énergie totale E_S peut **si les particules sont discernables** (exemples : spins sur un réseau, atomes dans un solide) être exprimé comme le produit du nombre d'états à une particule ϖ_{λ_i} d'énergie ϵ_{λ_i} , le choix des λ_i étant contraint par (4.27). De ce fait

$$Z = \sum_{E_S} \left(\prod_{i=1}^N \varpi_{\lambda_i} e^{-\beta \epsilon_{\lambda_i}} \right) \delta(E_S - \sum_i \epsilon_{\lambda_i}) \quad (4.28)$$

A ce stade il y a lieu de remarquer qu'un terme de la somme ci-dessus est caractérisé de manière univoque par la connaissance de l'ensemble des états à une particule $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N)$ et de leurs dégénérescence ϖ_{λ_i} , et que tous les ensembles $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N)$ apparaissent dans la somme sur E_S . De ce fait la contrainte sur l'énergie totale (la fonction δ) qui porte sur un terme particulier de la somme peut être relaxée quand on considère la somme dans son ensemble, d'où

$$Z = \left(\prod_{i=1}^N \sum_{\lambda_i} \varpi_{\lambda_i} e^{-\beta \epsilon_{\lambda_i}} \right) \quad (4.29)$$

$$= \prod_{i=1}^N z_i. \quad (4.30)$$

Les fonctions de partition à une particule peuvent se réécrire

$$z_i = \sum_i \varpi_{\lambda_i} e^{-\beta \epsilon_{\lambda_i}} \quad (4.31)$$

$$= \sum_{\lambda} \varpi_{\lambda} e^{-\beta \epsilon_{\lambda}} \quad (4.32)$$

car les propriétés de toutes les particules étant identiques, z_i ne dépend pas en fait de i . Cette fonction de partition à une particule sera notée z dans le futur. On en déduit que

$$Z = z^N \quad (4.33)$$

L'équation (4.33) est valable si les particules microscopiques sont :

- identiques mais discernables
- sans interaction

Si les particules sont indiscernables (exemple : molécules dans un gaz), nous admettrons pour l'instant sans démonstration que :

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad (4.34)$$

Une idée approximative pour expliquer le facteur $1/N!$ est la suivante : supposons que nous puissions mettre une étiquette à chaque molécule du gaz. Alors les molécules deviendraient discernables et la formulation (4.33) serait correcte. Prenons maintenant en compte le fait que les molécules sont indiscernables, le comptage (4.33) fait ci-dessus compte alors $N!$ fois le même état, et la formulation (4.34) permet de corriger ce "sur-comptage".²

Des factorisations obtenues pour des particules identiques sans interaction (4.33) et (4.34), on déduit les expressions suivantes des fonctions thermodynamiques :

particules discernables

$$F = -Nk_B T \ln z \quad (4.35)$$

$$U = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \quad (4.36)$$

$$S = Nk_B \ln z + \frac{Nk_B T}{z} \frac{\partial z}{\partial T} \quad (4.37)$$

$$\mu = -k_B T \ln z \quad (4.38)$$

particules indiscernables

$$F = -Nk_B T \ln \left(\frac{ze}{N} \right) \quad (4.39)$$

$$U = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \quad (4.40)$$

$$S = Nk_B \ln \left(\frac{ze}{N} \right) + \frac{Nk_B T}{z} \frac{\partial z}{\partial T} \quad (4.41)$$

$$\mu = -k_B T \ln \frac{z}{N} \quad (4.42)$$

(ces formules sont présentées comme un exemple et ne doivent pas être mémorisées)

4.4 Calcul de la fonction de partition à un corps dans les systèmes quantiques discrets

En général dans les systèmes quantiques discrets de particules sans interaction, il est très simple de calculer la fonction de partition à une particule : exemples des spins dans un solide, degrés de liberté de rotation ou de vibration dans un gaz de molécules polyatomiques. Pour l'exemple des spins dans un solide, l'application de la formule de la fonction de partition à un corps conduit à :

$$z = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} \quad (4.43)$$

d'où la probabilité pour un spin d'être parallèle au champ :

$$\mathcal{P}_{\parallel} = \frac{e^{\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (4.44)$$

et la polarisation du milieu

$$M = \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (4.45)$$

²En réalité, nous verrons plus tard qu'à basse température (à définir), le problème du comptage des états des particules identiques est un peu plus complexe que ce que je présente ici et que la formule (4.34) devient alors elle même incorrecte, car la description des états quantiques comme des états factorisés n'est plus valable. Il faut alors faire appel aux "statistiques quantiques" : Bose-Einstein et Fermi-Dirac pour avoir le dénombrement correct des états quantiques. Il n'en reste pas moins que pour la plupart des gaz atomiques ou moléculaires jusqu'à des températures de l'ordre de 10K la formulation (4.34) donne une très bonne approximation de toutes les propriétés thermodynamiques.

(voir T.D)

4.5 Calcul de la fonction de partition à un corps dans les systèmes que l'on peut considérer comme continus

Le titre de ce paragraphe peut apparaître sibyllin, nous allons en fait examiner dans ce paragraphe les systèmes dans lesquels le spectre des énergies accessibles est tellement dense que l'on peut négliger la discrétisation quantique microscopique sous-jacente et remplacer dans le calcul de la fonction de partition z , la somme sur les états par une intégrale. C'est une chose que l'on peut typiquement faire quand la discrétisation quantique est très petite devant $k_B T$.

4.5.1 Un exemple de système à spectre quasi-continu : les états de translation des gaz

Examinons un premier exemple, le spectre d'énergie de translation des molécules dans un gaz. Pour des molécules de masse m d'un gaz contenu dans une boîte de dimensions caractéristiques L , le quantum d'énergie de translation est :

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2mL^2} \quad (4.46)$$

$\hbar \simeq 10^{-34} M.K.S$, $m \simeq 10^{-26} kg$, dans une boîte de côté $L = 1cm$, $\varepsilon \simeq 10^{-38} J$ soit $\varepsilon/k_B \simeq 10^{-15} K$.

La quantification des niveaux d'énergie de translation des molécules d'un gaz est toujours négligeable devant les valeurs expérimentalement atteignables de $k_B T$ (que j'appellerai parfois le quantum thermique), et par suite quand nous calculerons les propriétés thermodynamiques y afférentes nous pourrions **toujours** passer de la somme discrète donnant Z à une intégrale.

4.5.2 Rappel de math : Le passage d'une somme discrète à une intégrale

L'intégrale de a à b d'une fonction f est dans le point de vue de Riemann, la limite de la somme des valeurs de la fonction sur une grille de points dont on fait tendre le pas vers 0.

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{b-a}{n} \left[\sum_{i=1}^n f\left(a + i \frac{b-a}{n}\right) \right] \right\} \quad (4.47)$$

4.5.3 Le passage d'une somme discrète à une intégrale, pour le calcul de Z : introduction de la densité d'états

Il nous reste à appliquer cette définition pour transformer la somme sur les états quantiques à une particule (Eq. 4.32) en une intégrale. L'énergie d'une

particule vaut :

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \quad (4.48)$$

$$= \frac{h^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (4.49)$$

où n_x , n_y , n_z décrivent l'ensemble des entiers négatifs ou positifs. Nous avons déjà implicitement donné la réponse à cette question lorsque nous avons compté le nombre d'états du gaz parfait en microcanonique. Reprenant le même raisonnement, nous trouvons que la somme qui intervient dans la fonction de partition à une particule peut être calculée grâce à l'intégrale :

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \Rightarrow \int \int \int \frac{V}{h^3} d^3p \quad (4.50)$$

Le facteur $\frac{V}{h^3}$ que nous introduisons ici pour passer de la somme discrète à l'intégrale, mesure **la densité d'états dans l'espace des impulsions**. Dans le cadre de ce cours, celà sera le seul exemple simple de densité d'états que nous utiliserons : les états propres des particules que nous considérerons (atomes dans un gaz, photons, phonons) étant toujours des ondes planes quantifiées dans une boîte.

Remarque : dans le cas où l'énergie dépend également de l'espace, nous admettrons sans démonstration que dans la limite de la statistique classique :

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \Rightarrow \int \int \int \int \int \int \frac{d^3x d^3p}{h^3} \quad (4.51)$$

4.5.4 Les fonctions thermodynamiques du gaz parfait monoatomique. Equipartition de l'énergie

L'intégrale triple³ de la fonction de partition à une particule (4.32) s'écrit :

$$z = \int \int \int \frac{V}{h^3} d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (4.52)$$

$$= \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} dp_y \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} dp_z \right) \quad (4.53)$$

$$= \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right)^3 \quad (4.54)$$

la quantité : $h \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right)^{-1}$ a les dimensions d'une longueur. **Elle nous permet d'introduire une longueur microscopique caractéristique, la longueur d'onde thermique λ :**

$$\lambda = h \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right)^{-1} \quad (4.55)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.56)$$

³les atomes d'un gaz vivent dans un espace à 3 dimensions, pour un gaz absorbé sur un solide, il s'agirait d'une intégrale double

grandeur qu'il est légitime de considérer comme la "taille" d'un état de translation quantique d'une particule.⁴

Remarquons que cette taille thermodynamique d'un état de translation décroît avec la température et la masse des particules. Plus l'atome est léger et froid, moins il est légitime de le considérer comme ponctuel.

La longueur d'onde de translation d'un atome d'hélium 3 à 1K est $\lambda = 10 \text{ \AA}$: elle est plus grande que la taille du nuage électronique de l'atome qui est de l'ordre de 3 \AA ("taille physico-chimique de l'atome"). Pour une molécule d'azote à 300 K, $\lambda = 0.26 \text{ \AA}$.

De la définition de la longueur d'onde thermique (4.56), on déduit la fonction de partition d'une particule :

$$z = \frac{V}{\lambda^3}, \quad (4.57)$$

sous cette forme il est évident que z est un nombre sans dimension.

On obtient ensuite l'énergie libre de N particules :

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{z^N}{N!} \right) \quad (4.58)$$

$$= Nk_B T \ln(N/ez) \quad (4.59)$$

$$= Nk_B T \ln \left(\frac{N\lambda^3}{eV} \right) \quad (4.60)$$

ce que nous réécrivons éventuellement à l'aide de la densité numérique, $n = N/V$ (e est la base des logarithmes népériens) :

$$F = Nk_B T \ln \left(\frac{n\lambda^3}{e} \right); \quad (4.61)$$

le potentiel chimique s'écrivant :

$$\mu = k_B T \ln(n\lambda^3). \quad (4.62)$$

Ces résultats appellent des remarques de natures différentes mais toutes très importantes :

- L'énergie libre d'un gaz parfait de même que son potentiel chimique sont dans les conditions standards des quantités négatives ($n\lambda^3 \ll 1$ dans les gaz dans les conditions standards, $5 \cdot 10^{-7}$ dans l'atmosphère en conditions S.T.P.). Du point de vue thermodynamique cela traduit le fait que la contribution entropique à ces grandeurs l'emporte sur la contribution liée à l'énergie interne (on rappelle que $F = U - TS$).
- Le potentiel chimique, qui mesure l'augmentation d'énergie libre d'un système lorsque on lui apporte une particule supplémentaire, à T et V fixés, est **négatif** ! Ceci peut paraître paradoxal, apporter une particule monoatomique thermalisée à la température T , apporte en moyenne $3/2k_B T$

⁴Pour passer de l'équation (4.55) à l'équation (4.56), on utilise le calcul de l'intégrale gaussienne, que nous avons déjà donné dans le cadre de la description de la loi gaussienne. Si vous n'êtes capables de mémoriser qu'un de ces deux résultats je préfère que ce soit ce dernier (4.56) qui permet de mieux comprendre la physique sous jacente.

d'énergie interne, mais la croissance associée de l'entropie fait plus que contrebalancer cet effet purement énergétique! Toutefois cet effet entropique décroît et le potentiel chimique du gaz parfait (Eq. 4.62) croît avec la densité numérique du système n .

- λ^3 représente le volume moyen d'un état quantique microscopique, $n\lambda^3$ **représente l'occupation moyenne des états quantiques de translation**. Cette quantité croît continuellement quand la température décroît. Lorsque $n\lambda^3 \sim 1$, il y a en moyenne un atome par état quantique : il faut alors tenir compte du principe de Pauli (qui dit que deux fermions identiques ne peuvent se trouver dans le même état quantique) et prendre en compte de manière plus précise que nous l'avons fait jusqu'ici le caractère d'indiscernabilité des particules. Ceci nous conduira à des lois moyennes d'occupation des états quantiques à basse température différentes de la première approximation que nous traitons ici et différentes pour bosons et fermions. C'est ce que nous ferons dans les chapitres suivants traitant des statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac.

”Théorème d'Equipartition de l'énergie”

Utilisant la loi de probabilité fondamentale de l'ensemble canonique (4.7) et la propriété de factorisation, il est facile de calculer la valeur moyenne de chaque composante de l'énergie cinétique de translation des atomes du gaz parfait. La première étape consiste à écrire la loi de probabilité de mesurer la valeur de la quantité de mouvement $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ à dp_x, dp_y, dp_z près :

$$d\mathcal{P} = \frac{1}{z} \frac{V}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z \tag{4.63}$$

$$= \frac{e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} dp_x dp_y dp_z \right)} \tag{4.64}$$

Cette loi de distribution de la probabilité est connue sous le nom de distribution de Maxwell-Boltzmann. Utilisant cette loi il est très simple de calculer par exemple la composante selon x de l'énergie cinétique :

$$\frac{\overline{p_x^2}}{2m} = \frac{1}{z} \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} dp_y \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} dp_z \right) \tag{4.65}$$

$$= \frac{\left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right)}{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \right)} \tag{4.66}$$

$$= \frac{1}{2} k_B T \tag{4.67}$$

On passe très aisément de l'équation (4.66) à l'équation (4.67) en utilisant les propriétés des moments de la loi gaussienne (Eqs : 3.15, 3.16).

On peut remarquer par suite de manière générale que tout degré de liberté qui intervient quadratiquement dans l'énergie a pour valeur moyenne $\frac{1}{2} k_B T$. (C'est le contenu du théorème d'Equipartition de l'énergie que vous avez étudié les années passées).

Ce théorème n'est vrai que dans la mesure où la quantification microscopique de l'énergie de translation est très petite devant $k_B T$ (ce qui permet du point de vue mathématique de passer de la somme à l'intégrale). Du point de vue physique ceci implique que le degré de liberté correspondant est "totalement excité" (on dit encore "activé"). Nous allons envisager dans ce qui suit des situations, où les degrés de libertés ne sont pas "totalement activés" voire carrément "gelés".

A titre d'exercice vérifier les résultats ci-dessous :

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \quad (4.68)$$

$$S = -Nk_B \ln(n\lambda^3) + 5/2Nk_B \quad (4.69)$$

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (4.70)$$

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (4.71)$$

$$\mu = k_B T \ln(n\lambda^3) \quad (4.72)$$

Etudier la dépendance en température et en densité du potentiel chimique. Le potentiel chimique des gaz est négatif dans les conditions standard de température et de pression et croît quand la température décroît. Le potentiel chimique augmente quand la densité augmente.

Remarque : toutes les fonctions thermodynamiques du gaz parfait s'expriment en fait en fonction de deux quantités, l'énergie interne par particule $\frac{3}{2}k_B T$ et le coefficient $n\lambda^3$, rapport du "volume $N\lambda^3$ occupé par les N particules " au volume total disponible V , cette quantité est la quantité centrale du comptage des états et par suite de l'entropie.

4.6 Thermodynamique des gaz parfaits polyatomiques

L'énergie des molécules polyatomiques ne se réduit pas à l'énergie de translation, elle comporte en plus de cette première contribution des termes décrivant le mouvement des noyaux dans le référentiel barycentrique, mouvements qui peuvent être analysés en termes de vibrations des distances internucléaires et de rotations des édifices moléculaires. Si on analyse par ailleurs cette énergie des molécules en remontant au niveau des noyaux et des électrons, on doit aussi penser au terme d'énergie électronique.

Une des idées essentielles de la mécanique statistique, est que dans une gamme de température donnée les degrés de liberté interne peuvent être soit gelés, soit partiellement ou totalement excités (on dit également thermiquement activés) .

Les échelles d'énergie des molécules, pertinentes pour la thermodynamique, sont résumées dans la Table ci-dessus 4.1 (où elles sont évaluées en Kelvin). Nous aurions pu pousser encore plus loin l'analyse et introduire le quantum d'énergie relatif à l'excitation d'électrons des couches internes, voire des nucléons. A cause du facteur de Boltzmann $e^{-\varepsilon/(k_B T)}$ l'excitation thermique des

Translation	Rotation	Vibration	Electronique
10^{-15} K	0,5 à 85 K	500K à 6000K	~ 15000 K

TAB. 4.1 – Ordre de grandeurs des échelles microscopiques caractéristiques ε/k_B de l’excitation des divers degrés de liberté internes des atomes et molécules polyatomiques

niveaux électroniques et a fortiori nucléaire des molécules est tout à fait négligeable : on dit dans ce contexte que ces degrés de liberté sont **gelés**⁵. A l’autre bout de l’échelle des énergies caractéristiques, comme nous l’avons vu dans le paragraphe précédent, les degrés de liberté de translation sont toujours totalement excités.

Les contributions à l’énergie d’une molécule polyatomique, pertinentes pour la thermodynamique, se réduisent donc en général à :

$$E_{mol} = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib}. \quad (4.73)$$

On peut en effet en général découpler les divers termes de l’énergie et factoriser dans la fonction d’onde les contributions décrivant les divers types de mouvement ci dessus. De ce fait la fonction de partition d’une molécule s’écrit comme le produit des fonctions de partition relatives à chacun des types de mouvement :

$$z = z_{tr} \cdot z_{rot} \cdot z_{vib} \quad (4.74)$$

et les fonctions thermodynamiques comme la somme des contributions relatives à chaque degré de liberté. La fonction de partition de translation z_{tr} a été étudiée dans le paragraphe précédent (Eq. 4.57). Nous allons étudier les deux autres contributions dans les paragraphes qui suivent.

4.6.1 Contribution des rotations à la thermodynamique des molécules polyatomiques

Les propriétés de rotation des molécules polyatomiques dépendent de la constitution de leur édifice : hétéropolaires ou homopolaires linéaires ou molécules tridimensionnelles. Dans les deux premiers cas, il n’y a que deux degrés de liberté interne de rotation : les rotations autour de deux axes perpendiculaires à l’axe internucléaire. Dans le troisième cas, il y a trois degrés de liberté de rotation. Nous allons étudier en détail le cas le plus simple de la **molécule diatomique hétéronucléaire** et nous donnerons simplement le résultat pour les deux autres cas qui sont un peu plus complexes.

Les molécules diatomiques hétéronucléaires, ont deux degrés de libertés correspondant à la possibilité de mouvement autour de deux axes indépendants perpendiculaires à l’axe internucléaire de la molécule. L’hamiltonien décrivant ce mouvement s’écrit :

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{\mathcal{L}^2}{2I} \quad (4.75)$$

⁵Dans un métal, l’ordre de grandeur du travail d’extraction d’un électron pouvant être beaucoup plus faible, on observe des excitations thermo-électroniques.

où \mathcal{L} est le moment cinétique orbital et I le moment d'inertie de la molécule. Les états propres du moment cinétique, dépendent de deux nombres quantiques : l et m . Ils sont tels que :

$$\mathcal{L}^2 |l, m\rangle = l(l+1) \hbar^2 |l, m\rangle \quad (4.76)$$

$$\mathcal{L}_z |l, m\rangle = m \hbar |l, m\rangle \quad (4.77)$$

où l peut prendre toutes les valeurs entières positives ou nulle et m est un entier tel que :

$$-l \leq m \leq l. \quad (4.78)$$

Les énergies propres sont de la forme

$$E_{rot}(l) = \frac{l(l+1) \hbar^2}{2I}. \quad (4.79)$$

Compte tenu de (4.78), il y a $(2l+1)$ états d'énergie $E(l)$. On dit encore que l'état d'énergie $E(l)$ est $(2l+1)$ fois dégénéré. La quantité $\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}$ est le quantum d'énergie de rotation donné dans la table 4.1.

Par suite la fonction de partition de rotation s'écrit :

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} e^{-\beta E(l)} \quad (4.80)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{l(l+1) \hbar^2}{2I}} \quad (4.81)$$

Aux températures usuelles l'énergie caractéristique de rotation est petite ou très petite devant la température $\varepsilon_{rot} < k_B T$ (voir Table 4.1) et par suite on peut passer de la somme ci-dessus à l'expression intégrale :

$$z_{rot} = \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-\beta \frac{l(l+1) \hbar^2}{2I}} \quad (4.82)$$

$$= \frac{k_B T}{\varepsilon_{rot}} \quad (4.83)$$

D'où la contribution de la rotation à l'énergie interne (idem pour l'énergie libre)

$$u_{rot} = -\frac{\partial \ln z_{rot}}{\partial \beta} = k_B T \quad (4.84)$$

Dans ce problème où il y a deux degrés de liberté quadratiques (rotations autour de 2 axes perpendiculaires), qui ont un spectre d'énergie variant de zéro à l'infini, on constate, comme c'était le cas pour la translation, que chaque degré de liberté contribue à l'énergie interne pour $\frac{1}{2} k_B T$.

Ce résultat reste valable à température $k_B T > \varepsilon_{rot}$ pour les molécules diatomiques homopolaires et pour les molécules polyatomiques linéaires qui ont toutes deux degrés de liberté (il y a quelques subtilités dans la démonstration de ce résultat que nous n'évoquons pas ici).

Pour les molécules tri-dimensionnelles, qui ont trois degrés de liberté interne la contribution de la rotation à l'énergie interne est de $3/2k_B T$.

Nous retiendrons qu'aux températures usuelles la contribution de la rotation à la chaleur spécifique des molécules est de k_B pour les molécules linéaires et $3/2k_B$ pour les molécules polyatomiques tridimensionnelles.

4.6.2 Contribution des vibrations à la thermodynamique des molécules polyatomiques

L'énergie caractéristique des vibrations est beaucoup plus grande que les énergies de rotations et dans de nombreuses situations les degrés de liberté de vibration ne sont que partiellement activés, comme nous allons le voir ci-dessous. La vibration internucléaire d'une molécule diatomique se décrit comme un oscillateur harmonique de pulsation $\omega = \varepsilon_{vib}/\hbar$. Les niveaux d'énergie d'un tel oscillateur sont non dégénérés et varient avec leur nombre quantique n comme :

$$E_{vib}(n) = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (4.85)$$

où n peut prendre toutes les valeurs entières positives ou nulle. De ce fait la fonction de partition de la vibration s'écrit⁶ :

$$z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} \quad (4.87)$$

$$= e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (4.88)$$

$$= \frac{1}{2sh(\beta\hbar\omega/2)}. \quad (4.89)$$

On en déduit la contribution de la vibration à l'énergie interne de la molécule :

$$u_{vib} = - \frac{\partial \ln z_{vib}}{\partial \beta} \quad (4.90)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}. \quad (4.91)$$

$$(4.92)$$

Cette énergie interne vaut $1/2 \hbar\omega$ à $T = 0$ (c'est l'énergie de point zéro de l'oscillateur quantique), et elle tend vers $k_B T$ quand l'énergie thermique est très grande devant l'énergie caractéristique de la vibration. Ce qui est rare pour ce problème.⁷

⁶On utilise dans ce calcul, la somme de la série géométrique :

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1 - q} \quad \text{si } q < 1 \quad (4.86)$$

⁷A nouveau cette limite haute température peut être comprise dans le cadre classique de l'équipartition de l'énergie. L'énergie classique d'un oscillateur harmonique à une dimension

La contribution à la chaleur spécifique :

$$c_{vib} = \frac{\partial u_{vib}}{\partial T} \quad (4.94)$$

$$= k \frac{(\beta \hbar \omega / 2)^2}{sh^2(\beta \hbar \omega / 2)}. \quad (4.95)$$

Etudier les limites basse et haute température de cette contribution. Noter que $c_{vib} \sim k_B \left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right]^2 e^{-\beta \hbar \omega}$ est pratiquement nulle tant que la température est inférieure à $\varepsilon_{vib}/(5k_B)$, c'est à dire dans la plupart des situations thermodynamiques usuelles. Noter également que dans ce domaine de température c_{vib} varie exponentiellement avec la température, selon la formule générale d'Arrhénius $\propto e^{-\frac{\varepsilon_{vib}}{k_B T}}$.

4.7 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons donné l'expression de la loi de probabilité d'un macro-état d'un système S (Eq. 4.7) en fonction de ses caractéristiques propres et de la température du thermostat avec lequel il est en contact. Nous avons montré que toutes les grandeurs thermodynamiques pouvaient s'exprimer de manière compacte à l'aide de la fonction de partition Z (Eq. 4.9). Nous avons ensuite montré que pour des systèmes de particules identiques sans interaction la fonction Z pouvait se factoriser en produits de fonctions de partition à une particule (Eqs. 4.33, et 4.34). Enfin nous avons montré comment calculer cette fonction de partition à 1 corps dans le cas d'un spectre d'énergie discret et dans celui d'un spectre quasi continu. Nous avons ensuite étudié la fonction de partition de l'énergie de translation des atomes ou molécules d'un gaz parfait, puis la description des propriétés statistiques des gaz polyatomiques associées à leurs degrés de liberté internes.

de pulsation ω est la somme de deux termes quadratiques respectivement en p_x et x :

$$E_{vib}^{class} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \quad (4.93)$$

avec $\omega^2 = \frac{k}{m}$. En valeur moyenne sur la distribution canonique chacun des termes quadratiques de l'énergie contribue $k_B T/2$.

Chapitre 5

Thermodynamique des vibrations du réseau cristallin des solides (phonons).

5.1 Position du problème

La chaleur spécifique des isolants a été étudiée dès le 19^{ième} siècle. Dulong et Petit sont arrivés dès 1819 à la conclusion qu'à haute température la capacité calorifique d'un solide isolant est une constante. Lorsque l'on refroidit le matériau la chaleur spécifique décroît. A basse température cette chaleur spécifique varie comme T^3 . L'objet de ce chapitre est d'essayer de trouver une modélisation des degrés de liberté interne de ces isolants qui rende compte de ces résultats expérimentaux. Pour ce faire nous utiliserons l'approche historique pour montrer sur cet exemple comment progresse la connaissance par essais et erreurs.

L'isolant à $T = 0$ est supposé être dans une structure cristalline où les atomes ou molécules qui le composent sont disposés selon un réseau régulier. Lorsque l'on chauffe le réseau les atomes peuvent être mis en mouvement autour de leur position d'équilibre. Nous allons successivement mettre en oeuvre des descriptions de plus en plus raffinées de cette dynamique pour comprendre l'origine de la chaleur spécifique.

5.2 Le modèle de champ moyen le plus simple

Dans l'approche la plus simple on se concentre sur un atome et on étudie ses mouvements possibles autour de sa position d'équilibre. L'atome considéré interagit avec tous ses voisins qui créent une énergie potentielle moyenne à son site. Si on fait l'hypothèse simplificatrice que l'environnement est sphérique autour de cet atome, l'énergie potentielle que l'atome ressent lorsqu'il s'écarte d'une distance r petite de sa position d'équilibre est de la forme (au premier ordre non nul en r) :

$$E_{pot}(r) = E_0 + \frac{\alpha}{2}r^2 \quad (5.1)$$

où E_0 est une constante qui mesure l'énergie de liaison de l'atome dans le solide à $T = 0$, le terme linéaire en r est par définition nul (car la position $r=0$ est la position d'équilibre de l'atome), et la constante α mesure l'intensité de la force de rappel vers la position d'équilibre. L'énergie totale de l'atome dans une telle situation est :

$$E_{tot}(r) = \frac{p^2}{2m} + E_0 + \frac{\alpha r^2}{2} \quad (5.2)$$

A une constante près cette énergie et les mouvements correspondants sont la somme de trois mouvements d'oscillation selon les directions x , y , z avec la pulsation $\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$

Si l'énergie thermique est très grande devant la pulsation des oscillations $k_B T \geq \hbar\omega$, on peut calculer la fonction de partition de manière classique (Eq.4.51) :

$$z = \int \int \int \int \int \int \frac{d^3r d^3p}{h^3} \exp \left\{ -\beta \left(\frac{\alpha r^2}{2} + \frac{p^2}{2m} \right) \right\} \quad (5.3)$$

$$= \frac{1}{h^3} \int \int \int d^3r \exp \left\{ -\beta \frac{\alpha r^2}{2} \right\} \int \int \int d^3p \exp \left\{ -\beta \frac{p^2}{2m} \right\} \quad (5.4)$$

$$= \left[\frac{1}{h} \int dx \exp \left\{ -\beta \frac{\alpha x^2}{2} \right\} \int dp \exp \left\{ -\beta \frac{p^2}{2m} \right\} \right]^3 \quad (5.5)$$

$$= \left[\frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta\alpha}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right]^3 \quad (5.6)$$

$$= \left[\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right]^3 \quad (5.7)$$

et on retrouve une énergie moyenne par oscillateur à trois dimensions égale à $3k_B T$ (c'est le théorème d'équipartition de l'énergie pour des variables quadratiques). Ce qui donne bien la loi de Dulong et Petit et une chaleur spécifique égale à $3k_B$ par particule. Cette limite classique haute température ne donne pas la décroissance de la chaleur spécifique observée à plus basse température.

5.3 Modèle d'Einstein

C'est Einstein (1907) qui fait remarquer que les vibrations de la position des atomes dans le solide doivent être traitées de manière quantique. Ceci conduit au modèle d'oscillateur harmonique quantique déjà étudié dans le chapitre précédent et qui donne les résultats suivants :

$$z_{Eins.} = \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} \right]^3 \quad (5.8)$$

$$(5.9)$$

$$= \left[\frac{1}{2sh(\beta\hbar\omega/2)} \right]^3 \quad (5.10)$$

$$u_{Eins.} = - \frac{\partial \ln z_{Eins.}}{\partial \beta} \quad (5.11)$$

$$= 3 \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2}. \quad (5.12)$$

$$(5.13)$$

et la chaleur spécifique par atome du réseau :

$$c_{Eins.} = \frac{\partial u_{Eins.}}{\partial T} \quad (5.14)$$

$$= 3k_B \frac{(\beta \hbar \omega / 2)^2}{sh^2(\beta \hbar \omega / 2)}. \quad (5.15)$$

Dans la limite haute température on retrouve bien les résultats de la théorie classique ci-dessus $c = 3k_B$ par particule, et dans ce modèle la chaleur spécifique à basse température se comporte comme :

$$C_{B.T.} \sim \frac{[\hbar \omega]^2}{k_B T^2} e^{-\beta \hbar \omega} \quad (5.16)$$

Ce modèle est meilleur que le modèle classique car la prise en charge de la discrétisation quantique de l'énergie d'un oscillateur permet de voir qu'à basse température les degrés de liberté se gèlent et la chaleur spécifique décroît. Le comportement en exponentielle à basse température trouvé dans ce modèle est caractéristique de la discrétisation microscopique du spectre quantique de l'oscillateur harmonique. L'énergie d'activation du problème (typique d'une formule d'Arrhenius) est le quantum de vibration de l'oscillateur harmonique : l'ordre de grandeur réaliste de cette énergie caractéristique devrait être compris entre quelques dizaines voire quelques centaines de Kelvin. Or dans cette plage de température les chaleurs spécifiques expérimentales se comportent en T^3 et non en exponentielle : ceci nous prouve que la description d'Einstein des degrés de liberté de basse énergie comme vibrations individuelles des atomes n'est pas valable.

C'est Debye en 1912 qui propose la solution correcte.

5.4 Modèle de Debye

Le modèle d'Einstein considère les mouvements individuels de chaque atome autour de sa position d'équilibre comme des mouvements d'oscillation indépendants. Il est bien clair que cette idée est très brutale et inadéquate pour décrire les mouvements d'énergie les plus bas. Il y a plusieurs façons de s'en convaincre. Un premier élément de réflexion consiste à remarquer que les mouvements des atomes proches voisins sont couplés par l'énergie potentielle d'interaction. Vous savez que si l'on introduit un couplage entre deux oscillateurs de fréquence propre ω_0 , le système couplé a deux fréquences propres qui sont respectivement inférieures et supérieures à la fréquence des oscillateurs individuels ω_0 . Ceci se généralise pour un système de N atomes dont les degrés de liberté internes

peuvent être décrits comme $3N$ oscillateurs collectifs avec a priori $3N - 3$ fréquences d'oscillations distinctes, dont certaines peuvent de ce fait être beaucoup plus petites que la fréquence d'oscillation d'un oscillateur isolé ¹.

Une deuxième façon plus intuitive de réfléchir à ce problème consiste à remarquer que si l'on corrèle les mouvements des atomes voisins on peut diminuer l'intensité des forces de rappel et donc tout en restant dans une description quantique diminuer l'énergie des premières oscillations : ces mouvements quasi-synchronisés ne sont rien d'autres que les ondes sonores qui se propagent dans le solide.

Ce sont effectivement ces ondes sonores qui sont les premiers états excités du réseau d'atomes. Ces modes acoustiques d'oscillations sont des ondes progressives caractérisées par leurs vecteurs d'ondes \mathbf{k} dont les composantes sont quantifiées et de la forme

$$(k_x \ k_y \ k_z) = (n_x \frac{2\pi}{L_x}, \ n_y \frac{2\pi}{L_y}, \ n_z \frac{2\pi}{L_z}). \quad (5.17)$$

Les pulsations propres de ces modes sonores dépendent de leurs vecteurs d'onde. (On appelle en physique du solide la fonction $\omega(\mathbf{k})$ la relation de dispersion). Pour les petits vecteurs d'onde (c'est à dire les grandes longueurs d'onde de taille macroscopique ou mésoscopique), la relation de dispersion est en général linéaire en \mathbf{k}

$$\omega(\mathbf{k}) = c\mathbf{k}. \quad (5.18)$$

Dans l'équation ci-dessus on a fait l'hypothèse simplificatrice que le milieu était isotrope, ou encore que la vitesse du son était la même dans toutes les directions de l'espace. En réalité dans un solide il y a en général une différence entre la propagation des ondes longitudinales (oscillations parallèles au vecteur d'ondes \vec{k}) et les ondes transversales (oscillations perpendiculaires au vecteur \vec{k}) ².

La vitesse c des ondes acoustiques dépend du milieu : l'ordre de grandeur de la vitesse du son dans les milieux usuels est de quelques centaines de $m.s^{-1}$.

Compte tenu des valeurs des vecteurs d'ondes les plus petits $\mathcal{O}(\frac{2\pi}{N})$ (eq. 5.17) l'équation (5.18) conduit à **l'estimation suivante du quantum d'énergie de ces modes collectifs** dans un solide de $L = 1cm$ de coté :

$$\hbar\omega_{min} \sim \hbar \frac{2\pi}{L} c \quad (5.19)$$

$$\sim 2\pi 10^{-29} J, \quad (5.20)$$

soit en kelvins de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-5} K$. A ce jour les vibrations d'un solide n'ont jamais été à ma connaissance refroidis et étudiés à si basse température en laboratoire. De ce fait, la discrétisation du spectre n'est pas visible sur les données de chaleur spécifique des solides et le moment venu une approche continue de ces degrés de liberté sera justifiée.

¹Le nombre $3N - 3$ provient du comptage du nombre de degrés de liberté interne : N atomes ont $3N$ degrés de liberté, mais dans un solide trois quantités sont fixées de manière solidaire ce sont les composantes de la position du centre de gravité.

²Dans les gaz seuls les modes longitudinaux se propagent.

Avant d'arriver à cette approximation continue il nous faut travailler un peu sur la version discrète des premiers niveaux d'énergie de cet ensemble de N oscillateurs couplés. En admettant donc que l'on peut décrire ces niveaux d'énergie comme ceux de $3N$ oscillateurs collectifs de pulsations $\omega(\vec{k})$, l'énergie totale du système est de la forme :

$$E = E_0 + \sum_{\vec{k}} \sum_{n_{\vec{k}}} \hbar\omega(\vec{k})(n_{\vec{k}} + 1/2) \quad (5.21)$$

où la somme sur les vecteurs \vec{k} court sur les $3N$ modes collectifs et pour chaque oscillateur le nombre entier positif ou nul $n_{\vec{k}}$ varie de 0 à l'infini. La fonction de partition de ce système s'écrit donc

$$Z = e^{-\beta E_0} \prod_{\vec{k}} z_{\vec{k}} \quad (5.22)$$

où

$$z_{\vec{k}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega(\vec{k})} \quad (5.23)$$

$$= e^{-\beta\hbar\omega(\vec{k})/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega(\vec{k})}} \quad (5.24)$$

$$= \frac{1}{2sh(\beta\hbar\omega(\vec{k})/2)}. \quad (5.25)$$

Nous avons développé ici les mêmes calculs que pour un oscillateur unique (voir Eq. 4.89).

On en déduit l'énergie moyenne du système :

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \quad (5.26)$$

$$= E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \hbar\omega(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega(\vec{k})}{\exp[\beta\hbar\omega(\vec{k})] - 1} \quad (5.27)$$

Les deux premiers termes du second membre ne dépendent pas de la température et ne se manifesteront pas dans la chaleur spécifique : nous les oublierons par la suite dans une redéfinition du zéro des énergies. Le troisième terme contient toute la variation en température de l'énergie interne des vibrations du solide : c'est sur le calcul de ce troisième terme que nous allons nous concentrer maintenant.

Nous ferons trois approximations successives. La première approximation consiste à décrire la distribution en pulsation des oscillateurs comme une distribution continue (nous avons discuté plus haut de la pertinence de cette approximation) et de passer de la somme sur tous les vecteurs d'ondes accessibles à une intégrale :

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \quad (5.28)$$

La seconde question posée concerne les bornes de cette intégration : contrairement au cas des degrés de liberté de translation des atomes que nous avons déjà étudié, ou à celui des photons, le nombre de vecteurs d'onde donnant des modes de vibrations physiquement distincts est limité : nous avons discuté plus haut que le nombre d'oscillateurs distincts était de l'ordre de $3N$. Il faut donc limiter la somme sur les vecteurs d'ondes à un vecteur d'onde maximum k_D (avec l'indice D pour Debye) tel que³ :

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk = N \quad (5.29)$$

soit

$$k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.30)$$

Remarquons que l'ordre de grandeur de ce vecteur d'onde maximum de Debye est de $\frac{2\pi}{a}$ où a est la distance interatomique dans le matériau. Ce résultat fait sens : on retrouve dans cette borne supérieure la description d'un comportement certes collectif mais qui présente de violentes variations à l'échelle interatomique. On ne sera pas étonné de trouver que la pulsation correspondante est de l'ordre de celle que l'on aurait attribué a priori dans un modèle d'Einstein.

La troisième approximation consiste à calculer l'énergie moyenne (eq. 5.27), en supposant que pour tout vecteur \mathbf{k} la relation de dispersion $\omega(\mathbf{k})$ est linéaire en k . Ceci n'est pas vrai pour les grands k au voisinage du vecteur d'onde de Debye, mais l'influence de cette approximation sur le comportement des propriétés thermodynamiques est négligeable. La raison en est la suivante : ces états de grands vecteurs d'ondes (et de petites longueurs d'ondes) ne sont excités qu'à des températures élevées. Or nous avons déjà vu qu'aux températures grandes devant le quantum de discrétisation, la quantité qui détermine essentiellement la chaleur spécifique est le nombre de degrés de libertés. La contrainte (5.30) impose la valeur correcte du nombre de degrés de libertés.

Ces trois approximations faites, le terme de l'énergie interne qui dépend de la température s'écrit :

$$U(T) = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_D} 4\pi k^2 dk \frac{\hbar ck}{\exp(\beta \hbar ck) - 1} \quad (5.31)$$

$$= 9 N k_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (5.32)$$

Les équations ci-dessus ont été écrites en introduisant des quantités a-dimensionnées et en particulier la température de Debye qui mesure (en kelvins) l'énergie maximale du spectre des vibrations i.e ; $k_B T_D = \hbar ck_D$.

On déduit de ces résultats la capacité calorifique des vibrations du solide :

$$C = 9 N k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (5.33)$$

³nous travaillons toujours dans l'hypothèse isotrope, la disparition du facteur 3 provient du fait que pour un vecteur d'onde donné il y a une onde longitudinale et deux transverses

Attention la façon la plus simple de faire ce calcul consiste à dériver par rapport à la température l'équation (5.31), puis à effectuer le même changement de variable que dans le calcul de l'énergie.

Les limites haute et basse température de l'équation (5.33) sont respectivement :

$$\lim_{T \gg T_D} C = 3Nk_B \quad (5.34)$$

$$\lim_{T \ll T_D} C = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (5.35)$$

Les températures de Debye déterminées à partir des comportements à basse température de la chaleur spécifique des corps suivants valent (en *kelvins*) : Ne : 63 ; Na : 150 ; Ca : 230 ; Cu : 315 ; NaCl : 321 ; Fe : 420. (ordre de grandeur réaliste la centaine de *kelvins*).

Ce qui est bien cohérent avec des vitesses du son de quelques centaines à mille $m.s^{-1}$.

Chapitre 6

Equilibre de phases et potentiel chimique. Transitions de phases

Nous avons jusqu'ici étudié essentiellement des systèmes sans interactions : gaz parfaits, assemblées de spins dans un état paramagnétique. L'intérêt de ces systèmes est qu'ils conduisent à des calculs simples, qui permettent cependant de comprendre un certain nombre de concepts importants dont la validité dépasse parfois le cadre du modèle dans lequel ils ont été introduits.

C'est par exemple le cas de la **température absolue** qui vous a été introduite il y a quelques années comme une **mesure de l'énergie cinétique du gaz parfait**. La compréhension que nous avons maintenant de la statistique de Maxwell Boltzmann nous prouve que cette définition microscopique reste valable pour des gaz avec interactions, tant que l'énergie cinétique microscopique de chaque particule reste égale à $\frac{p^2}{2m}$.

Nous avons aussi compris qu'en présence d'interactions microscopiques il faut tenir compte du terme **d'énergie potentielle d'interaction**. Ceci modifie la fonction de partition en introduisant dans l'énergie totale du système des termes dépendant de la position des particules dans l'espace. Par suite l'équation d'état d'un tel système (obtenue en dérivant la fonction de partition par rapport au volume) dépend des interactions.

Les interactions sont à l'origine de l'existence des systèmes matériels sous les trois phases : solide, liquide, gaz. C'est sur la phénoménologie des phases et des transitions de phases que nous revenons maintenant, pour les discuter à la lumière de ce que nous avons appris jusqu'ici dans ce cours.

6.1 Changement de phases d'un corps pur : observations

Nous avons jusqu'ici essentiellement étudié des corps purs (c'est-à-dire des systèmes contenant une seule espèce chimique) sous une seule phase (gaz ou solide). Dans ces conditions la pression P du corps est fonction de son volume

V et de sa température T , qui sont **deux variables indépendantes**. Un état du système est défini par un point dans le système d'axes (P, V, T) , et dans ce repère l'ensemble des états d'un corps pur est défini par une surface décrivant l'équation d'état du corps pur $P = \phi(V, T)$.

Si le système est très peu dense (ce qui est le cas à faible pression, pour des températures pas trop basses) le comportement de tous les gaz réels tend vers celui du gaz parfait. Le comportement du gaz réel s'éloigne de celui du gaz parfait lorsqu'on augmente la pression. L'explication en est microscopique : une augmentation de pression à température constante implique une augmentation du nombre de molécules par unité de volume. Les molécules sont donc en moyenne plus proches les unes des autres et par suite l'effet de leurs interactions mutuelles croît.

Selon la température (c'est-à-dire, en statistique de Maxwell-Boltzmann selon l'énergie cinétique des particules), l'effet moyen de ces interactions est différent. A haute température ($T = T_1$, figure 6.1), ce sont les interactions répulsives qui l'emportent : la valeur du produit $\frac{PV}{Nk_B T}$ est supérieure à la valeur calculée pour le gaz parfait, les molécules à une pression donnée occupent un plus grand volume que le gaz parfait. A basse température ($T = T_3$), la situation est inversée : l'effet moyen des interactions est attractif, ce qui conduit à la liquéfaction du gaz.

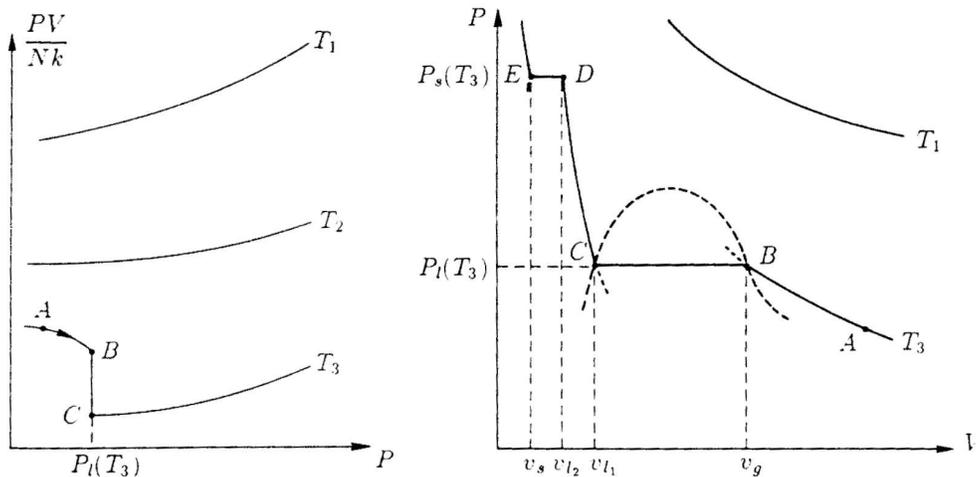


FIG. 6.1 – Isothermes d'un corps pur dans les diagrammes d'Amagat et de Clapeyron

Suivons les caractéristiques de cette **transition de phase** à la fois dans le diagramme d'Amagat et dans celui de Clapeyron (figure 6.1). Considérons une compression isotherme du gaz à la température T_3 : partant d'un état gazeux du corps pur, représenté dans les deux diagrammes par le même point A, on fait subir au système une compression isotherme. En B, il apparaît une première goutte de liquide en équilibre avec la vapeur. Si l'on poursuit l'effort pour diminuer le volume du système, le volume diminue mais la pression reste

fixée à $P_l(T_3)$: la diminution de volume est liée au passage de molécules de la phase gazeuse où elles occupent le volume molaire v_g à la phase liquide plus dense où elles occupent le volume molaire v_l ($v_l < v_g$). Tant qu'il y a coexistence du gaz et du liquide, la pression reste fixée à la valeur $P_l(T_3)$ appelée pression (ou encore tension) de vapeur saturante à la température T_3 ; le volume molaire v_g du gaz, comme celui v_l du liquide en coexistence restent également inchangés. **$P_l(T)$, $v_g(T)$ et $v_l(T)$ ne dépendent que de la nature chimique du corps considéré et de la température.**

Si l'on continue à diminuer le volume toutes les molécules passent à l'état liquide, c'est le cas au point C. Alors la pression redevient fonction du volume et de la température (branche CD).¹ En poursuivant la compression jusqu'en D, on atteint l'état d'équilibre liquide-solide à la pression $P_s(T_3)$ où on observe un palier de solidification DE qualitativement identique à celui que nous venons de décrire pour la liquéfaction.

Point critique. Il y a lieu de remarquer (par exemple sur le diagramme de Clapeyron figure 6.1) que, lorsque la température croît, le palier de liquéfaction est de plus en plus court : ce qui signifie que le volume molaire du liquide v_l se rapproche du volume molaire du gaz v_g , liquide et gaz en coexistence se "ressemblent" de plus en plus. Il existe en fait une température limite T_c appelée température critique, à partir de laquelle on ne peut plus faire de distinction entre les deux phases fluides. Pour les températures supérieures à T_c , lorsque la pression augmente il n'y a plus de séparation entre une phase gazeuse et une phase liquide : il ne se produit qu'une modification continue des propriétés du corps observé. Les propriétés du point critique sont extrêmement spectaculaires, par exemple l'opalescence critique. La théorie des transitions critiques a fait l'objet de très nombreux travaux dans les vingt cinq dernières années. K. Wilson a reçu en 1980 le prix Nobel pour une importante contribution à la solution de ce problème.

6.2 Discontinuités des propriétés physiques à une transition de phase du premier ordre

Lorsque par compression on arrive au point B (ou au point D), on n'assiste pas à une évolution douce du système, mais à une transition franche avec des discontinuités : la phase de masse volumique v_g donne naissance, à P et T constants, à une phase différente plus dense, de masse volumique v_l , qui en présence de pesanteur se condense dans le fond du récipient. Sauf au point critique il n'y a pas de continuité entre les deux phases en coexistence : **le volume molaire du système est discontinu à la transition.** Nous allons voir maintenant qu'il en est de même de l'entropie molaire.

¹Dans le diagramme de Clapeyron la courbe représentant $v_g(T)$ (lieu des points B) s'appelle courbe de rosée, le lieu des points (C), courbe $v_g(T)$ s'appelle courbe d'ébullition. D'une manière générale la courbe représentant les ensembles de points tels B, C s'appelle courbe de saturation. Les points à l'intérieur de la courbe de saturation (droite BC) ne représentent pas des états du système à proprement parler (ce sont tout au plus une symbolisation d'un état mélange de deux phases) .

Jusqu'ici nous avons décrit le système dans le diagramme (P, V) , mais on peut aussi à l'aide des mesures des coefficients calorimétriques et thermoélastiques reconstituer l'entropie du système et tracer par exemple des isothermes, des isochores ou des isobares du système dans le diagramme (T, S) . L'isotherme à T_3 est représentée sur la figure (6.2), où l'on a indiqué les caractéristiques du gaz et du liquide en coexistence (points B et C avec les mêmes notations que dans la figure 6.1). Qualitativement la courbe de saturation a la même allure en

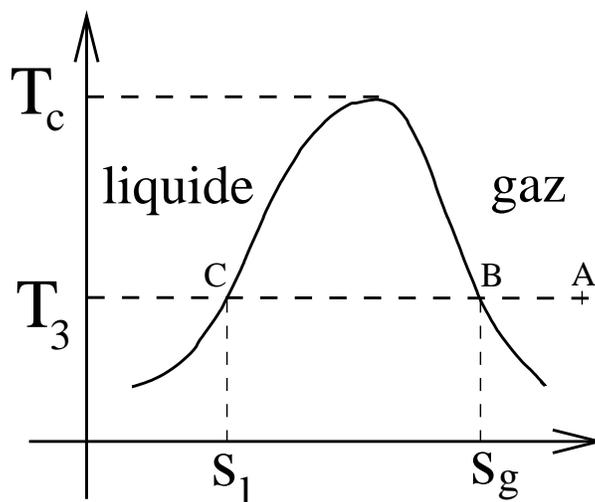


FIG. 6.2 – Isothermes d'un corps pur et courbe de saturation de l'équilibre liquide gaz dans le diagramme (T, S)

diagramme (T, S) qu'en diagramme (P, V) ; elle sépare une région où l'entropie est grande (le gaz est une phase très désordonnée), de la région d'entropie plus faible qui est celle du liquide (le liquide est une phase plus ordonnée que le gaz son entropie est plus faible).²

Le passage de la phase gazeuse à la phase liquide s'accompagne d'une discontinuité dans l'entropie spécifique du système $s_l < s_g$.

6.3 Chaleur latente de changement de phase

D'après la définition de Clausius de l'entropie,

$$dS = \frac{dQ^{rev.}}{T} \quad (6.1)$$

cette variation d'entropie que nous venons d'observer à la transition de phase s'accompagne nécessairement d'un échange de chaleur avec le thermostat. La transformation de liquéfaction est une opération réversible³ et isotherme. La

²Pour des entropies encore plus faibles on verrait apparaître le solide .

³La liquéfaction, est un phénomène réversible. Si l'on inverse la cause extérieure qui lui a donné naissance, c'est-à-dire si l'on augmente le volume offert au système on observe l'évaporation du liquide. En fait liquéfaction ou évaporation sont des exemples parfaits de successions d'états d'équilibre. Dans un système où les phases gazeuses et liquides coexistent il y a passage

transition	L(T) ($J.kg^{-1}$)	T(°C)
fusion glace	3,310 ⁵	0,01
vaporisation eau	2,5 10 ⁶	0,01
vaporisation eau	2,25 10 ⁶	100°C

TAB. 6.1 – Quelques valeurs de chaleur latente usuelles

liquéfaction d'une masse m de ce corps à la température T s'accompagne donc du relachement de la quantité de chaleur :

$$Q^{rev.} = T(S_g - S_l) = T m (s_g - s_l) = m L(T) \quad (6.2)$$

c'est une des définitions possibles de la chaleur latente.

Ordres de grandeur des chaleurs latentes. Table 6.3.

Comme il apparaît clairement sur la figure (6.2), la chaleur latente dépend de la température. La chaleur latente de vaporisation tend vers 0 quand la température tend vers la température critique T_c : les discontinuités de v et s disparaissent au point critique.

6.4 Condition d'équilibre des phases

La chaleur latente de transformation de phase que nous avons décrit en (6.2) à partir de la discontinuité en entropie entre les deux phases en coexistence, peut également s'exprimer à l'aide de l'enthalpie de ces phases. En effet la liquéfaction étant une transformation isobare, une application élémentaire du premier principe de la thermodynamique, permet de relier cette chaleur dégagée à la variation d'enthalpie entre ces deux phases :

$$Q^{isobare} = H_g - H_l. \quad (6.3)$$

La comparaison des deux équations (6.2) et (6.3) conduit à :

$$H_g - TS_g = H_l - TS_l \quad (6.4)$$

$$\Rightarrow U_g + PV_g - TS_g = U_l + PV_l - TS_l \quad (6.5)$$

Cette équation (6.5) exprime l'égalité des enthalpies libres spécifiques des deux phases en coexistence.

Identité entre l'enthalpie libre et le potentiel chimique

L'enthalpie libre d'un système homogène définie comme

$$G = U + TS - PV = F - PV \quad (6.6)$$

in cessant de molécules du liquide vers le gaz et réciproquement. L'évaporation (ou inversement la liquéfaction) correspond à une situation où le nombre de molécules qui passent du liquide au gaz par unité de temps est supérieur au nombre de celles qui passent du gaz au liquide (et inversement pour la liquéfaction).

est par construction une fonction extensive : c'est à dire proportionnelle à N , nombre de particules dans le système. Utilisant l'identité fondamentale de la thermodynamique on calcule la différentielle de G et on trouve :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (6.7)$$

Ce qui prouve que les variables naturelles de G sont la température, la pression et le nombre de particules N . T et P sont des variables intensives : par suite l'enthalpie par molécule $g = G/N$ est fonction exclusivement de T et P . La définition du potentiel chimique à partir de l'équation (6.7) prouve **l'identité de l'enthalpie libre moléculaire et du potentiel chimique**. Nous retiendrons donc que pour un corps pur :

$$N\mu \equiv G \equiv U - TS + PV = N[u - Ts + Pv] \quad (6.8)$$

où u , s , v sont l'énergie interne, l'entropie et le volume moléculaire du corps pur dans la phase considérée. On déduit de cette identité la relation :

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (6.9)$$

Cette relation porte le nom de relation de Gibbs-Duhem.

Conclusions du paragraphe Les transitions gaz-liquide (en dehors du point critique) et liquide-solide sont des transitions accompagnées d'une discontinuité du volume molaire et de l'entropie molaire et par suite d'une chaleur latente de changement de phase : on les appelle traditionnellement **transitions du premier ordre. L'équilibre des phases à une transition du premier ordre** se traduit par **l'égalité du potentiel chimique dans les deux phases en présence**. D'une manière générique si deux phases, faisant intervenir la même espèce chimique sont en équilibre, le potentiel chimique de cette espèce est le même dans les deux phases (notées ci-après I et II)

$$\mu_I(T, P) = \mu_{II}(T, P). \quad (6.10)$$

L'équation (6.10) n'est rien d'autre que la traduction dans cette situation particulière de la **propriété d'uniformité du potentiel chimique dans un système en équilibre thermodynamique** : propriété démontrée de manière tout à fait générale dans le chapitre 3.

6.5 Diagramme des phases

6.5.1 Observations

La mesure des couples de paramètres (T, P) de coexistence de phases permet de tracer le diagramme des phases de tout corps pur. Pour tout corps pur, hélium excepté, ce diagramme a l'allure représentée sur la figure 6.3.

La ligne YC représente l'ensemble des conditions dans lesquelles on peut observer la coexistence d'un liquide et de sa vapeur (phénomènes de liquéfaction et évaporation). Le point C appelé point critique est le point d'arrêt de la courbe

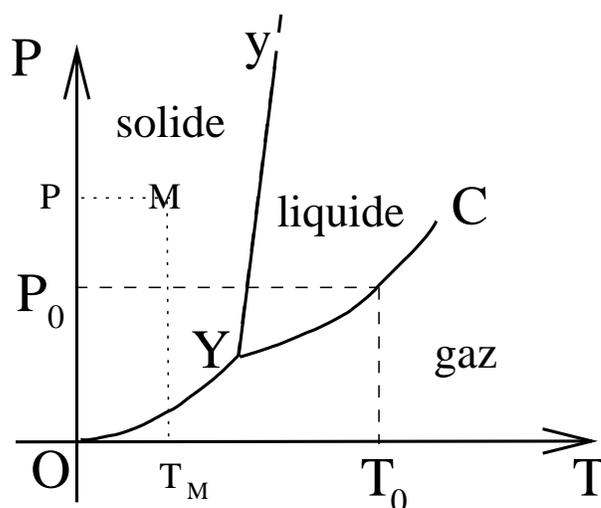


FIG. 6.3 – Diagramme des phases typiques des corps purs (excepté l'hélium)

de coexistence liquide-vapeur. Au delà de ce point, on peut passer de manière continue du gaz au liquide.

La branche Yy' sépare le liquide du solide. Il n'y a pas de point critique sur cette branche qui décrit les conditions de solidification-fusion.⁴

La branche OY décrit les conditions de coexistence du gaz et du solide. Aux très basses températures proches du 0 absolu (0 de l'échelle Kelvin) le solide est, en général, directement en équilibre avec un gaz très raréfié⁵. Par exemple, la neige à température inférieure à 0°C est en équilibre direct avec la vapeur d'eau : elle se sublime sans fondre.

Point triple : au point triple Y , les trois phases sont en coexistence. Pour un corps pur donné, la pression et la température de ce point sont des constantes (voir explication dans les paragraphes qui suivent). Ces valeurs peuvent donc servir de points fixes pour une échelle de pression ou de température (voir table).

6.5.2 Relation de Clapeyron

Les courbes de coexistence de phases sont les lieux des points dans le plan (T, P) où l'équation (6.10) est vérifiée. On en déduit aisément la pente de ces courbes en fonction des grandeurs spécifiques de chacune de ces phases notées ci-dessous I et II.

Exprimons la condition de coexistence en deux points consécutifs respecti-

⁴Ceci signifie que quelle que soit la pression le passage du liquide au solide se fait toujours par une transition discontinue. Le solide (où les atomes sont régulièrement disposés aux noeuds d'un réseau) est toujours différent du liquide qui est une phase dense mais désordonnée. Par contre, la différence entre liquide et gaz n'est pas qualitative, elle est uniquement quantitative (liquide et gaz sont deux phases désordonnées qui ne diffèrent que par leur densité) ce qui explique que l'on puisse passer continûment de l'une à l'autre.

⁵à l'exception de l'hélium qui est liquide à $T=0\text{ K}$

	$T_Y(K)$	$P_Y(\text{mm Hg})$	$T_C(K)$	$P_C(\text{atm})$
Eau	273,16	4,6	647,5	218,5
Oxygène	54,4	1,1	154,6	49,8
N_2	63,2	94,0	126,2	33,5
H_2	13,9	53,9	33,2	12,8
He	5,2	2,3		

TAB. 6.2 – Table des points fixes (Point Triple et Point Critique) de température et pression.

vement définis par les couples de variables (T, P) et $(T + dT, P + dP)$:

$$\mu_I(T, P) = \mu_{II}(T, P) \quad (6.11)$$

$$\mu_I(T + dT, P + dP) = \mu_{II}(T + dT, P + dP) \quad (6.12)$$

On développe la deuxième de ces équations (6.12) au premier ordre en dT et dP , puis on soustrait membre à membre la première équation (6.11), il vient alors en utilisant la relation de Gibbs-Duhem :

$$\frac{\partial \mu_I}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_I}{\partial P} dP = \frac{\partial \mu_{II}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{II}}{\partial P} dP \quad (6.13)$$

$$\Rightarrow -s_I dT + v_I dP = -s_{II} dT + v_{II} dP \quad (6.14)$$

d'où l'on déduit l'équation de Clapeyron donnant la pente de la courbe de coexistence des phases :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_I - s_{II}}{v_I - v_{II}} = \frac{L_{I \rightarrow II}}{T(v_I - v_{II})} \quad (6.15)$$

6.5.3 Réflexion sur la variance d'un système

Usuellement la thermodynamique d'un corps pur monophasé dépend de deux variables intensives indépendantes. A la coexistence de phases, l'existence d'une condition supplémentaire (6.10) explique que le système devient **monovariant** et que toutes les grandeurs P_l , v_g , v_l sont uniquement des fonctions de T (qui sont caractéristiques de l'espèce chimique considérée).⁶

Au point triple, la coexistence de trois phases, implique deux égalités indépendantes :

$$\mu_g(T, P) = \mu_l(T, P) = \mu_s(T, P), \quad (6.16)$$

par suite le système est **invariant**. La température, la pression et toutes les caractéristiques thermodynamiques d'un corps pur à son point triple sont des constantes caractéristiques du corps chimique considéré. Ce qui explique l'utilisation du point triple pour faire des repères de température et de pression (voir Table 6.2).

⁶Le caractère générique des interactions dans les corps purs explique que ces fonctions soient qualitativement similaires pour la plupart des corps purs, exception faite de l'hélium dans lequel les effets quantiques sont exacerbés.

6.6 Analyse du diagramme des phases. Critères de stabilité thermodynamique et inégalités entre les potentiels chimiques

Nous avons démontré au chapitre 3 qu'à l'équilibre, l'entropie d'un système isolé est maximale compte tenu des contraintes extérieures et nous en avons tiré trois conséquences caractéristiques de l'équilibre thermodynamique :

- l'homogénéité de la température dans un système où l'énergie est libre de se déplacer,
 - l'homogénéité de la pression s'il n'existe pas d'énergie potentielle extérieure susceptible de provoquer des gradients de densité (exemple de la pesanteur voir TD) ,
- et
- l'homogénéité du potentiel chimique si les particules sont libres de se déplacer.

Nous avons également montré que dans un système hors d'équilibre thermique, la chaleur passe des régions de température plus élevée vers les régions de température plus basse. Si le potentiel chimique n'est pas uniforme, le deuxième principe implique de même que les particules évoluent des régions de potentiel chimique élevé vers les régions de potentiel chimique plus faible.

Dans ce chapitre, nous avons pu constater que lorsque deux phases coexistent à l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique des espèces libres de circuler d'une phase à l'autre est identique dans les deux phases (Eq. 6.10) : ce qui est conforme à la loi générale décrivant l'équilibre.

Nous pouvons maintenant utiliser la deuxième partie des conséquences du 2nd principe pour obtenir des inégalités entre les potentiels chimiques.

Considérons un système dont la température et la pression (T_M, P_M) sont représentées par le point M du diagramme de phase (figure 6.3). Expérimentalement, ce point est dans le domaine d'existence du solide. En d'autres termes cela signifie que si l'on porte une goutte de liquide (ou une bulle de gaz) dans ces conditions de température et de pression, le liquide (ou le gaz) hors d'équilibre se solidifie. L'application du 2nd principe nous conduit donc à prédire qu'au point M (T_M, P_M), les deux inégalités suivantes sont vérifiées :

$$\mu_s(T_M, P_M) < \mu_g(T_M, P_M) \quad (6.17)$$

$$\mu_s(T_M, P_M) < \mu_l(T_M, P_M), \quad (6.18)$$

où $\mu_s(T_M, P_M)$ est la valeur du potentiel chimique à (T_M, P_M) de l'espèce considérée dans le solide (calculable à partir d'un modèle comme celui du solide parfait par exemple- voir TD) et $\mu_g(T_M, P_M)$ la valeur du potentiel chimique à (T_M, P_M) de l'espèce considérée dans le gaz (calculable à partir de la formule des gaz parfaits).

Lorsque l'on étudie une situation thermodynamique à température et pression donnée comme c'est le cas pour les transitions de phases, il est plus usuel de travailler avec l'enthalpie libre, dont les variables naturelles sont (T, P, N), plutôt qu'avec l'entropie. Mais bien évidemment les conclusions sont identiques.

Rappelons que :

$$G = U + TS - PV \quad (6.19)$$

On démontre à partir des résultats de l'approche microcanonique qu'à l'équilibre à (T, P, N) donnés l'enthalpie libre est minimale compte tenu des contraintes.

Appliquons ce résultat à une possible coexistence de phases :

$$dG = -SdT + VdP + \mu_s dN_s + \mu_g dN_g + \mu_l dN_l \quad (6.20)$$

où N_s est le nombre de molécules à l'état solide, ...

Si les inégalités (6.18) sont vérifiées pour les conditions de T et P envisagées, minimiser l'enthalpie libre globale du système se fait par passage de toutes les molécules dans la phase solide (sachant que $N = N_s + N_g + N_l$ est une quantité conservée).

Dernier exemple : Sur une ligne de coexistence telle que la ligne d'équilibre gaz-liquide,

$$\mu_g(T, P) = \mu_l(T, P) < \mu_s(T, P) \quad (6.21)$$

l'équilibre est obtenu avec $N_s = 0$ et la quantité respective de gaz et de liquide ne modifie en rien l'équilibre. La proportion relative des deux phases sera déterminée par le volume offert au système total.

Discussion de "l'équilibre" de l'eau dans l'atmosphère - degré hygrométrique.

6.7 Compréhension microscopique qualitative de la forme du diagramme des phases

Dans des conditions données de température et de pression la phase stable est celle qui minimise le potentiel chimique correspondant :

$$\mu(T, P) = \frac{U}{N} + P\frac{V}{N} - T\frac{S}{N}. \quad (6.22)$$

A haute température, le gaz est stabilisé par son entropie.

A très basse température, c'est l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules qui stabilise la phase solide (l'entropie de la phase solide est faible).

Aux températures intermédiaires apparaît le domaine de stabilité du liquide : plus ordonné que le gaz, il a moins d'entropie et est défavorisé par rapport au gaz à haute température, mais plus dense que le gaz, il bénéficie comme le solide d'une énergie potentielle d'interaction attractive et donc d'une énergie interne beaucoup plus petite que celle du gaz.

6.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les conditions d'équilibre thermodynamiques entre phases et montré qu'elle s'expriment par l'égalité des potentiels chimiques des espèces dans les diverses phases en coexistence. L'existence d'une telle égalité explique pourquoi le système biphasé est monovariant et le système triphasé (point triple est invariant).

Nous avons souligné qu'une transition de phase du premier ordre est accompagnée d'une discontinuité des deux dérivées du potentiel chimique à la transition de phases : à savoir le volume spécifique et l'entropie spécifique.

A toute température les phases stables sont celles dont le potentiel chimique est minimal. D'une manière générale, lorsqu'il existe des phases en coexistence, l'équilibre correspond au minimum de l'enthalpie libre du système total vis à vis des variables susceptibles de varier.

6.9 Mélanges d'espèces

Pour un mélange de k espèces de corps purs, l'enthalpie libre totale vaut :

$$G(T, P, x_1, \dots, x_k) = U - TS + PV \equiv \sum_{i=1, \dots, k} N_i \mu_i(T, P, x_1, \dots, x_k) \quad (6.23)$$

où la somme décrit l'ensemble des k espèces présentes dans le mélange et $x_i, i = 1 \dots k$ sont les concentrations des espèces dans le mélange.

Chapitre 7

Energie et nombre de particules variables : Ensemble grand canonique. Statistiques Quantiques

7.1 Loi de probabilité grand canonique

Dans le chapitre sur l'ensemble canonique nous avons considéré un petit système en contact avec un thermostat de température T ($k_B T = \beta^{-1}$) et montré que la probabilité de trouver le petit système dans l'état d'énergie E_S pouvait se mettre sous la forme :

$$\mathcal{P}(E_S) = \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{\sum_{E_S} \Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}} \quad (7.1)$$

Si le petit système est en contact avec un réservoir très grand avec lequel il peut échanger à la fois de l'énergie et des particules, un raisonnement en tous points identiques à celui fait dans le chapitre IV¹, conduit à l'expression suivante pour la probabilité d'observer le petit système dans l'état d'énergie E_S avec N_S particules :

$$\mathcal{P}(E_S, N_S) = \frac{\Omega_{(E_S, N_S)} e^{-\beta(E_S - \mu N_S)}}{\sum_{N_S} \sum_{E_S} \Omega_{(E_S, N_S)} e^{-\beta(E_S - \mu N_S)}} \quad (7.2)$$

En fait la seule hypothèse faite est que la "taille" du réservoir est assez grande devant celle du petit système de telle sorte qu'il puisse céder de l'énergie et des particules sans que sa température T , ni son potentiel chimique μ ne varient notablement. Dans l'ensemble grand-canonique les paramètres externes fixes sont donc la température T du réservoir, son potentiel chimique μ , et éventuellement le volume V du système.

¹Ce raisonnement repose sur le calcul des variations d'entropie du réservoir quand celui-ci cède une énergie E_S et un nombre de particules N_S pour créer le petit système

La constante de normalisation de la loi de probabilité est appelée la grande fonction de partition et notée Ξ . Elle vaut précisément :

$$\Xi(T, \mu, V) = \sum_{N_S} \sum_{E_S} \Omega_{(E_S, N_S)} e^{-\beta(E_S - \mu N_S)} \quad (7.3)$$

$$= \sum_{N_S} Z(N_S, T, V) e^{\beta \mu N_S} \quad (7.4)$$

C'est comme la fonction de partition Z une grandeur sans dimension. Le produit $\beta\mu$ est parfois noté α et appelé fugacité.

La "taille" du système S , n'est pas en soi un paramètre essentiel du raisonnement tant qu'elle reste très inférieure à celle du réservoir et rien ne s'oppose à ce que l'on considère le système S réduit à un état microscopique d'énergie E_S et de nombre de particules N_S : $\Omega_{(E_S, N_S)}$ est alors la dégénérescence quantique de cet état.

7.2 Fonctions thermodynamiques dans l'ensemble grand canonique

Le grand potentiel thermodynamique est la quantité extensive définie par :

$$J_S(T, \mu, V) = -k_B T \ln [\Xi(T, \mu, V)] \quad (7.5)$$

La valeur moyenne du nombre de particules dans le petit système S est compte tenu de la loi de probabilité grand canonique (Eq. 7.2) et de cette définition du grand potentiel égale à :

$$\bar{N}_S = \sum_{N_S} N_S \mathcal{P}(E_S, N_S) \quad (7.6)$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi(T, \mu, V)}{\partial \mu} \quad (7.7)$$

$$= - \frac{\partial J_S}{\partial \mu} \quad (7.8)$$

la valeur moyenne de l'énergie interne peut être calculée grace à :

$$\overline{E_S - \mu \bar{N}_S} = \sum_{N_S} \sum_{E_S} (E_S - \mu N_S) \mathcal{P}(E_S, N_S) \quad (7.9)$$

$$\overline{E_S} - \mu \bar{N}_S = - \frac{\partial \ln \Xi(T, \mu, V)}{\partial \beta} \quad (7.10)$$

et on trouve pour l'expression de l'entropie :

$$S_S = -k_B \sum_{N_S, E_S} \mathcal{P}(E_S, N_S) \ln (\mathcal{P}(E_S, N_S)) \quad (7.11)$$

$$= \frac{1}{T} \{ \overline{E_S} - \mu \bar{N}_S - J_S \}. \quad (7.12)$$

On aboutit de ce fait à une identité thermodynamique pour le grand potentiel :

$$J_S = \overline{E}_S - TS_S - \mu \overline{N}_S. \quad (7.13)$$

Dans la mesure où le système S est suffisamment grand (échelle macroscopique ou mésoscopique), les valeurs moyennes sont les valeurs thermodynamiques mesurées, et avec les notations thermodynamiques et en omettant l'indice inférieur X_s , on trouve la relation thermodynamique suivante :

$$J(T, \mu, V) = U - TS - \mu N. \quad (7.14)$$

Le deuxième membre de l'équation (7.14) est une fonction extensive du système. Le grand potentiel ne dépendant que d'une fonction extensive le volume V , $J(T, \mu, V)$ est donc proportionnel à V . L'identification des dérivées partielles par rapport à V des membres de gauche et droite de cette équation implique que :

$$J(T, \mu, V) = -pV \quad (7.15)$$

La compatibilité de ces deux résultats implique la relation de Gibbs-Duhem :

$$V dP - S dT + N d\mu = 0 \quad (7.16)$$

Remarque importante

Les variables de l'ensemble grand-canonique sont T , V , μ .

Contrairement à la température, le potentiel chimique μ n'est pas une variable directement mesurable (comme le volume) ou repérable (comme la température).

Pour obtenir des grandeurs mesurables comme la pression ou la chaleur spécifique d'un système, il faudra éliminer le potentiel chimique de l'expression adéquate en utilisant la formule (7.8). Par exemple le calcul de l'énergie s'obtiendra en éliminant μ entre l'équation donnant $\overline{E}(T, V, \mu)$ (Eq. 7.10) et l'équation (7.8) donnant $\overline{N}(T, V, \mu)$.

7.3 Sous-systèmes indépendants sans interactions : Factorisation de la grande fonction de partition

Un état microscopique quantique de N_S particules indiscernables sans interactions est caractérisé exclusivement par les états propres à une particule, qu'il comporte. Pour être concret, et simple prenons un gaz de particules sans interaction dans un système unidimensionnel de longueur L (ce peuvent être des électrons dans un puits quantique). Les états possibles d'une particule dans cette boîte sont des ondes planes caractérisées par leurs vecteurs d'onde :

$$k_i = l_i \frac{2\pi}{L} \quad (7.17)$$

où l_i est un entier. L'état microscopique à N_S particules est entièrement déterminé par la donnée des N_S nombres entiers correspondants aux N_S vecteurs d'ondes de l'état correspondant (nbs quantiques) : $A = \{l_1, l_2, \dots, l_s\}$, ou de manière équivalente, par la donnée des N_S énergies associées : $\epsilon_i = \frac{h^2}{2mL^2} l_i^2$.

Plutôt que de noter les valeurs des nombres quantiques l_i de l'état considéré comme nous l'avons fait dans A , nous pourrions choisir de représenter l'état quantique considéré, par la suite ordonnée infinie dénombrable de nombres entiers notée F , représentant le nombre de fois où apparaît chaque valeur de l_i (ou de ϵ_i) dans la fonction d'onde à N_S particules.

Exemple : $N_S = 4$; $\psi(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{N} \exp \left\{ i \frac{2\pi}{L} (x_1 + x_2 + 2x_3 + 3x_4) \right\}$ est représentée, soit par la donnée des nombres quantiques $A = \{1, 1, 2, 3\}$, soit par la donnée des nombres d'occupation des états quantiques à une particule $F = \{2, 1, 1, 0, 0, \dots\}$

La deuxième représentation, dite en nombre d'occupation, est très commode, car elle a effacé toute référence aux particules individuelles, pour se concentrer exclusivement sur les propriétés globales des états microscopiques qui sont les seules informations pertinentes lorsque les particules sont indiscernables.

Connaissant le spectre du hamiltonien à une particule : $H = \{\epsilon_\lambda, \lambda = 1, \dots, \infty\}$, la donnée des nombres d'occupation caractéristiques d'un état microscopique donné : $F = \{n_\lambda, \lambda = 1, \dots, \infty\}$ définit alors totalement l'énergie totale E_S et le nombre de particules N_S de l'état microscopique considéré :

$$E_S = \sum_{\lambda=1}^{\infty} n_\lambda \epsilon_\lambda \quad (7.18)$$

$$N_S = \sum_{\lambda=1}^{\infty} n_\lambda. \quad (7.19)$$

La grande fonction de partition (Eq. 7.3) peut alors se réécrire :

$$\Xi(T, \mu, V) = \sum_{N_S} \sum_{E_S} \Omega_{(E_S, N_S)} e^{-\beta(E_S - \mu N_S)} \quad (7.20)$$

$$= \prod_{\lambda} \left[\sum_{n_\lambda=0}^{n_\lambda=\infty} \omega_\lambda \exp \{-\beta n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)\} \right] \quad (7.21)$$

où ω_λ est la dégénérescence de l'état quantique à une particule d'énergie ϵ_λ . Le passage de (7.20) à (7.21) se fait en remplaçant E_S et N_S par leurs expressions (7.18) et (7.19) et en factorisant les exponentielles et leurs poids $\Omega_{(E_S, N_S)}$.

La grande fonction de partition peut alors se calculer comme le produit de petites fonctions de partition ξ_λ relatives à chacun des niveaux d'énergie microscopiques individuels des particules :

$$\Xi(T, \mu, V) = \prod_{\lambda} \xi_\lambda(T, \mu, V), \quad (7.22)$$

$$\xi_\lambda(T, \mu, V) = \sum_{n_\lambda=0}^{n_\lambda=\infty} \omega_\lambda \exp \{-\beta n_\lambda (\epsilon_\lambda - \mu)\} \quad (7.23)$$

Comme nous l'allons voir tout de suite, ces petites fonctions de partition sont très simples à calculer quelque soit la nature, bosons ou fermions, des particules que l'on considère.

7.4 Statistiques Quantiques des gaz parfaits

Les composants élémentaires de la matière : électrons, protons et neutrons sont des particules de spin $1/2$ et des fermions. En associant un nombre pair (resp. impair) de particules élémentaires de spin $1/2$ on forme des particules de spin entier (resp. $1/2$ entiers) qui sont des bosons (resp. des fermions). L'atome d' ${}^4\text{He}$ (2 protons + 2 neutrons + 4 électrons) est un boson de spin 0. L'atome d' ${}^3\text{He}$ (2 protons + 1 neutron + 4 électrons) est un fermion de spin $1/2$.

Les fermions simples ou composites obéissent au principe de Pauli.

L'énoncé le plus simple du principe de Pauli est le suivant : **deux fermions de même spin ne peuvent être dans le même état quantique**, ou encore deux fermions ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques égaux ².

7.4.1 Petite fonction de partition grand-canonique des fermions

A cause du principe de Pauli, seuls les nombres d'occupation $n_\lambda = 0, 1$ de la formule (Eq. 7.23) sont permis et la petite fonction de partition des fermions se réduit à :

$$\xi_\lambda^{FD}(T, \mu, V) = (1 + \exp\{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)\}) \quad (7.24)$$

Cette fonction de partition est la fonction de partition de la statistique de Fermi-Dirac. On tire de cette expression le nombre moyen d'occupation du niveau d'énergie ϵ_λ représenté ci-après :

$$\bar{n}_\lambda^{FD}(T, \mu, V) = k_B T \frac{\partial \ln \xi_\lambda^{FD}}{\partial \mu} \quad (7.25)$$

$$= \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)\} + 1} \quad (7.26)$$

7.4.2 Petite fonction de partition grand-canonique des bosons

Pour les bosons (particules matérielles complexes de spin entier et photons), il n'existe pas de limitations dans l'occupation d'un état quantique : un état quantique individuel donné peut a priori accommoder un nombre illimité de bosons (nous verrons que cette propriété est à l'origine de la condensation de Bose des particules massives). La somme infinie de l'équation (Eq. 7.23) est la somme d'une série géométrique. Cette série converge si sa raison est inférieure à 1 (c'est à dire si $\forall \lambda, \epsilon_\lambda - \mu > 0$ ³). Dans ce cas

$$\xi_\lambda^{BE}(T, \mu, V) = \frac{1}{1 - \exp\{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)\}}. \quad (7.27)$$

Cette fonction de partition est la fonction de partition de la statistique de bosons appelée statistique de Bose- Einstein.

²d'où le nom de principe d'exclusion de Pauli

³l'origine des énergies de translation ϵ_λ étant traditionnellement prise à zéro, cette condition implique que le potentiel chimique des bosons massifs est borné supérieurement par zéro, au contraire du potentiel chimique des fermions qui devient positif à basse température.

On tire de cette expression le nombre moyen d'occupation du niveau d'énergie ϵ_λ (voir graphique ci-dessous) :

$$\bar{n}_\lambda^{BE}(T, \mu, V) = k_B T \frac{\partial \ln \xi_\lambda^{BE}}{\partial \mu} \quad (7.28)$$

$$= \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)\} - 1} \quad (7.29)$$

7.4.3 Formulation générale des deux statistiques quantiques dans la limite continue

Les nombres moyens d'occupation obtenus dans les deux sous-sections précédentes peuvent se réécrire :

$$\bar{n}_\lambda^{FD, BE}(T, \mu, V) = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)\} \pm 1} \quad (7.30)$$

où le +1 (resp. -1) du dénominateur est relatif aux fermions (resp. bosons).

De cette formule on tire le nombre moyen de particules \bar{N} dans un volume V , à la température T , dans le potentiel chimique μ , par une sommation sur tous les états quantiques ϵ_λ . Pour des particules matérielles nous avons déjà calculé la distance en énergie des états de translation successifs et trouvé qu'elle était pour les molécules et les atomes de l'ordre de $10^{-14} - 10^{-15}$ K. En introduisant le rapport des masses entre atomes et électrons on en conclut que pour des électrons la quantification est de l'ordre de 10000 fois plus grande, ce qui reste tout à fait négligeable devant $k_B T$. De ce fait, la sommation pourra toujours être transformée en une intégrale et le nombre moyen de particules exprimé comme :

$$\bar{N}(T, \mu, V) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} \pm 1} \quad (7.31)$$

où nous rappelons que $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. De même l'énergie moyenne s'écrit :

$$\bar{E}(T, \mu, V) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} \pm 1}. \quad (7.32)$$

Pour obtenir les équations usuelles de la thermodynamique il faudra éliminer μ entre les deux équations (7.31) et (7.32). C'est ce que nous expliciterons dans les chapitres suivants.

7.4.4 Limite classique des deux statistiques quantiques

Lorsque nous avons étudié la formulation statistique "classique" du gaz parfait (Chapitre IV), nous avons souligné qu'il était légitime d'associer à un atome à la température T un paquet d'ondes de dimension linéaire égale à la longueur d'onde thermique de de Broglie λ (formule 4.56). Dans les conditions S.T.P. la distance moyenne entre les particules est beaucoup plus grande que la longueur d'onde thermique, les paquets d'ondes des particules ne se recouvrent pratiquement jamais (hormis lors des rares collisions), ce qui permet de tenir compte de

manière grossière des problèmes d'indiscernabilité. Dans cette approximation nous avons trouvé la relation suivante entre le potentiel chimique, la densité numérique $n = N/V$ et la longueur d'onde thermique :

$$\mu = k_B T \ln(n\lambda^3). \quad (7.33)$$

et donc un potentiel chimique très négatif pour ces gaz où $n\lambda^3 \ll 1$.

Dans cette limite le facteur $\exp(-\beta\mu)$ qui apparaît au dénominateur des expressions (7.26) et (7.29) des nombres d'occupation moyens en statistiques quantiques est très grand, et ces deux expressions tendent pour T grand vers la même limite :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \bar{n}_\lambda^{FD}(T, \mu, V) = \lim_{T \rightarrow \infty} \bar{n}_\lambda^{BE}(T, \mu, V) \quad (7.34)$$

$$= n\lambda^3 \exp(-\beta\epsilon_\lambda), \quad (7.35)$$

et redonnent les résultats de Maxwell Boltzmann que nous avons développés au chapitre 4⁴.

Les formules (7.26) et (7.29) et la figure ci-dessous montrent que lorsque l'on refroidit un gaz parfait, la statistique de Bose-Einstein (resp. de Fermi-Dirac) diffère de la statistique de Maxwell-Boltzmann en permettant une plus grande (resp. une moindre) accumulation des particules dans les états d'énergie les plus bas :

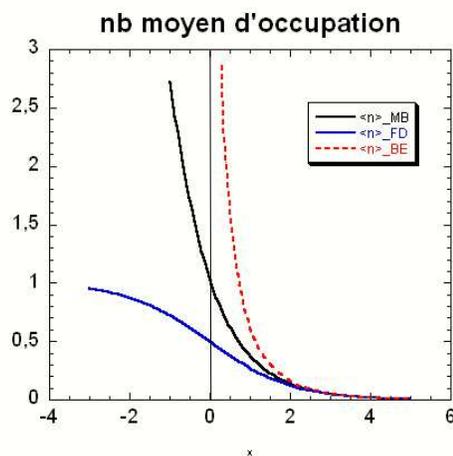


FIG. 7.1 – Variation du nombre moyen d'occupation d'un état d'énergie ϵ en fonction de $\frac{(\epsilon - \mu)}{k_B T}$ dans les statistiques B-E (tireté), F-D (trait-point) et M-B (trait plein).

L'effet d'une augmentation de la densité à température constante, est identique à celui d'un refroidissement à volume constant. Dans les deux cas le produit $n\lambda^3$ augmente et le potentiel chimique augmente. En imaginant les paquets d'ondes associés à chaque atome, on comprend aisément que l'augmentation de

⁴C'est aussi la façon rigoureuse de justifier le facteur $1/N!$ introduit pour rendre compte de l'indiscernabilité dans l'équation (4.34).

$n\lambda^3$ augmente les effets liés à l'indiscernabilité des particules et la différence entre bosons et fermions.

Remarquons enfin que lorsque $n\lambda^3$ devient de l'ordre de 1, l'approximation Maxwell-Boltzmann (7.33) donnant le potentiel chimique en fonction de $n\lambda^3$ devient incorrecte et il faut revenir aux expressions exactes (7.26) et (7.29) et éliminer le potentiel chimique comme explicité à la fin du paragraphe 7.2. Nous allons étudier dans les chapitres suivants, le gaz parfait de bosons et celui de fermions dans cette limite où l'indiscernabilité des particules devient un phénomène statistique essentiel (domaine des statistiques quantiques -par opposition à la statistique de Maxwell-Boltzmann étudiée dans les chapitres précédents).

Chapitre 8

Le gaz parfait de Fermions

Le gaz parfait de fermions à basse température présente un intérêt particulier car ce modèle décrit d'une manière générique très satisfaisante un grand nombre de situations physiques diverses et en particulier les électrons dans les métaux, mais aussi des situations plus exotiques comme les étoiles à neutrons ou l' ${}^3\text{He}$ liquide.

8.1 Le gaz parfait de Fermions à $T=0$

À température nulle, le nombre d'occupation des états quantiques individuels (Eq. 7.26) est décrit par une marche d'escalier :

$$\begin{aligned} \text{pour } \epsilon < \mu : n^{FD} &= 1 \\ \text{pour } \epsilon > \mu : n^{FD} &= 0. \end{aligned}$$

Ceci implique que tous les états quantiques d'énergie les plus bas $\epsilon \leq \mu$ sont occupés par $(2S + 1)$ fermions qui diffèrent uniquement par leur nombre quantique de spin. Dans la suite de ce chapitre et pour plus de simplicité nous ne traiterons que le cas des électrons (ou ce qui est identique des particules massives de spin $1/2$).¹

Reprenons la description de ces états quantiques dans l'espace des vecteurs d'ondes. Comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre 2, paragraphe 2.4 et dans le chapitre 4 paragraphe 4.5, chaque état quantique est déterminé de manière unique par son vecteur d'onde et dans l'espace des vecteurs d'onde, on peut associer à chaque état quantique individuel un volume élémentaire $\frac{(2\pi)^3}{V}$. L'énergie de ces états quantiques croît comme le carré de leur vecteur d'onde. Les états de même énergie sont donc situés sur des sphères, l'énergie croissant comme le carré du rayon de la sphère. Pour accommoder N électrons à $T = 0$, on remplit donc les $N/2$ cases quantiques de plus basse énergie. Ceci détermine une sphère dont nous noterons le rayon k_F (appelé rayon de la sphère de Fermi), dont le volume vaut :

$$\frac{4}{3}\pi k_F^3 = \frac{N(2\pi)^3}{2V} \quad (8.1)$$

¹Les formules pour des fermions de spin S diffèrent des formules suivantes par un facteur lié à la dégénérescence de spin (il suffit dans les formules ci-dessous de remplacer N par $\frac{2N}{2S+1}$).

d'où l'on déduit le vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F = \left[\frac{N}{V} 3\pi^2 \right]^{1/3} \quad (8.2)$$

et le potentiel chimique à température nulle μ_F :

$$\mu_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (8.3)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left[3\pi^2 \frac{N}{V} \right]^{2/3} \quad (8.4)$$

$$\sim 0,24 \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{N}{V} \right]^{2/3} \quad (8.5)$$

Ce potentiel chimique nous permet d'introduire une température caractéristique, la température de Fermi définie par $\mu_F = k_B T_F$.

Cette température de Fermi définit l'échelle de température sur laquelle les effets de la statistique quantique se manifesteront.

Dans les métaux cette échelle est de l'ordre de quelques 10^4 *kelvins*. (Rappel : 1 électron-volt ~ 11600 K). Ces températures sont très grandes par rapport à la température ambiante. De ce fait **dans les métaux**, les électrons sont toujours dans la limite de la statistique de Fermi Dirac et $T \ll T_F$.

A $T = 0$ il est intéressant de calculer les grandeurs thermodynamiques du gaz de Fermions sans interactions.

L'énergie totale peut être calculée comme la somme des énergies de N fermions :

$$\overline{E}(T=0) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk \quad (8.6)$$

$$= N \frac{\int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk}{\int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk} \quad (8.7)$$

$$= N \frac{3}{5} k_B T_F \quad (8.8)$$

A cause du principe de Pauli l'énergie cinétique d'un gaz de fermions est non nulle à température nulle².

La pression peut s'obtenir à partir de la relation fondamentale :

$$P = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial V} = \frac{N}{V} \frac{2}{5} k_B T_F \quad (8.9)$$

La pression d'un gaz de fermions est, comme l'énergie, non nulle à température nulle. Ceci est bien compréhensible si on revient à l'origine physique de la pression (les chocs des molécules sur les parois) :

$$P = \frac{n m \overline{v^2}}{3} = \frac{2 \overline{E}}{3 V} = \frac{2 N}{5 V} k_B T_F \quad (8.10)$$

²On ne peut pas utiliser l'énergie cinétique du gaz de fermions pour définir la température.

Cette pression de Fermi comme l'énergie de Fermi de point zéro sont des quantités qui sont en ordre de grandeur tout à fait importantes. Exemple : la température de Fermi du Cu est de l'ordre de $82000 K$ ($7eV$). Il faut remarquer que la température de fusion du cuivre est de l'ordre de $1000 K$. A toute température où le cuivre est solide, $T/T_F \ll 1$.

Les températures de Fermi de tous les métaux sont de l'ordre de $20\,000K$ à $100\,000K$. Le nombre n d'électrons par cm^3 varie dans la gamme $2-20\,10^{22}cm^{-3}$: il est de $8\,10^{22}cm^{-3}$ dans le cuivre. La pression de Fermi des électrons dans un morceau de cuivre vaut de ce fait $2 \cdot 10^{10}Pa$ ³. Le même type d'effet est à l'oeuvre et explique pourquoi deux atomes de couche électronique complète (comme les gaz rares) ont des interactions répulsives extrêmement fortes à des distances de l'ordre de quelques angströms.

8.2 $T \ll T_F$. Observations qualitatives

A température non nulle quelques électrons sont excités : c'est ce que l'on constate en examinant la variation du nombre d'occupation moyen \bar{n}^{FD} d'un état d'énergie ϵ , obtenu dans la formule (7.26) que nous reproduisons ci-dessous et figure 8.1 :

$$\bar{n}^{FD}(T, \mu, V) = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon - \mu)\} + 1} \quad (8.11)$$

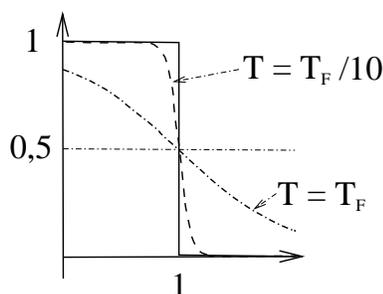


FIG. 8.1 – Nombre moyen d'occupation d'un état dans la statistique de Fermi-Dirac : les énergies (échelle horizontale) sont mesurées en unité du potentiel chimique (quantité positive dans le domaine de densité correspondant). Les températures choisies pour les trois courbes représentées sont respectivement 0 , $T_F/10$ et T_F .

L'observation de la figure 8.1, nous montre qu'à des températures de l'ordre de $T_F/10$, l'occupation des niveaux très loin du niveau de Fermi n'est pas modifiée par la température. Seuls les niveaux d'énergie autour du niveau de Fermi dans la gamme $[\mu_F(1 - \frac{1}{10}) \cdots \mu_F(1 + \frac{1}{10})]$ voient leur occupation notablement évoluer. Ceci conforte une idée qualitative que nous avons déjà énoncée : à la température T , l'énergie d'excitation thermique disponible par particule est de l'ordre de $k_B T$. Une particule occupant un niveau d'énergie profond (loin du niveau de Fermi) ne peut être excitée, car une excitation de $k_B T$ la porterait

³Elle est équilibrée par des forces de cohésion d'origine électromagnétique.

dans une case quantique qui est déjà complètement saturée (avec deux électrons de spins antiparallèles). Seules les particules très proches du niveau de Fermi peuvent être excitées, car l'excitation les promeut dans des cases quantiques vides. Si nous poursuivons le raisonnement un cran plus loin : nous concluons qu'à la température T la proportion d'atomes excitables est de l'ordre de $\frac{T}{T_F}$ et que par suite l'énergie d'excitation thermique de l'assemblée de N fermions à la température T doit être de l'ordre de $N \frac{T}{T_F} k_B T$, ce qui implique que la chaleur spécifique des électrons doit varier linéairement avec la température. Comme nous l'allons voir maintenant ce résultat qualitatif est parfaitement correct.

8.3 Développements des grandeurs thermodynamiques des fermions en fonction de T/T_F

Techniquement, nous devons à température non nulle reprendre l'expression de l'occupation moyenne d'un niveau d'énergie ϵ (formule 8.11) et calculer à l'aide de cette formule, l'énergie moyenne et le nombre de particules moyen à la température T dans un potentiel chimique μ , dans le volume V . Ces équations sont une conséquence directe de (7.7), (7.9), (7.23) et s'écrivent :

$$\bar{N}(T, \mu, V) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} + 1} \quad (8.12)$$

$$\bar{E}(T, \mu, V) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} + 1} \quad (8.13)$$

où nous rappelons que $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

On constate que l'on arrive à des formules qui ressemblent tout à fait à celles que l'on a obtenue dans la statistique "classique" que j'appelle statistique de Maxwell-Boltzmann.

La première différence évidente provient de la **substitution du nombre d'occupation de Fermi-Dirac au nombre d'occupation de Maxwell-Boltzmann** : $\exp\{-\beta\epsilon\}$.

La deuxième différence importante provient du fait que **les expressions (8.12) et (8.13) dépendent de T , μ , V** . Pour avoir les expressions usuelles mesurables il faut ensuite éliminer μ entre les expressions de \bar{E} et de \bar{N} .

Le calcul explicite des intégrales (8.12) et (8.13) pour des électrons en trois dimensions n'est pas possible, mais des développements limités en T/T_F peuvent être faits.

Les calculs sont en général présentés directement en fonction de la variable d'énergie ϵ . Vous en trouverez ci-dessous la trame. Dans le cadre de ce cours nous nous focaliserons surtout sur les résultats de ce calcul (simple mais un peu lourd) :

Densité d'état en énergie.

Les résultats ci-dessus sont réexprimés directement en fonction de la variable d'énergie ϵ , sous la forme :

$$\bar{N}(T, \mu, V) = \int d\epsilon \rho(\epsilon) \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon - \mu)\} + 1} \quad (8.14)$$

$$\bar{E}(T, \mu, V) = \int d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon - \mu)\} + 1} \quad (8.15)$$

On passe des équations (8.12 - 8.13) aux équations (8.14 - 8.15) par le changement de variable de $\mathbf{k} \rightarrow \epsilon$: ce qui conduit à introduire la densité d'état :

$$\rho(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} V}{\pi^2 \hbar^3} m^{3/2} \sqrt{\epsilon} \quad (8.16)$$

Les intégrales qui apparaissent dans les équations (8.14 - 8.15) sont toutes de la même forme et peuvent se calculer lorsque $|\epsilon - \mu| < k_B T$ par le développement :

$$\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon - \mu)\} + 1} = \int_0^\mu d\epsilon f(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 f'(\mu) + \mathcal{O}(T^4) \quad (8.17)$$

On en déduit après élimination de μ entre les développements de (8.14) et (8.15), l'expression de l'énergie interne du gaz de fermions sans interactions à température $T < T_F$:

$$\bar{E}(N, T, V) = \frac{3}{5} N k_B T_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (8.18)$$

expression qui confirme le raisonnement qualitatif du paragraphe précédent.

La chaleur spécifique des électrons est linéaire en T et vaut :

$$C(N, T, V) = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = N k_B \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) + \dots \quad (8.19)$$

L'énergie des électrons dans les métaux est très élevée, mais la chaleur spécifique (c'est à dire la variation de l'énergie avec la température) est très faible. Les fermions sont presque gelés dans leur état fondamental. De plus cette faible chaleur spécifique est en général masquée par la chaleur spécifique des vibrations du réseau (qui varie comme $\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$ où la température caractéristique de Debye T_D est de l'ordre de quelques centaines de kelvins). Il faut descendre typiquement en dessous de $1K$, pour que la chaleur spécifique des électrons due au principe de Pauli domine la contribution des phonons du réseau.

L'entropie peut-être calculée à partir de l'expression de la chaleur spécifique :

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C}{T} = N k_B \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{1}{T_F} \right) \quad (8.20)$$

d'où :

$$S(T, V, N) = N k_B \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (8.21)$$

L'entropie est nulle à température nulle ; ce qui est cohérent avec le fait qu'à $T=0$, l'état fondamental, quoi qu'il soit un état d'énergie élevée, est unique à cause du principe de Pauli. Lorsque la température croit, l'entropie croit linéairement avec la température.

Le potentiel chimique peut également être calculé à partir des développements en T/T_F décrits plus haut (appelés développement de Sommerfeld) on trouve :

$$\mu(T, V, N) = k_B T_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (8.22)$$

Le potentiel chimique décroît quand la température s'élève. Cette variation est monotone. Nous savons que pour des températures très élevées par rapport à T_F le potentiel chimique rejoindra la valeur négative $k_B T \ln(n\lambda^3)$.

8.4 Emission thermo-ionique

Dans un métal les électrons peuvent en première approximation être considérés comme un gaz parfait de fermions (c'est à dire des particules sans interactions). Toutefois, le confinement des électrons dans le métal qui est du aux forces d'attractions entre électrons et noyaux ne peut être oublié, lorsque l'on s'intéresse à l'émission d'électrons par les métaux que ce soit sous l'action de la température (effet thermo-ionique) ou des photons (effet photo-électrique). Une modélisation raisonnable consiste à considérer que dans le métal les électrons sont soumis à une énergie potentielle constante négative ($-W$), énergie potentielle qui s'annule à l'extérieur du métal.

Les particules qui échappent à ce puits de potentiel doivent donc avoir dans le métal une énergie cinétique perpendiculaire à la surface (c'est à dire selon z) supérieure ou égale à W et par suite une quantité de mouvement selon Oz supérieure à $p_z^{min} = \sqrt{2mW}$.⁴ Les électrons qui quittent le métal par une surface S entre les instants t et $t + dt$ étaient dans le volume $Sv_z dt$ (avec $\frac{1}{2}mv_z^2 \geq W$). Par unité de temps et de surface, le nombre total d'électrons sortant du métal vaut donc :

$$R(T, \mu) = \frac{2}{h^3} \int_{p_z^{min}}^{\infty} dp_z \int_{p_y=-\infty}^{\infty} \int_{p_x=-\infty}^{\infty} dp_x dp_y \left[\frac{1}{\exp \left\{ \beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right) \right\} + 1} \right] \frac{p_z}{m}. \quad (8.23)$$

On intègre cette expression en passant aux variables cylindriques p_{\perp}, φ, p_z :

$$R(T, \mu) = \frac{2}{h^3} \int_{p_z^{min}}^{\infty} dp_z \frac{p_z}{m} \int_{p_{\perp}=-\infty}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} p_{\perp} dp_{\perp} d\varphi \left[\frac{1}{\exp \left\{ \beta \left(\frac{p_{\perp}^2 + p_z^2}{2m} - \mu \right) \right\} + 1} \right]. \quad (8.24)$$

$$R(T, \mu) = \frac{4\pi}{h^3} \int_{p_z^{min}}^{\infty} dp_z \frac{p_z}{m} \int_{p_{\perp}=-\infty}^{\infty} p_{\perp} dp_{\perp} \left[\frac{1}{\exp \left\{ \beta \left(\frac{p_{\perp}^2 + p_z^2}{2m} - \mu \right) \right\} + 1} \right]. \quad (8.25)$$

$$R(T, \mu) = \frac{4\pi k_B T}{h^3} \int_{p_z^{min}}^{\infty} dp_z p_z \ln \left[1 + \exp \left\{ -\beta \left(\frac{p_z^2}{2m} - \mu \right) \right\} \right]. \quad (8.26)$$

⁴On néglige ici les particules qui passeraient par effet tunnel.

$$R(T, \mu) = \frac{4\pi m k_B T}{h^3} \int_{\varepsilon_z=W}^{\infty} d\varepsilon_z \ln \left[1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_z)} \right] \quad (8.27)$$

Or $e^{\beta(\mu-\varepsilon_z)} \ll 1$ et par suite utilisant le fait que $\ln(1+z) \simeq z$ pour z petit, il vient :

$$R(T, \mu) = \frac{4\pi m k_B T}{h^3} \int_{\varepsilon_z=W}^{\infty} d\varepsilon_z e^{\beta(\mu-\varepsilon_z)} = \frac{4\pi m k_B^2 T^2}{h^3} e^{\beta(\mu-W)}. \quad (8.28)$$

Il nous reste maintenant à remplacer le potentiel chimique par sa valeur pour obtenir le taux d'émission thermo-ionique.

Si nous utilisons le fait que les électrons sont un gaz de fermions obéissant à la statistique de F-D nous trouvons :

$$R(T) = \frac{4\pi m k_B^2 T^2}{h^3} e^{\beta(k_B T_F - W)}. \quad (8.29)$$

ce qui est la formule en accord avec l'expérience⁵.

La quantité $W - k_B T_F$ est appelée travail d'extraction du métal.

Expérience de Davisson et Germer sur la réflexion des électrons d'énergies incidentes E par un métal permet de mesurer l'indice de refraction du métal :

$$n = \frac{\lambda_{ext}}{\lambda_{int}} = \sqrt{\frac{E+W}{E}} \quad (8.30)$$

Ils ont trouvé pour le tungsten $W = 13,5 \text{ eV}$. Or le travail d'extraction mesuré par émission thermo-ionique est de $4,5 \text{ eV}$ ce qui est un bon accord avec une énergie de Fermi de 9 eV conforme à la densité de porteurs dans le métal.

⁵Si comme Richardson en 1902, nous n'avions pas tenu compte de l'indiscernabilité nous aurions remplacé le potentiel chimique par sa valeur classique $\mu = k_B T \ln(n\lambda^3)$ et nous aurions obtenu un comportement en température légèrement différent et surtout des ordres de grandeurs tout à fait incorrects.

Chapitre 9

Gaz parfait de bosons massifs- Condensation de Bose

Comme nous l'avons vu dans la première discussion sur les écarts par rapport à la statistique de Maxwell-Boltzmann, lorsque l'on refroidit un gaz parfait "classique" à nombre de particules constant, $(n\lambda^3)$ croît, le recouvrement des paquets d'ondes thermiques devient un phénomène non négligeable et il faut tenir compte de la nature bosons ou fermions des particules. Pour les fermions nous avons vu dans le chapitre précédent les conséquences du principe d'exclusion de Pauli. Pour les bosons de masse m , nous allons étudier maintenant les conséquences de l'indiscernabilité des particules qui se traduisent par l'occupation moyenne d'un niveau d'énergie ϵ_λ :

$$\bar{n}_\lambda^{BE}(T, \mu, V) = \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)\} - 1} \quad (9.1)$$

représentée sur la figure ci dessous (9.1).

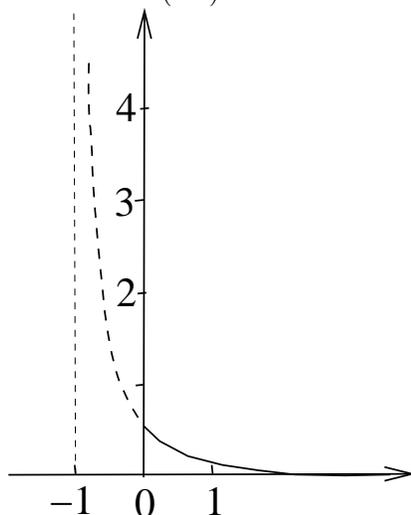


FIG. 9.1 – Nombre moyen d'occupation d'un état dans la statistique de Bose-Einstein. L'échelle des énergies est choisie de telle sorte que le potentiel chimique $\mu = -1$.

9.1 Refroidissement depuis les hautes températures du gaz de bosons. Condensation de Bose-Einstein

L'équation (9.1) implique que le nombre de particules total moyen dans un volume V , à la température T , au potentiel chimique μ , s'écrit :

$$\bar{N}(T, \mu, V) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{\exp\{\beta(\epsilon_k - \mu)\} - 1} \quad (9.2)$$

où nous rappelons que $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Examinons cette équation pour comprendre qualitativement **comment le potentiel chimique évolue lorsque l'on refroidit le gaz à $n = \frac{N}{V}$ constant**. A haute température $\mu_{MB} = k_B T \ln(n\lambda^3)$, est négatif; il croit continuellement quand la température décroît (et que corrélativement λ croît). Lorsque le gaz passe dans le domaine où le traitement de l'indiscernabilité rend la formule (9.2) indispensable, le sens de variation de μ reste le même : l'intégrale (9.2) varie comme $\exp(\beta\mu)$. Lorsque T décroît, μ continue à croître et tend vers ϵ_0 (état fondamental du spectre des énergies de translation) pour contrebalancer la croissance de $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (voir figure 9.2)!

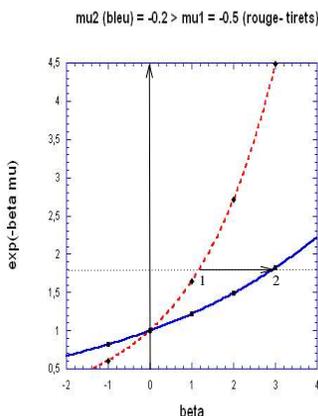


FIG. 9.2 – Evolution du potentiel chimique lorsque l'on refroidit un système à densité constante : μ croissant ($\mu_2 > \mu_1$).

MAIS la convergence de la série qui a conduit à l'expression (9.1), nécessite que $\mu - \epsilon_0 < 0$. La formulation ci-dessus permet donc de descendre jusqu'à une température caractéristique définie par T_{BE} ¹ :

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{\exp\left\{\frac{\epsilon_k}{k_B T_{BE}}\right\} - 1} \quad (9.3)$$

Tous calculs faits, cette condition s'écrit :

$$\frac{N}{V} \lambda_{BE}^3 = 2,612 \quad (9.4)$$

¹dans le calcul de la température critique T_{BE} , on prend $\epsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2mL^2} = 0$, ce qui est totalement justifié pour un système macroscopique. Dans la même approximation, vous lirez que le potentiel chimique du gaz de bosons est borné supérieurement par 0 et atteint 0 à la condensation de Bose-Einstein

où λ_{BE} est la longueur d'onde de De Broglie à la température T_{BE} . En explicitant l'expression de la longueur d'onde de De Broglie en fonction de la température, on trouve :

$$k_B T_{BE} = \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{n}{2,612} \right)^{2/3} \quad (9.5)$$

$$\sim 0,167 \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (9.6)$$

Remarquons que cette température caractéristique est du même ordre de grandeur que la température caractéristique de Fermi pour les fermions (Eq. 8.5). L'origine physique de ces deux phénomènes est la même, c'est le recouvrement des paquets d'ondes des particules quand la température diminue et la manifestation de l'indiscernabilité des particules. Les différences entre les conséquences physiques sont liées aux différences quantiques d'occupation des états entre bosons et fermions.

9.2 Physique du gaz de bosons en dessous de la transition de Bose-Einstein

La formule (9.2) permet de comprendre comment le système se comporte lorsque la température descend jusqu'à T_{BE} . Mais elle ne permet pas de répondre à la question que se passe-t-il si la température du thermostat descend en dessous de T_{BE} ? L'application de la formule (9.2) rend alors compte d'une fraction seulement du nombre de particules total, fraction égale à :

$$N_{excitations} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{1}{\exp\left\{\frac{\epsilon_k}{k_B T}\right\} - 1} = N \left(\frac{T}{T_{BE}} \right)^{3/2}. \quad (9.7)$$

On comprend où sont passées les "particules manquantes", en remarquant que lorsque $(\mu - \epsilon_0) \rightarrow 0$, l'occupation de l'état fondamental ϵ_0 donnée par (9.1) peut diverger. Cette divergence n'est pas prise en compte dans la formule (9.7). En fait les particules manquantes de la formule (9.7) se condensent en nombre macroscopique dans l'état fondamental ϵ_0 du problème : c'est ce que l'on appelle la condensation de Bose-Einstein. La température de la condensation de Bose-Einstein est donnée ci-dessus (9.6) et le nombre de particules dans le condensat vaut :

$$N_{condensat} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{BE}} \right)^{3/2} \right]. \quad (9.8)$$

Ceci est un résultat tout à fait exceptionnel! A la limite thermodynamique, l'occupation de l'état fondamental en dessous de la température de condensation de Bose-Einstein devient macroscopique : c'est à dire proportionnel à N , alors que vous pourrez aisément vérifier que le nombre d'occupation du premier état excité ϵ_1 , comme celui de tous les autres états de translation, reste dans toutes circonstances au plus d'ordre $N^{2/3}$. Cette propriété explique que

le système condensé de Bose ait des propriétés macroscopiques, tout à fait inusuelles en "physique classique" : effet fontaine, effet Josephson etc.. effets qui sont une conséquence directe de la **nature quantique macroscopique de ce condensat**.

Ayant compris la répartition des particules entre l'état fondamental (le condensat Eq. 9.8) et les états excités ($N_{excitations}$ Eq. 9.7), il est facile de calculer la thermodynamique du système.

La contribution extensive à l'énergie totale du système se trouve entièrement et uniquement dans les excitations², elle vaut :

$$E = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \frac{1}{\exp\left\{\frac{\epsilon_k}{k_B T}\right\} - 1}. \quad (9.9)$$

Il est facile en faisant le changement de variable $x = \frac{\epsilon_k}{k_B T}$ de montrer que :

$$E = k_B T \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} \quad (9.10)$$

$$\simeq 2.0 k_B T \frac{V}{\lambda^3} \quad (9.11)$$

$$\simeq 0.770 N k_B T \left(\frac{T}{T_{BE}}\right)^{3/2} \quad (9.12)$$

L'énergie varie en dessous de la température de Bose-Einstein comme $T^{5/2}$. On obtient la pression en revenant à la définition cinétique fondamentale :

$$P = \frac{2E}{3V} \quad (9.13)$$

$$\simeq 0.51 \frac{N}{V} k_B T \left(\frac{T}{T_{BE}}\right)^{3/2}. \quad (9.14)$$

En réalité, ce résultat écrit de cette façon masque un fait important : si on substitue la valeur de la température de condensation de Bose Einstein par sa valeur en fonction de N et V , ou ce qui est équivalent si on utilise l'équation (9.11) on trouve que

$$P \simeq 1.34 \frac{k_B T}{\lambda^3} \quad (9.15)$$

Cette équation nous montre que la pression mesurée ne dépend que de la température et non du volume offert au système : ceci est caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. A la coexistence des deux phases, gaz d'excitations et condensat, le système qui était bivariant au dessus de T_{BE} devient univariant en dessous de T_{BE} . On doit en fait considérer l'équation (9.15) comme l'équation de la courbe de coexistence . Cette courbe de coexistence est par ailleurs définie par $\mu(T, P) = 0$.

²l'état fondamental a une énergie individuelle ϵ_0 qui varie comme $\frac{1}{L^2} \propto \frac{1}{N^{2/3}}$ et par suite son énergie totale est d'ordre $N^{1/3}$

9.3 Allure générale de l'équation d'état d'un gaz parfait en fonction de la température

On peut maintenant interpoler entre les résultats à haute température obtenus dans la statistique de Maxwell Boltzmann et ceux à basse température obtenus dans les deux derniers chapitres pour les fermions et les bosons et donner l'allure du diagramme PV fonction de la température pour un gaz parfait à nombre de particules constants. Ces courbes sont dessinées sur la figure (9.3). On constate que la pression des fermions est toujours supérieure à la pression

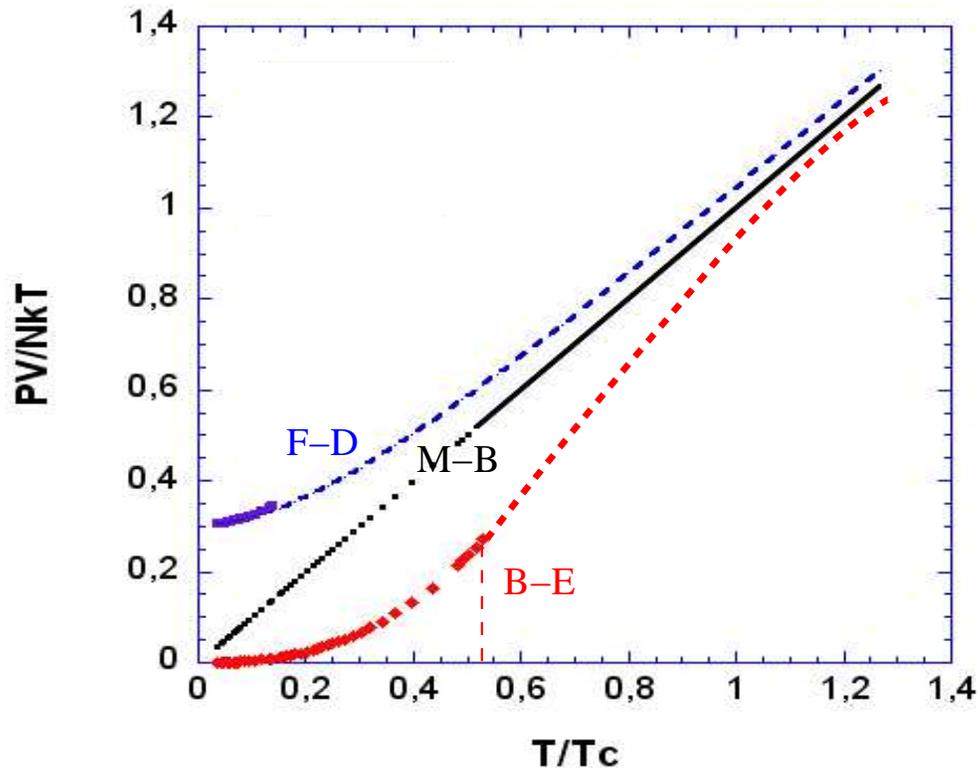


FIG. 9.3 – Equation d'état d'un gaz parfait de bosons (B-E) ou de fermions (F-D) dans tout le domaine des basses températures. La limite commune à haute température est indiquée par le sigle MB (pour Maxwell-Boltzmann). La température T_C est définie comme la température pour laquelle $\frac{N}{V}\lambda^3 = 1$. La température de la condensation de Bose $T_{BE} \simeq .527T_C$.

du gaz de Maxwell Boltzmann et inversement pour les bosons.

Chapitre 10

Thermodynamique du rayonnement

Nous avons noté dans les chapitres précédents que les photons étaient des bosons. La grande différence entre les bosons massifs et les bosons sans masse comme les photons est que le nombre de photons n'est pas une variable conservative. De ce fait, il n'y a pas lieu d'introduire la notion de potentiel chimique des photons. L'application de la statistique grand-canonique aux photons conduit au nombre moyen d'occupation du niveau d'énergie ϵ :

$$\bar{n}(T, V) = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}. \quad (10.1)$$

L'énergie d'un photon de pulsation ω est $\epsilon = \hbar\omega$. Elle peut aussi s'exprimer à l'aide du module de son vecteur d'onde k sous la forme $\epsilon = \hbar ck$ où c est la célérité de la lumière ($c \sim 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$). L'énergie moyenne du rayonnement à la température T dans un volume V (cavité d'un corps noir) peut donc s'écrire sous la forme :

$$\bar{E}(T, V) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar ck}{e^{\beta(\hbar ck)} - 1}. \quad (10.2)$$

Le facteur 2 qui intervient dans cette expression provient de l'existence de deux ondes lumineuses transverses par vecteur d'onde.

La densité d'énergie du rayonnement thermique par unité de volume entre les pulsations ω et $\omega + d\omega$ est également un résultat extrêmement utile :

$$u(\omega)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega. \quad (10.3)$$

C'est la fameuse formule de Planck (1900).

La formule (10.2) ressemble très précisément à la formule (5.31) donnant l'énergie totale des vibrations du réseau. Ceci n'est pas un hasard : les modes de vibration du champ électro-magnétique peuvent être au même titre que les vibrations du réseau considérés comme des oscillateurs. Ils ont la même relation de dispersion $\epsilon = \hbar ck$ ¹. La différence essentielle provient du fait que le nombre

¹pour le champ électromagnétique cette relation est exacte quelque soit le vecteur d'onde, alors que c'est une approximation pour les vibrations du réseau cristallin.

de fréquences de vibration distinctes est borné (par $3N$ pour un solide de N atomes), alors que dans le vide le spectre des fréquences du rayonnement n'est pas borné et l'intégrale (10.2) est une intégrale qui s'étend a priori en première approximation de zéro à l'infini. ²

En faisant le changement de variable $x = \beta(\hbar ck)$ on peut réécrire cette expression sous la forme :

$$\bar{E}(T, V) = \frac{V}{\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \int dx \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (10.4)$$

Cette équation, où l'intégrale est un nombre sans dimension, exprime la loi de Stefan du rayonnement (1879), loi qui précise que l'énergie du rayonnement varie comme T^4 .

Dans la thermodynamique du rayonnement, la quantité mesurable importante est la densité de flux d'énergie en fonction de la longueur d'onde ³. Des expressions ci-dessus on déduit aisément la densité d'énergie comprise entre les longueurs d'onde λ et $\lambda + d\lambda$:

$$u(\lambda)d\lambda \propto \frac{\frac{2hc}{\lambda^5}}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1} d\lambda \quad (10.5)$$

et la densité de flux d'énergie :

$$\rho(\lambda) \propto \frac{\frac{2hc^2}{\lambda^5}}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1} \quad (10.6)$$

Cette quantité est à une constante multiplicative près la luminance de l'objet.

Première loi de Wien : la luminance d'un corps présente un maximum en longueur d'onde qui est solution de l'équation :

$$\left(5 - \frac{hc}{k_B T \lambda_{max}}\right) \exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda_{max}}\right) = 5 \quad (10.7)$$

solution qui s'explique en $T \lambda_{max} = 2,897 K \cdot \mu m$.

Cette loi est très importante elle permet de faire une appréciation spectroscopique rapide de la température (au moins de la température de surface) des objets qui rayonnent.. C'est ainsi que le soleil dont le maximum de luminance est dans le jaune a une température de surface de l'ordre de 5800 kelvins.

Pour mémoire on retrouve également la deuxième loi de Wien : la luminance maximale varie en T^5 .

²Le point de vue en termes d'oscillateurs est essentiellement celui de Planck (1900) ; celui en termes de bosons celui d'Einstein (1925).

³Attention λ dans ce chapitre représente la longueur d'onde du rayonnement $\lambda = \frac{2\pi}{k}$.