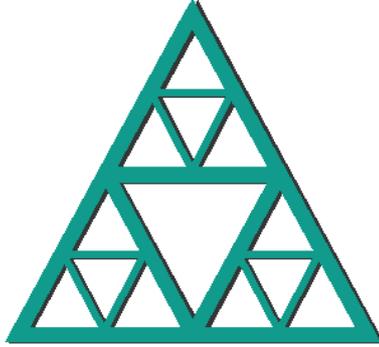


Ecole des Ponts - ParisTech



PHYSIQUE STATISTIQUE

François CHEVOIR

2010

Table des matières

1	Introduction	3
1.1	Structure atomique de la matière	4
1.1.1	Eléments de Mécanique Quantique	4
1.1.2	Niveau de description adopté	7
1.2	Classification des états de la matière	8
1.3	Théorie cinétique des gaz	9
1.3.1	Pression	9
1.3.2	Température	10
1.3.3	Collisions	11
1.4	Système à deux états	11
1.4.1	Exemples	11
1.4.2	Equilibre	13
1.4.3	Distribution binomiale et limite gaussienne	13
1.4.4	Fluctuations	14
1.5	Résumé des idées essentielles	16
1.6	Complément 1 : Elastomères	17
1.7	Complément 2 : Thermoélasticité des solides	18
1.8	Exercices	19
2	Systèmes isolés	25
2.1	Description statistique	25
2.1.1	Micro-états et macro-états	25
2.1.2	Moyenne dans le temps et moyenne d'ensemble	26
2.1.3	Probabilité d'un micro-état	28
2.1.4	Hypothèse d'équiprobabilité	28
2.1.5	Macro-état d'équilibre et fluctuations	29
2.2	Grandeurs statistiques	30
2.2.1	Equilibre thermique	30
2.2.2	Température statistique	31
2.2.3	Entropie statistique	32
2.2.4	Pression statistique	33
2.3	Application au gaz parfait	34
2.3.1	Entropie	34

2.3.2	Equation d'état	37
2.4	Comportement entropique	37
2.5	Résumé des idées essentielles	39
2.6	Complément : Fluctuations	40
2.7	Exercices	42
3	Equilibre thermique	49
3.1	Thermostat	49
3.2	Distribution de Boltzmann-Gibbs	51
3.2.1	Démonstration	52
3.2.2	Application au gaz parfait	52
3.3	Théorème d'équipartition de l'énergie	53
3.4	Fonction de partition	53
3.4.1	Composantes indépendantes	54
3.4.2	Fluctuations de l'énergie	55
3.5	Application au gaz parfait	57
3.6	Résumé des idées essentielles	59
3.7	Exercices	60
4	La Thermodynamique retrouvée	65
4.1	Entropie statistique de Gibbs	65
4.2	Maximisation de l'entropie sous contrainte	66
4.3	Chaleur et travail	67
4.4	Energie libre	69
4.5	Limite thermodynamique	70
4.6	Résumé des idées essentielles	72
4.7	Complément : Théorie de l'information	73
4.8	Exercices	74
5	Autres équilibres	79
5.1	Potentiel chimique	79
5.1.1	Potentiel chimique du gaz parfait	80
5.2	Entropie de mélange	80
5.3	Distributions de Boltzmann-Gibbs généralisées	81
5.3.1	Equilibre thermique et mécanique	82
5.3.2	Equilibre thermique et osmotique	83
5.4	Mélange de gaz parfaits	84
5.5	Résumé des idées essentielles	87
5.6	Exercices	88
6	Photons et phonons	93
6.1	Photons	93
6.1.1	La thermodynamique du rayonnement à la fin du 19ème siècle	93
6.1.2	L'hypothèse des quanta	95

6.2	Phonons	97
6.2.1	Modèle d'Einstein (1907)	97
6.2.2	Modèle de Debye 1911	98
6.2.3	Capacité thermique des gaz polyatomiques	100
6.3	Résumé des idées essentielles	102
6.4	Complément 1 : Rappels d'électromagnétisme	103
6.5	Complément 2 : Densité d'états du rayonnement	105
6.6	Exercices	107
7	Statistiques quantiques	109
7.1	Principe de Pauli	109
7.2	Fermions	111
7.2.1	Le principe d'exclusion de Pauli	111
7.2.2	Inégalité de Heisenberg-Pauli	111
7.2.3	Niveau de Fermi	112
7.3	Bosons	113
7.3.1	Condensation de Bose-Einstein	114
7.4	Thermodynamique d'un gaz de quantons	115
7.4.1	Statistique de Fermi-Dirac	116
7.4.2	Statistique de Bose-Einstein	117
7.4.3	Limite classique : statistique de Maxwell-Boltzmann	117
7.4.4	Gaz parfait de bosons en nombre non conservé	117
7.5	Résumé des idées essentielles	119
7.6	Complément 1 : Densité d'états	120
7.7	Complément 2 : Gaz parfait de fermions	121
7.7.1	Limite de haute température	122
7.7.2	Limite de basse température (gaz <i>dégénéré</i>)	122
7.8	Complément 3 : Gaz parfait de bosons	122
7.9	Exercices	126
8	Stabilité des états de la matière	131
8.1	Stabilité de l'équilibre	131
8.1.1	Stabilité thermique	132
8.1.2	Stabilité mécanique	133
8.2	Transition liquide-gaz	134
8.2.1	Isothermes de van der Waals	134
8.2.2	Point critique	135
8.2.3	Stabilité thermodynamique	136
8.3	Résumé des idées essentielles	140
8.4	Exercices	141

9	Transitions de phase	147
9.1	Rôle des interactions	149
9.1.1	Composantes indépendantes	149
9.1.2	Interactions	149
9.1.3	Fluides	150
9.1.4	Magnétisme	150
9.2	Exemples de systèmes en interaction	150
9.2.1	Fluides	150
9.2.2	Magnétisme	152
9.3	Méthodes de champ moyen	154
9.3.1	Fluides	155
9.3.2	Modèle d'Ising en champ moyen	156
9.3.3	Modèle de Bragg et Williams	158
9.4	Résumé des idées essentielles	165
9.5	Complément 1 : Théorie de Landau	167
9.6	Complément 2 : Fluctuations au point critique	168
9.7	Complément 3 : Transition de percolation	170
9.8	Exercices	177
10	Phénomènes de transport - I	187
10.1	Thermodynamique hors équilibre	188
10.1.1	Equations de conservation	189
10.1.2	Coefficients de transport	190
10.1.3	Mobilité et relation d'Einstein	191
10.2	Relaxation vers l'équilibre	193
10.2.1	Collisions	193
10.2.2	Equation maîtresse	193
10.3	Diffusion et mouvement brownien	194
10.3.1	Interprétation microscopique de la diffusion	195
10.3.2	Généralisation	195
10.3.3	Diffusion versus convection	197
10.3.4	Mouvement brownien	197
10.4	Résumé des idées essentielles	199
10.5	Complément : Phénomènes couplés	200
10.6	Exercices	203
11	Phénomènes de transport - II	207
11.1	Modèles élémentaires	207
11.2	Equation de Boltzmann	209
11.2.1	Fonction de distribution à une particule	209
11.2.2	Equation d'évolution	210
11.2.3	Intégrale de collision	210
11.2.4	Equations de conservation	211
11.2.5	Approximations	212

11.2.6 Collision sur des centres diffuseurs	214
11.3 Résumé des idées essentielles	215
11.4 Complément : Théorie cinétique des gaz denses	217
11.5 Exercices	220
12 Surfaces	227
12.1 Energie superficielle	227
12.1.1 Définition	227
12.1.2 Exemple	228
12.2 Capillarité	229
12.2.1 Tension superficielle	229
12.2.2 Loi de Young-Laplace	230
12.2.3 Exemples	230
12.3 Mouillage	232
12.3.1 Ménisques	233
12.4 Résumé des idées essentielles	237
12.5 Complément 1 : Adhésion	238
12.6 Complément 2 : Nucléation	239
12.7 Exercices	242
A Unités et constantes physiques	245
B Notations	249
C Mathématiques	253
D Bibliographie	257

Avant-propos

Les systèmes constitués d'un grand nombre de composantes (solides, liquides ou gaz) adoptent un comportement macroscopique pouvant être caractérisé par un nombre limité de variables (pression, température...), dont l'étude fait l'objet de la *Thermodynamique* et de la *Mécanique des Milieux Continus*, sciences de prédilection pour les ingénieurs de l'Ecole des Ponts - ParisTech.

La compréhension de l'origine microscopique de ces comportements macroscopiques, allant jusqu'à des prédictions quantitatives précises, nécessite une approche statistique (dont un avant goût a pu être donné en classe préparatoire). La *Mécanique Statistique* s'est d'abord constituée à partir de la seconde moitié du XIX^e siècle avec les travaux de Maxwell et Boltzmann sur la théorie cinétique des gaz et l'origine microscopique de la notion d'entropie introduite par le second principe de la Thermodynamique. Cette quête a débouché à l'aube du XX^e siècle sur la confirmation définitive de la structure particulière de la matière à l'échelle microscopique et sur la découverte du caractère statistique des lois qui régissent son comportement à l'échelle macroscopique. La *Physique Statistique* a alors reçu un nouvel élan avec l'avènement de la *Physique Quantique*, et a continué à se développer avec succès jusqu'à aujourd'hui, par exemple dans le domaine des transitions de phase, de la matière molle ou des nanomatériaux.

Ce cours propose une introduction à la Physique Statistique. Les premiers chapitres (1 à 5) ont pour objet de présenter les outils de base (dénombrement des micro-états, entropie, fonction de partition...) sur des systèmes simples, assemblées de composantes sans interaction. On aborde successivement des systèmes discrets puis continus, isolés puis en interaction avec leur environnement. Ceci permet de fonder les premier et second principes de la Thermodynamique. Les illustrations sont choisies dans le domaine du comportement des états de la matière, en montrant comment l'on retrouve les comportements thermodynamiques (équation d'état du gaz parfait, élasticité des polymères, défauts dans les solides cristallins, pression osmotique...). On aborde alors la physique statistique du monde quantique : fermions et bosons... (chapitres 6 et 7). On s'intéresse ensuite (chapitres 8 et 9) au rôle des interactions entre composantes, conduisant à la discussion des transitions de phase (liquide-gaz, miscibilité des solutions, magnétisme). La partie suivante (chapitres 10 et 11) est consacrée aux systèmes hors équilibre dans lesquels existent des inhomogénéités conduisant à des phénomènes de transport et l'on montre comment calculer les coefficients associés (conductivité, viscosité, diffusion). Le chapitre 12 constitue une ouverture à la physique des surfaces, un sujet hors

du champ traditionnel de la physique statistique, mais important en science des matériaux.

Ce cours se veut autocohérent, tout en constituant une introduction utile au cours de physique de deuxième année proposé par le département Génie Mécanique et Matériaux (*Nanomatériaux*) et pour les étudiants se destinant au Master *Sciences des Matériaux pour la Construction Durable* (Chaire Lafarge).

Le polycopié, dont la lecture est fortement recommandée, suit le déroulement du cours. On trouvera à la fin de chaque chapitre des énoncés d'exercices dont certains seront traités en classe. Certains compléments, au-delà du programme, ne seront pas traités en séance. On a regroupé dans les annexes divers éléments utiles (Formulaire mathématique, Bibliographie...).

Ce cours bénéficie de l'expérience acquise dans l'enseignement de la physique à l'Ecole des Ponts : les cours de *Physique Quantique et Statistique* (2001-2005) et de *Physique des Etats de la Matière* (2006-2007), et à l'Université de Marne la Vallée : les cours de *Physique Statistique* et de *Physique des Solides* en maîtrise de sciences des matériaux (1993-1998), ainsi que de différents enseignements dédiés aux écoulements granulaires. Je voudrais remercier les collègues avec lesquels j'ai eu le plaisir de collaborer dans ces enseignements, à différentes époques et à différents niveaux : Olivier Coussy, Teddy Fen-Chong, Flavien Lahmar, Anaël Lemaître, Pierre Mills, Guillaume Ovarlez, Pierre-Emmanuel Peyneau, Stéphane Rodts, Jean-Noël Roux et Florence Rouyer. Leurs conseils et relectures auront permis d'améliorer ce cours. Le polycopié se nourrit de différentes sources, en particulier le cours du regretté André Heslot, le cours de l'Ecole polytechnique et le livre de Bernard Diu et al. D'autres références se trouvent en Bibliographie.

Chapitre 1

Introduction

Introduction

Du point de vue microscopique, les différents états de la matière sont toujours des assemblées de particules (atomes ou molécules) en interaction. Partant d'une description purement mécanique de tels systèmes, on peut espérer déduire les propriétés macroscopiques de la matière, et donner une interprétation microscopique des notions macroscopiques de température, de chaleur ou d'entropie...¹.

Ce programme a été abordé dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, où celui-ci est vu comme une assemblée de particules en mouvement interagissant par des collisions². Cependant, face au très grand nombre de degrés de liberté des systèmes macroscopiques, seule l'utilisation de méthodes statistiques permet de traiter le problème. Cette révolution conceptuelle va s'opérer entre 1855 et 1880. Elle est inaugurée par Maxwell qui, à travers la notion de distribution de vitesse, introduit le premier les probabilités en physique³. Bientôt Boltzmann⁴ propose une idée fondamentale en faisant le lien entre l'entropie et le désordre moléculaire. Ceci lui permet de fonder la *Mécanique Statistique des gaz*, véritable mariage de la mécanique et des probabilités.

Dans ce chapitre, nous commencerons par donner quelques indications élémentaires sur la structure atomique de la matière (Sec. 1.1). Nous expliquerons ensuite qualitativement comment on peut comprendre les états de la matière à partir d'une compétition entre l'agitation thermique et l'énergie de liaison (Sec. 1.2). Puis nous rappellerons les idées de la théorie cinétique des gaz (Sec. 1.3). Nous présenterons enfin un premier modèle élémentaire, le système à deux états, qui permet d'introduire quelques idées de la Physique Statistique : dénombrement des micro-états, loi des grands nombres, fluctuations (Sec. 1.4).

1. Pour une présentation de la Thermodynamique des Matériaux, on pourra consulter *Physique des Etats de la matière* par O. Coussy et F. Chevoir, cours de l'Ecole des Ponts - ParisTech 2007.

2. Les conséquences physiques de cette idée ont été étudiées dès Bernoulli (1738 : *Hydrodynamica*), et reprises par plusieurs physiciens dans les années 1830-1860 (Herapath, Waterston, Joule, Clausius).

3. James Maxwell (1831-1879) dans son article de 1859 *Illustration of the dynamical theory of gases*.

4. Ludwig Boltzmann (1844-1906), dans une série d'articles entre 1868 et 1877.

1.1 Structure atomique de la matière

L'hypothèse atomique, formulée dès l'antiquité grecque (Démocrite, Lucrèce...), a progressé au cours du 19^{ème} siècle (Dalton, Avogadro, Gay-Lussac, Mendéléiev...), tout en restant controversée, jusqu'à finalement s'imposer avec les expériences décisives de Perrin en 1906⁵.

Le développement de la *Mécanique Quantique* dans les années 1915-1930 va permettre de comprendre le fonctionnement de l'atome et des molécules. Cependant, dans le cadre de ce cours, nous ne descendrons pas à une échelle inférieure à celle de l'atome, de sorte que nous n'aurons pas vraiment besoin de la Physique Quantique. Quelques indications élémentaires sont cependant résumées dans la section suivante⁶.

1.1.1 Eléments de Mécanique Quantique

D'un point de vue fondamental, la description des systèmes physiques relève de la Mécanique Quantique. Plus précisément, les effets quantiques se font sentir lorsque l'action caractéristique du problème⁷ devient de l'ordre de la constante de Planck h ($\simeq 6,6310^{-34} Js$, on utilise souvent $\hbar = h/(2\pi)$). L'introduction de cette constante fondamentale (en plus de la masse m , de la charge e d'un électron et de la permittivité du vide ϵ_0) permet de fixer la taille ($a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \simeq 0,53 \text{ \AA}$ - l'angström $\text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) et l'énergie d'ionisation caractéristiques ($E_0 = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \simeq 13,6 \text{ eV}$ - l'électron-Volt $eV = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) de l'atome (voir exercice 1-2). La Mécanique Quantique règne en maître à l'échelle de l'atome (et des forces interatomiques ou intermoléculaires) et aux échelles inférieures (noyaux, particules élémentaires). Les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et thermiques (à basse température) des solides, le rayonnement, la matière condensée astrophysique, sont d'autres systèmes physiques, éventuellement macroscopiques, qui requièrent une description quantique.

Dans le monde quantique, les notions classiques d'onde et de particule se mélangent pour donner lieu aux propriétés duales des *quants* (électrons, nucléons, photons, phonons...). Les notions particulières de quantité de mouvement p et d'énergie E sont ainsi reliées aux notions ondulatoires de longueur d'onde λ et de fréquence ν à travers les *relations de de Broglie et de Planck* :

$$\begin{cases} p = h/\lambda, \\ E = h\nu. \end{cases} \quad (1.1)$$

L'état d'un quanton est décrit par une *fonction d'onde* $\psi(\vec{r}, t)$ dont le carré du module représente la densité de *probabilité de présence* (en conséquence, $\int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = 1$).

5. Les expériences de Jean Perrin (mouvement brownien, sédimentation dans une suspension de colloïdes...) sont décrites dans son livre *Les atomes*, dont nous recommandons la lecture.

6. Pour plus de détail, nous renvoyons au cours de deuxième année du département IMI *Physique Quantique et Statistique*.

7. L'action est une grandeur qui a la dimension d'une énergie multipliée par un temps.

L'équation du mouvement classique de Newton pour une particule de masse m est remplacée par l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (1.2)$$

où H est l'opérateur différentiel *hamiltonien* :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}). \quad (1.3)$$

Le premier terme (où Δ est l'opérateur Laplacien) décrit la dynamique d'un quanton libre (énergie cinétique) et le second l'effet du potentiel d'interaction. Les états *stationnaires* sont les états propres de cet opérateur ($H\psi = E\psi$). La quantification des états est une conséquence de la normalisation des fonctions d'onde combinée aux conditions aux limites. C'est ainsi que l'on pourra parler d'états discrets (et non continus) dans la suite.

Ainsi, pour un quanton confiné dans une boîte à une dimension de taille L (voir Fig. 1.1), l'annulation de la fonction d'onde sur les parois de la boîte impose la quantification de la longueur d'onde $\lambda_n = 2L/n$ (avec n entier) ou encore de la quantité de mouvement $p_n = nh/(2L)$ et donc de l'énergie⁸ $E_n = n^2\hbar^2/(8mL^2)$. Dans une boîte cubique de volume $V = L_x L_y L_z$, les états quantiques (n_x, n_y, n_z) ont une énergie $E_{n_x, n_y, n_z} = (\hbar^2/8m)[(n_x/L_x)^2 + (n_y/L_y)^2 + (n_z/L_z)^2]$. Il s'agit d'états discrets, mais cependant extrêmement proches pour E assez grand. Calculons alors le nombre d'états $N(E)$ du quanton d'énergie inférieure à E . Dans l'espace discret des quantités de mouvement, chaque état occupe un élément de volume $(h/2L_x)(h/2L_y)(h/2L_z) = h^3/8V$. Ainsi, $N(E)$ est le huitième du volume de la sphère de rayon $\sqrt{2mE}$, divisé par le volume d'un état, soit $(1/8)(4\pi/3)(2mE)^{3/2}8V/h^3 = V(4\pi/3)(2mE)^{3/2}/h^3$. La *densité d'états*⁹ vaut donc $D(E) = dN/dE = Vm^{3/2}E^{1/2}/(\sqrt{2}\pi^2\hbar^3)$.

La dualité onde-particule a pour conséquence la *relation d'incertitude de Heisenberg* : on ne peut connaître simultanément la position et l'impulsion d'un quanton, car le produit des incertitudes en position et en impulsion est supérieur ou égal à \hbar : $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ (voir Fig. 1.2). Ceci conduit à discrétiser l'*espace des phases*¹⁰ pour un quanton à une dimension en cellules de taille $\Delta x \Delta p = h$ ¹¹. Pour N quantons dans un espace à trois dimensions, l'élément de volume de l'espace des phases doit être divisé par un facteur h^{3N} . C'est ainsi que la physique quantique justifie le dénombrement discret des états. On pourra vérifier que le nombre d'états $N(E)$ se calcule aussi par :

$$N(E) = \int_{\vec{r} \in V, |\vec{p}| < \sqrt{2mE}} \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3}. \quad (1.4)$$

8. On remarquera que pour un atome confiné dans une boîte de taille $L = 10 \text{ cm}$, l'espacement entre niveaux est de l'ordre de 10^{-17} eV : on peut parler de continuum. Par contre, pour un électron confiné dans une boîte de taille $L = 100 \text{ \AA}$, l'espacement entre niveaux est de l'ordre du meV : la quantification devient sensible.

9. C'est à dire le nombre d'états par unité d'énergie.

10. Défini au chapitre 2.

11. Sur la subtilité entre h et \hbar , voir *Physique Statistique* de B. Diu et al. p. 239.

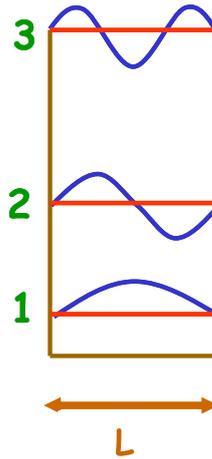


FIGURE 1.1 – Quantification dans un puits de potentiel : niveaux d'énergie et fonction d'onde des trois premiers niveaux.

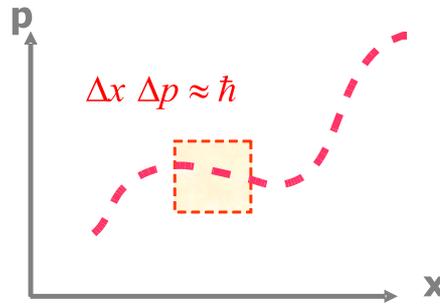


FIGURE 1.2 – Relation d'incertitude de Heisenberg.

Une autre conséquence de la physique quantique est liée à l'*indiscernabilité* fondamentale des particules dans le monde microscopique. Ceci introduit un facteur $1/N!$ dans le dénombrement des micro-états. Au total, la densité d'états dans l'espace des phases est

$$\frac{d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N}{N! h^{3N}}. \quad (1.5)$$

La relation de de Broglie associe une longueur d'onde $\lambda = h/p$ à un quanton d'impulsion p . Dans un gaz parfait (voir Sec. 1.4), $\sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{3mkT}$, de sorte que l'on définit une longueur d'onde dite *thermique* des particules :

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (1.6)$$

On pourra utiliser la Mécanique Classique pour décrire le gaz parfait si cette longueur d'onde

est nettement plus petite que la distance moyenne entre particules $d = (V/N)^{1/3}$. Ainsi, la description classique conviendra pour les systèmes dilués ou à haute température : c'est le cas des gaz parfaits dans les conditions usuelles où $\lambda \simeq 0.01\text{\AA} \ll d \simeq 30\text{\AA}$ (voir Sec. 1.2)¹².

1.1.2 Niveau de description adopté

Nous ne considérerons pas les degrés de liberté interne des atomes. Ils seront vus comme des *sphères dures*, que nous appellerons particules, interagissant par des interactions répulsives à très courte portée (répulsion des nuages électroniques) et attractives à courte portée (forces intermoléculaires de van der Waals), responsables de la cohésion (voir Fig. 1.3). Dans la suite, nous aurons essentiellement besoin de connaître trois ordres de grandeur pour l'atome : sa masse, proportionnelle au nombre de nucléons, est de quelques 10^{-27} kg, sa taille est de quelques angströms, enfin l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes est de l'ordre d'une fraction d'électron-Volt.

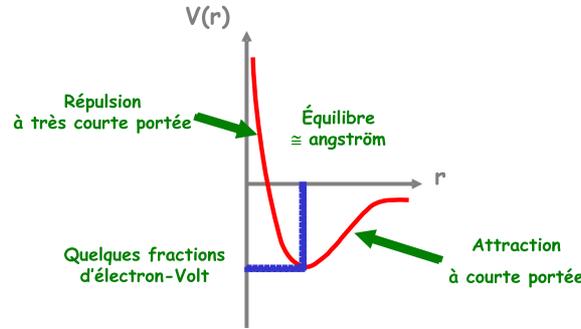


FIGURE 1.3 – Interaction entre atomes.

Nous considérons dans la suite un système de N particules de masse m contenues dans une boîte¹³ de volume V . Chaque particule i est décrite par sa position \vec{r}_i et sa vitesse \vec{v}_i (ou sa quantité de mouvement $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$). Elle possède une énergie cinétique $E_{ci} = \vec{p}_i^2/2m$ et une énergie potentielle E_{pi} , qui, en toute généralité, est la somme de deux contributions. Une contribution externe $V_i(\vec{r}_i)$ (confinement dans la boîte, champ externe électromagnétique ou gravitationnel) est indépendante des autres particules et ne dépend que de la position de la particule i . L'autre contribution interne $\sum_{i \neq j} V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ correspond aux interactions avec les autres particules j (d'origine électromagnétique). L'énergie totale du système est ainsi une fonction des positions et impulsions des N particules :

$$E = E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_i(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i \neq j} V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j). \quad (1.7)$$

12. Ce n'est pas le cas pour l'hélium à basse température.

13. La boîte est au repos : on ne considère pas ici les mouvements macroscopiques du système.

La somme des énergies cinétiques et des énergies d'interaction interne est l'énergie interne du système. A l'énergie cinétique de translation s'ajoute une énergie cinétique de vibration (molécules polyatomiques) et de rotation (particules non ponctuelles). A l'énergie potentielle d'interaction à distance entre particules, s'ajoute l'énergie de liaison des électrons autour du noyau atomique, et si l'on considère des réactions nucléaires, l'énergie de liaison des particules du noyau et l'énergie de masse des particules.

1.2 Classification des états de la matière

En comparant les valeurs typiques des énergies cinétique E_c ($(\sum_i E_{ci})/N$) et potentielle E_p ($(\sum_i E_{pi})/N$) de ces particules, on peut donner une première distinction sommaire des états de la matière, correspondant à une compétition entre l'agitation thermique kT et l'énergie de liaison V_0 (voir Fig. 1.4). Lorsque $E_p \gtrsim E_c$, il s'agit de matière condensée. Les solides ($E_p \gg E_c$) sont des empilements compacts de particules, dans une configuration définie (les distances inter-atomiques sont de l'ordre de l'angström, et les temps caractéristiques associés aux vibrations des atomes sont de l'ordre de 10^{-14} s - voir complément 1.7 et les exercices 1-3, 4 et 5)). Dans les liquides ($E_p \approx E_c$), la densité reste élevée, mais les particules sont capables de bouger les unes par rapport aux autres. Lorsque $E_c \gg E_p$, il s'agit de l'état gazeux, dilué (à température et pression ordinaire, les distances inter-atomiques sont de l'ordre de 100 \AA , et le temps caractéristique entre collision de l'ordre de 10^{-10} s).

La classification précédente peut être raffinée en considérant l'organisation spatiale des particules (solide cristallin ou amorphe, cristaux liquides), les liaisons entre atomes (polymères - voir complément 1.6) ou encore le mélange de différents atomes (alliages, solutions). Il existe par ailleurs des états intermédiaires entre liquide et solide (fluides complexes, verres, pâtes...).

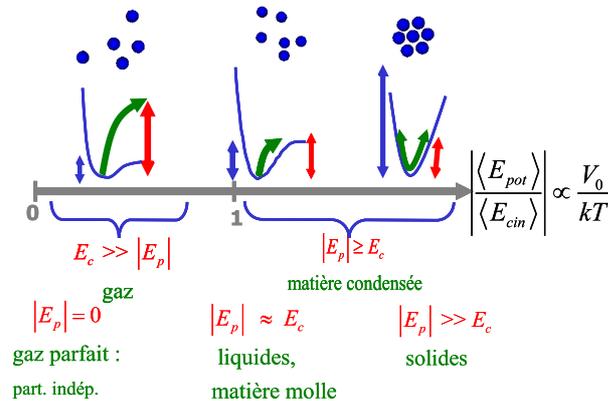


FIGURE 1.4 – Classification des états de la matière.

1.3 Théorie cinétique des gaz

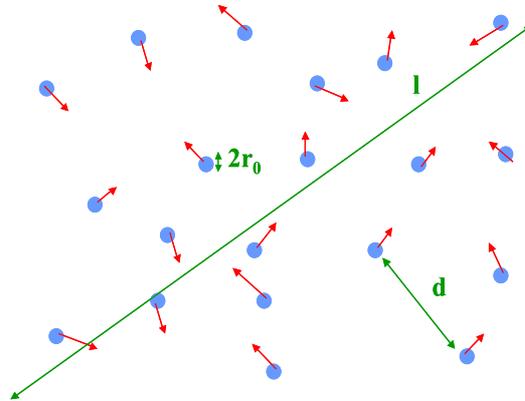


FIGURE 1.5 – Echelles de longueur dans un gaz.

Le gaz parfait correspond à la situation extrême où $E_p = 0$: les particules n'interagissent entre elles et avec les parois du récipient que par des collisions, et l'énergie est restreinte à la somme des énergies cinétiques des particules. Les collisions ne sont pas décrites explicitement mais sont responsables de la marche vers l'équilibre thermique (*thermalisation* - voir chapitre 10) et de la pression.

On considère une assemblée de n moles soit $N = nN_A$ particules (où N_A est le nombre d'Avogadro), occupant un volume V , à la température T et sous une pression P ¹⁴. La distance moyenne entre particules est directement liée au nombre de molécules par unité de volume, aussi appelée densité numérique, $\rho = N/V$, par $d = \rho^{-1/3}$ (voir Fig. 1.5). Dans les conditions usuelles, $\rho \simeq 2,5 \cdot 10^{25} m^{-3}$ et $d \simeq 30 \text{ \AA}$. Physiquement, un tel modèle a un sens si les particules sont de taille petite devant leur distance mutuelle d , c'est à dire dans la limite d'un gaz dilué.

Nous décrivons maintenant l'interprétation microscopique de la pression et de la température, à travers le lien avec l'énergie cinétique (pour plus de détail, on renvoie à l'exercice 1-1 sur la théorie cinétique).

1.3.1 Pression

La pression sur la paroi représente l'effet moyen des collisions, considérées comme élastiques. La pression est une force par unité de surface, et la force un transfert d'impulsion par unité

14. Dans les conditions usuelles, $P = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$ et $T = 300 \text{ K}$.

de temps. Clausius¹⁵ fait l'hypothèse qu'à l'équilibre les particules sont distribuées de façon homogène spatialement, et qu'elles ont toutes la même vitesse v isotrope (et donc l'énergie cinétique $E_c = mv^2/2$). En calculant le nombre de particules incidentes sur l'élément de surface par unité de temps et le transfert d'impulsion associé, et intégrant sur toutes les directions, on montre que $PV = 2E/3$.

1.3.2 Température

En utilisant la relation $PV = 2E/3$ et l'équation d'état du gaz parfait¹⁶ $PV = nRT$, on établit un lien entre l'énergie *thermique* nRT et l'énergie cinétique totale E . Il en résulte que l'énergie cinétique moyenne par particule vaut $E_c = E/N = 3nRT/2N = 3kT/2$ (en définissant $k = R/N_A$). C'est ainsi que l'énergie cinétique moyenne des particules dans un gaz parfait fournit une échelle naturelle de température. La vitesse quadratique moyenne $\langle v^2 \rangle$ est égale à $3kT/m$, ce qui conduit à définir la vitesse *thermique* $v_{th} = \sqrt{2kT/m}$. A température ambiante, $v_{th} \simeq 300m/s$. C'est ainsi que l'on parle d'*agitation thermique*.

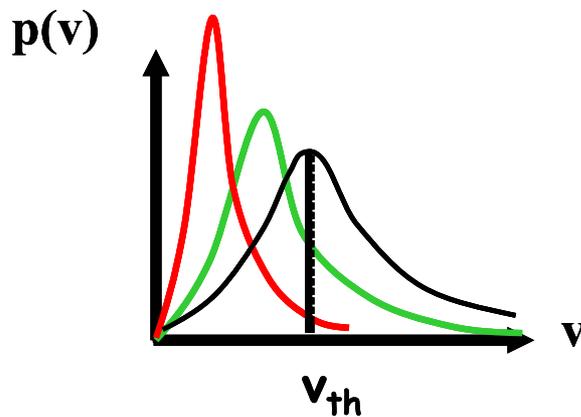


FIGURE 1.6 – Distribution de la norme des vitesses pour trois températures.

Les connaissances de Maxwell¹⁷ en probabilités lui permettent d'introduire l'idée d'une distribution des vitesses : $p(\vec{v})d\vec{v}$ décrit la proportion de particules dont la vitesse vaut \vec{v} à $d\vec{v}$ près. A partir d'hypothèses de symétrie (isotropie de p et indépendance statistique des composantes de la vitesse ($p(\vec{v}) = p(\vec{v}_x)p(\vec{v}_y)p(\vec{v}_z)$)), il prédit en 1859 que p est gaussienne (voir l'Annexe *Mathématiques* - le préfacteur vient de la condition de normalisation $\int p(\vec{v})d\vec{v} = 1$) :

$$p(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \exp(-\beta m v^2/2). \quad (1.8)$$

15. Rudolf Clausius (1822-1888), dans son article de 1857 *The nature of the motion which we call heat*.

16. Boyle (1627-1691), Mariotte (1620-1684).

17. Maxwell commence à s'intéresser à la théorie cinétique vers 1855 à propos de la stabilité des anneaux planétaires, sujet de recherche toujours d'actualité.

La distribution du module de la vitesse $p(v)$ s'en déduit (avec $\int p(v)dv = 1$) (voir Fig. 1.6) :

$$p(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} \exp(-\beta m v^2 / 2). \quad (1.9)$$

Il en résulte que l'énergie cinétique moyenne d'une particule vaut $E_c = 3/(2\beta)$, et le nouveau calcul de la pression donne $PV = 2NE_c/3 = N/\beta$. Ce calcul permet alors d'identifier β comme étant égal à $1/kT$.

1.3.3 Collisions

La *thermalisation* du système s'effectue grâce aux collisions¹⁸. Elles sont aussi au coeur des mécanismes de transfert qui seront étudiés aux chapitres 10 et 11. Du fait de leur rayon r_0 , la collision de deux particules est inévitable dans la *section efficace* de collision $\sigma = 4\pi r_0^2$. On appelle alors *libre parcours moyen*¹⁹ la distance moyenne ℓ parcourue entre deux collisions : $\ell \simeq 1/(\rho\sigma)$ (voir Fig. 1.5) - le calcul précis donne $\ell = 1/(\sqrt{2}\rho\sigma)$. Ceci fixe alors le temps moyen entre deux collisions $\tau = \ell/v_{th}$. Dans les conditions usuelles, $\ell \simeq 700 \text{ \AA}$ et $\tau \simeq 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$. Ces ordres de grandeur montrent que les collisions sont très fréquentes à l'échelle du temps d'une mesure, de sorte que l'équilibre est très vite atteint. A l'échelle moléculaire, les distances parcourues entre collisions sont très grandes, ainsi l'hypothèse de faible interaction entre molécules est réaliste.

1.4 Système à deux états

Le système à deux états constitue sans doute le système le plus simple avec lequel on peut aborder un certain nombre d'idées centrales de la physique statistique. La situation la plus simple est celle où les deux états sont équiprobables.

1.4.1 Exemples

Nous remarquons tout d'abord que ce système correspond à différentes situations physiques. On peut ainsi considérer un compartiment contenant un gaz parfait séparé fictivement en deux sous-compartiments égaux communicants (voir Fig. 1.7). Les probabilités d'être à droite ou à gauche sont égales. Les N particules se répartissent en n à gauche et $N - n$ à droite.

Un deuxième exemple est un modèle à une dimension (1D) de macromolécule (voir Fig. 1.8 et complément 1.6), ou encore, de façon très voisine, une marche aléatoire 1D (on y reviendra au chapitre 10). On a en tout N segments (aussi appelés pas) qui se répartissent en n à gauche et $N - n$ à droite.

18. Boltzmann démontre que $p(v)$ intuitée par Maxwell est la bonne distribution des vitesses en présence de collisions dans son article de 1872 *Nouvelles études sur l'équilibre de la chaleur parmi des molécules gazeuses*.

19. Cette notion est introduite par Clausius en 1858 pour expliquer la diffusion très lente des gaz en regard de leur vitesse thermique.

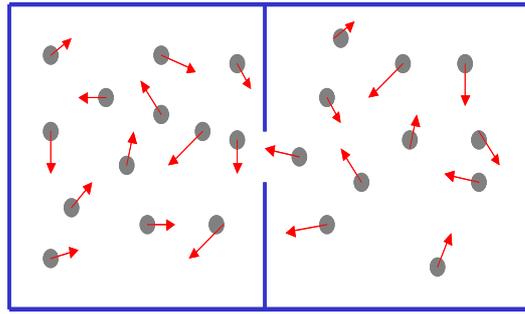


FIGURE 1.7 – Deux compartiments égaux.

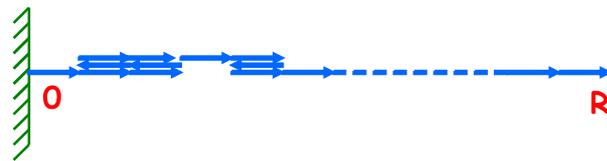


FIGURE 1.8 – Macromolécule ou marche aléatoire 1D.

Un dernier exemple nous vient des systèmes magnétiques, assemblées de particules possédant un moment magnétique dont la Mécanique Quantique nous enseigne qu'il est quantifié. On parlera ainsi d'assemblées de *spins* qui peuvent avoir deux états, que l'on peut désigner par $+$ et $-$ ou visuellement par une flèche vers le haut ou vers le bas (voir Fig. 1.9). En l'absence de champ magnétique externe et d'interactions entre les spins, les deux états sont équiprobables. Si les N spins se répartissent en n vers le bas et $N - n$ vers le haut, l'*aimantation* totale (comptée vers le haut) vaudra $N - 2n$.

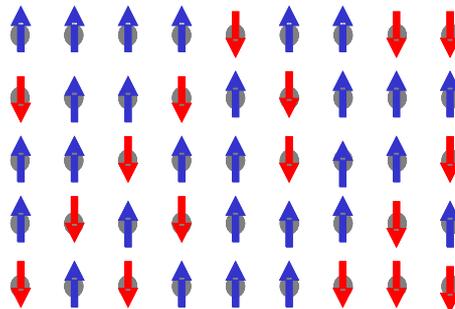


FIGURE 1.9 – Assemblée de spins.

1.4.2 Equilibre

Le système à deux états fluctue au cours du temps sous l'effet de l'agitation thermique : des particules de gaz passent d'un compartiment à l'autre, des segments de la macromolécule basculent d'un côté à l'autre, le marcheur aléatoire titube d'un pas à un autre, les spins basculent d'un état à l'autre. C'est ainsi que la variable n est une fonction aléatoire du temps (voir Fig. 1.10). Elle a cependant une valeur moyenne temporelle :

$$n_0 = \langle n \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T n(t) dt, \quad (1.10)$$

dont on s'attend à ce qu'elle soit égale à $N/2$ compte tenu de l'équiprobabilité des deux états.

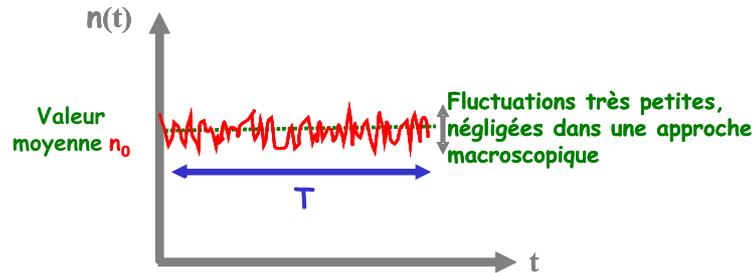


FIGURE 1.10 – *Equilibre macroscopique : valeur moyenne et fluctuations.*

L'équilibre macroscopique correspond à la mesure de cette valeur moyenne (les fluctuations restant inaccessibles). On appelle *macro-état* une valeur de n . Mais on peut aussi souhaiter connaître le système de manière plus fine, à l'échelle microscopique, par l'état de chacun de ses composants (position des particules, orientation des segments, des pas ou des spins). Une telle description est appelée un *micro-état*. Tous ces micro-états sont équiprobables puisque les deux états sont eux-même équiprobables.

A moins de connaître le système à l'échelle microscopique, ce qui est en général impossible (voir le chapitre 2), on aboutit à une description probabiliste du système. On doit donc connaître la probabilité des macro-états $p(n)$. Puisque les micro-états sont équiprobables, elle est égale au nombre de micro-états correspondants $W(n)$, divisé par le nombre total de micro-états W .

1.4.3 Distribution binomiale et limite gaussienne

La loi binomiale donne $W = 2^N$ et $W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$. Le nombre de micro-états est maximal (*désordre maximum*) pour $n_0 = N/2$. Si n est laissé libre de s'ajuster, c'est-à-dire si les particules peuvent passer librement d'un compartiment à l'autre, à l'équilibre $\langle n \rangle = n_0$. Pour N grand (voir chapitre 2) et n proche de n_0 , la loi des grands nombres (voir Annexe *Mathématiques*) donne :

$$p(n) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2(n - n_0)^2}{N}\right), \quad (1.11)$$

c'est-à-dire une distribution gaussienne de moyenne n_0 et d'écart type $\Delta n = \sqrt{N}/2$ (voir Fig. 1.11)²⁰.

Démonstration

$$p(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!2^N} \Rightarrow \ln p(n) = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! - N \ln 2. \quad (1.12)$$

On utilise la formule de Stirling (voir Annexe *Mathématiques*) $\ln a! = a \ln a - a + \ln(\sqrt{2\pi a}) + o(1)$, de sorte que :

$$\ln p(n) \approx N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + \ln\left(\sqrt{\frac{N}{2\pi n(N-n)}}\right) - N \ln 2. \quad (1.13)$$

En posant $n = n_0(1 + \varepsilon)$, avec $\varepsilon \ll 1$, on obtient l'approximation suivante de $p(n)$ autour du maximum :

$$\ln p(n) \approx N \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2}(1 + \varepsilon) \ln \frac{N}{2}(1 + \varepsilon) - \frac{N}{2}(1 - \varepsilon) \ln \frac{N}{2}(1 - \varepsilon) + \ln\left(\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\right) \quad (1.14)$$

$$\Rightarrow \ln p(n) \approx -\frac{N}{2}\varepsilon^2 + \ln\left(\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\right) \quad (1.15)$$

Et au total

$$p(n) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{N\varepsilon^2}{2}\right). \quad (1.16)$$

1.4.4 Fluctuations

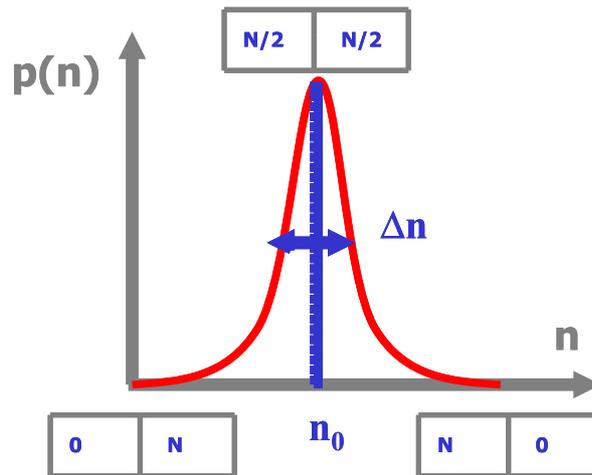
Les fluctuations valent de façon générale :

$$\Delta n^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2. \quad (1.17)$$

On appelle aussi variance $Var(n) = \Delta n^2$ ²¹. En l'occurrence, $\Delta n = \sqrt{N}/2$. Ce qui signifie que les fluctuations relatives $\Delta n/n_0$ sont égales à $1/\sqrt{N}$. Dans un système macroscopique,

20. Dans le cours *Probabilités et Statistiques* de B. Jourdain - Ecole des Ponts - ParisTech, cette convergence de la loi binomiale $B(N, P = 1/2)$ vers la loi gaussienne $N_1(n_0, \Delta n^2)$ est exprimée par le théorème de la limite centrale au §5.4 p.72.

21. noté σ^2 dans le cours *Probabilités et Statistiques*.

FIGURE 1.11 – *Distribution gaussienne.*

N est de l'ordre de $N_A = 6 \cdot 10^{23}$. Les fluctuations sont donc complètement négligeables. Ces fluctuations sont très petites, mais lorsque la taille du système diminue, les fluctuations peuvent devenir observables. Considérons un élément de volume $d\Omega = \ell^3$. Les fluctuations de la densité d'un gaz parfait $\delta\rho/\rho$ dans cet élément de volume augmentent comme $(\ell_0/\ell)^{3/2}$, où $\ell_0 = (V/N)^{1/3} = (kT/P)^{1/3}$ est la distance moyenne entre particules. Dans les conditions usuelles ($P = 10^5$ Pa et $T = 300$ K), le volume V occupé par $N = N_A$ particules de gaz parfait est 24,9 l. On trouve ainsi $\ell_0 \simeq 35\text{\AA}$. Il en résulte des fluctuations de l'indice de réfraction, responsables de la diffusion de la lumière. Une lumière de longueur d'onde λ sera sensible aux fluctuations de densité pour ℓ d'ordre λ . Dans le visible ($\lambda \simeq 0.5\mu\text{m}$), ces fluctuations valent $3 \cdot 10^{-4}$ pour $\lambda \simeq 0.78\mu\text{m}$ (rouge) et augmentent jusqu'à $9 \cdot 10^{-4}$ pour $\lambda \simeq 0.38\mu\text{m}$ (bleu). Ainsi la lumière bleue est plus diffusée que la lumière rouge. C'est essentiellement la raison pour laquelle le ciel est bleu...²²

²². Voir *Les atomes* de Jean Perrin, point 83 p.201 à 204 et *Du ciel bleu à la matière plastique* d'A. Guinier, p.74 à 77.

1.5 Résumé des idées essentielles

La description d'un système à très grand nombre de composantes requiert une description statistique. Celle-ci permet de démontrer les lois macroscopiques de la thermodynamique. La mécanique quantique (non abordée dans ce cours) montre qu'une description discrète de la matière (non seulement en terme d'atomes mais aussi en terme de micro-états) est pleinement justifiée. Les états de la matière peuvent être classifiés en fonction de la compétition entre l'énergie d'agitation thermique et l'énergie de liaison entre atomes. Le système à deux états équiprobables, adapté à la description de diverses situations physiques, constitue le modèle le plus simple pour introduire les idées de la physique statistique. On doit ainsi distinguer entre macro-états et micro-états. La probabilité des macro-états est obtenue en dénombrant les micro-états. On utilise la distribution binomiale qui, dans la limite des grands nombres et au voisinage de l'équilibre, converge vers la distribution gaussienne. On peut ainsi calculer la valeur moyenne et les fluctuations du nombre de particules (en utilisant la formule de Stirling).

1.6 Complément 1 : Elastomères

Le caoutchouc, et plus largement les élastomères, sont des matériaux aux propriétés élastiques remarquables. Les Mayas ont peut être été les premiers, il y a plus de 1000 ans, à utiliser le latex de l'hévéa - *l'arbre qui pleure* - pour en faire des balles de caoutchouc. Ils sont en effet capables de se déformer fortement (jusqu'à plus de 500%) et réversiblement (plusieurs milliards de cycles étirement-relaxation dans les fibres élastiques des artères pendant la durée de la vie) sous faible contrainte. Ces matériaux polymères sont omniprésents dans notre environnement (plastiques, emballages, fibres, pneumatiques...). Ils existent à l'état naturel (protéines, celluloses...), mais sont surtout le résultat de synthèses (plexiglass, polystyrène, teflon, nylon...).

La figure 1.12 représente les courbes contrainte - déformation de l'acier et du caoutchouc. Les points A, B et C correspondent respectivement à la limite du régime linéaire, à la limite du régime élastique et à la fracture. On constate ainsi que, pour le caoutchouc, les niveaux de déformation sont beaucoup plus grands, ou encore les échelles de contrainte beaucoup plus petites; le module d'Young E_Y est très petit ($< 10^6$ Pa comparé à $2 \cdot 10^{11}$ Pa); la région de déformation réversible non linéaire (entre A et B) est plus grande, tandis que la région de déformation plastique (entre B et C) est plus petite.

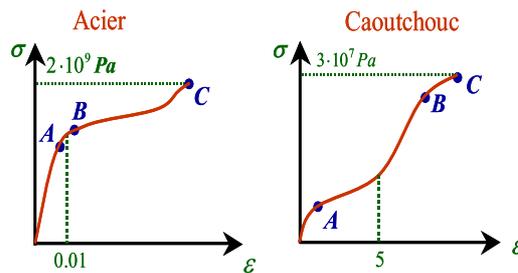


FIGURE 1.12 – Courbe contrainte-déformation de l'acier et du caoutchouc

C'est dans la structure microscopique de ces matériaux que se situe l'explication de ces propriétés remarquables. Les macromolécules sont des longues chaînes flexibles de monomères dont le nombre N est de l'ordre de 10^3 à 10^4 . Le long de la chaîne, les monomères sont liés par des liaisons fortes, tandis que les interactions entre deux monomères non consécutifs (sur une même chaîne ou sur deux chaînes différentes) sont des liaisons environ 100 fois plus faibles, de type van der Waals. La flexibilité vient de ce que l'angle, fixé entre deux liaisons consécutives le long de la chaîne, n'est plus entre deux liaisons non consécutives. La chaîne est ainsi une suite de *segments* de longueur a (quelques monomères), appelée longueur de Kuhn, dont les orientations relatives sont indépendantes. Au-dessus de la température

de *transition vitreuse*, ces chaînes peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres et le matériau est liquide.

1.7 Complément 2 : Thermoélasticité des solides

On résume le PowerPoint que l'on pourra trouver sur le site intranet du cours. Les propriétés thermo-élastiques des solides peuvent être caractérisées par quelques paramètres, en particulier le module d'Young E_Y , la température de fusion T_f et le coefficient de dilatation thermique α . On constate que ces paramètres peuvent varier sensiblement, le module d'Young et la température de fusion dans le même sens, et inversement du coefficient de dilatation thermique.

La question du lien avec les liaisons interatomiques se pose naturellement. On distingue les liaisons fortes (ionique ou covalente) et les liaisons faibles (van der Waals ou hydrogène), dont les énergies de liaison sont respectivement supérieure à 1 eV ou comprise entre 0,1 et 1 eV. La liaison métallique est intermédiaire. Le cas de la liaison ionique présente l'avantage de pouvoir se prêter à un calcul classique, non quantique (voir exercice 1-5).

1.8 Exercices

Ex1-1 : Théorie cinétique des gaz parfaits

On considère une assemblée de particules n'interagissant que par des collisions. On retrouve ainsi l'équation d'état et quelques ordres de grandeur.

Pression

La pression sur la paroi représente l'effet moyen des collisions, considérées comme élastiques. On fait l'hypothèse que les particules sont distribuées de façon homogène spatialement, et qu'elles ont toutes la même vitesse v isotrope (et donc l'énergie cinétique $E_c = mv^2/2$).

1. Calculer le nombre de particules dn incidentes sur l'élément de surface ΔS pendant le temps Δt et venant de la direction (θ, ϕ) , à $d\theta$ et $d\phi$ près (θ mesuré par rapport à la normale à la surface).
2. Calculer alors le transfert d'impulsion, et intégrant sur toutes les directions, montrer que $PV = 2E/3$.

Température

Compte tenu de l'équation d'état du gaz parfait $PV = nRT$, où n est le nombre de moles, faire le lien entre la température et l'énergie cinétique moyenne par particule. En déduire la vitesse quadratique moyenne $\langle v^2 \rangle$ à la température ambiante.

Collisions

Du fait de leur rayon r_0 , la collision de deux particules est inévitable dans la *section efficace* de collision $\sigma = 4\pi r_0^2$. On appelle alors *libre parcours moyen* la distance moyenne ℓ parcourue entre deux collisions : $\ell = 1/(\rho\sigma)$, et le temps moyen entre deux collisions vaut $\tau = \ell/v_{th}$.

Estimer, dans les conditions usuelles, la distance moyenne entre particules d en fonction de $\rho = N/V$, le nombre de particules par unité de volume, aussi appelée densité numérique. Estimer aussi ℓ et τ .

Ex1-2 : Ordres de grandeur en physique atomique

On considère le modèle planétaire de l'atome, proposé au début du siècle dernier. Pour l'atome le plus simple, l'hydrogène, il s'agit d'un électron de masse m_e et de charge $-e$ gravitant autour d'un proton de masse $m_p \simeq 2000m_e$ et de charge e , sous l'effet du potentiel électrostatique ($V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$).

1. Donner les valeurs des différentes grandeurs physiques qui interviennent dans ce problème.
2. Ecrire la relation fondamentale de la dynamique, et l'expression de l'énergie totale E à partir des énergies cinétique et potentielle.
3. Quelles sont les deux limites de ce modèle ?
4. C'est la mécanique quantique qui résout le problème. On ajoute la relation d'incertitude de Heisenberg $\Delta p \Delta x \geq \hbar = 10^{-34} \text{Js}$, reliant l'incertitude sur la quantité de mouvement et la position. Montrer alors qu'il est possible de déterminer le rayon r_0 et l'énergie E_0 de l'atome.

Ex1-3 : Module d'Young d'un solide cristallin à température nulle

Un solide cristallin est une assemblée de N atomes dont les positions sont fixées sur un réseau régulier (on pourra choisir un réseau cubique simple). Dans cet exercice, on est à température nulle : il n'y a pas d'agitation thermique des atomes. On note z le nombre de voisins de chaque atome. La position d'équilibre r_e de chaque atome correspond au minimum V_0 du potentiel $V(r)$ correspondant aux interactions avec les autres atomes, au voisinage duquel on peut écrire le développement limité $V(r) = V_0 + K(r - r_e)^2$.

1. Que vaut l'énergie E du solide ?

On déforme un échantillon de ce solide de forme parallélépipédique (longueur l_0 , section s) de façon infinitésimale et réversible en le soumettant à une force f selon x . Il s'allonge alors de dl selon x , soit une déformation $\epsilon = dl_0/l$. Considérant que la déformation ϵ se répartit de façon homogène dans le solide, chaque liaison de longueur r_e selon la direction x (environ $1/3$ des liaisons) s'allonge de ϵr_e .

2. De combien se raccourcissent les liaisons dans les directions transverses (environ $2/3$ des liaisons), compte tenu de l'incompressibilité du solide ?
3. Que vaut l'énergie du solide déformé ? En déduire le module d'Young E_Y du solide.
4. Retrouver l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison à partir de la valeur du module d'Young.

Ex1-4 : Dilatation thermique d'un solide cristallin

On examine l'effet de la température sur les variations de volume d'un solide. Il s'ajoute à l'énergie d'interaction, discutée dans l'exercice précédant, une énergie d'agitation thermique des atomes dans leur puits de potentiel, d'ordre kT , où k est la constante de Boltzmann

($k \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$)²³. Les mouvements des différents atomes, de masse m , sont considérés comme indépendants²⁴, et l'on considère le problème à une dimension, selon la direction x . Par ailleurs, le mouvement est traité de façon purement classique (non quantique). Nous voulons ici discuter des conséquences de la forme du puits de potentiel $V(x)$ dans lequel sont plongés les atomes.

1. Supposons tout d'abord que celui-ci est parfaitement parabolique : $V(x) = V_0 + K(x - x_e)^2$. Si l'on confère aux atomes une énergie cinétique (agitation thermique), quel est le mouvement de chaque atome, et quelle est sa position moyenne (problème de l'oscillateur harmonique) ? Quelles sont les conséquences sur la dilatation du solide ?

2. En fait, le potentiel est plus raide à courte qu'à grande distance, ce que l'on peut prendre en compte en écrivant le potentiel sous la forme : $V(x) = V_0 + K(x - x_e)^2 - C(x - x_e)^3$. On parle d'anharmonicité. Si l'on confère aux atomes une énergie cinétique (agitation thermique), quel est le mouvement de chaque atome, et quelle est sa position moyenne (on écrira que la force moyenne est nulle, et on calculera l'énergie cinétique moyenne en ne gardant que le terme d'oscillateur harmonique) ? Quelles sont les conséquences sur la dilatation du solide ?

Ex1-5 : Solide ionique

On considère un cristal cubique simple dont les sommets sont alternativement des ions A^+ et B^- . On note r_e la longueur d'une arête de ce cube (distance entre plus proches voisins). On prendra comme exemple le cristal de NaCl pour lequel $r_e = 2,8 \text{ \AA}$.

1. Quelle est l'énergie électrostatique de deux ions A^+ et B^- , à la distance r_e ?

2. On appelle U l'énergie de cohésion, égale à l'énergie des atomes libres – l'énergie du cristal. Calculer l'énergie d'un atome au sein du cristal. On fera apparaître une série alternée dont la limite est la *constante de Madelung*, dont on donne la valeur ($\approx 1,75$). Calculer cette énergie en eV, et en déduire l'énergie de cohésion molaire, à exprimer en kJ/mol.

3. Pourquoi NaCl se dissout-il dans l'eau ?

4. Dans la description précédente, on a oublié la répulsion à très courte portée, due à la répulsion des nuages électroniques. On la modélisera par un terme B/r^n avec $n \approx 8$. En déduire la nouvelle énergie de cohésion.

23. Nous discuterons au chapitre 3 les conséquences de cette contribution sur la capacité thermique des solides.

24. Alors que dans une assemblée de masses couplées par des ressorts, on observe des phénomènes de propagation d'ondes.

Ex1-6 : Chaîne libre 1D

On considère un modèle de macromolécule, sous la forme d'une chaîne constituée de N segments de longueur a (avec $N \gg 1$). La longueur totale de la chaîne est donc $L = Na$. Une extrémité de la chaîne est à l'origine $\vec{0}$, l'autre extrémité est au point \vec{R} , et l'on peut écrire $\vec{R} = a \sum_i \vec{u}_i$ où les \vec{u}_i sont des vecteurs unitaires. On suppose que les \vec{u}_i ont des orientations indépendantes (on néglige leurs interactions liées au fait qu'ils sont susceptibles de se recouvrir). Dans le modèle unidimensionnel considéré ici ($\vec{u}_i = \pm \vec{e}_x$), les segments peuvent s'orienter vers la gauche ou la droite, et on note n le nombre de ceux qui sont orientés vers la droite. On note $\langle R \rangle$ la valeur moyenne de la longueur de la chaîne, comptée vers la droite.

1. Quel est le nombre total W_T de configurations (ou *micro-états*) de la chaîne ?
2. Calculer le nombre $W(n)$ de configurations en fonction de n , et la valeur $R(n)$ associée.
3. Quelle est la probabilité $p(n)$?
4. Quelle est la valeur la plus probable de n , correspondant à $p(n)$ maximale, et notée n_0 ? Et donc la valeur la plus probable de R ? (on confondra ici valeur moyenne et valeur la plus probable).
5. Effectuer un développement limité de $\ln p(n)$ pour $n \simeq n_0$ (on pourra noter $n = n_0(1 + \varepsilon)$), en utilisant la formule de Stirling au deuxième ordre :

$$\ln a! = a \ln a - a + \ln(\sqrt{2\pi a}) + o(1), \quad (1)$$

en tenant compte du fait que $N \gg 1$.

6. En déduire une approximation *gaussienne* de $p(n)$. Tracer $p(n)$.
7. Que valent les fluctuations Δn et les fluctuations relatives $\Delta n/n_0$?
8. Donner la distribution $p(R)$ puis montrer que $\Delta R^2 = Na^2$.

Ex1-7 : Chaîne libre 3D

Cet exercice se situe dans le prolongement de l'exercice 1-6. On considère maintenant un modèle discret à trois dimensions : $\vec{u}_i = \pm \vec{e}_{x,y,z}$.

1. En utilisant le résultat de l'exercice précédent, montrer que :

$$P(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi\Delta R^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2\Delta R^2} \right), \quad (1)$$

en précisant ΔR^2 .

2. Quelle est la distance la plus probable entre les deux extrémités ? Comparer avec la chaîne complètement effondrée ou complètement étirée.

Ex1-8 : Fluctuations de la densité d'un gaz parfait

On considère une assemblée de N particules occupant un volume V . La densité du gaz parfait est $\rho = N/V$, de sorte que le nombre moyen attendu de particules dans un volume v est ρv . Cependant ce nombre est à confirmer et naturellement sujet à fluctuations. Nous voulons calculer la distribution de probabilité $P(n)$.

Pour cela, on reprend le système de volume total V séparé en deux compartiments communicants de volume v et $V - v$. On considère la limite où v reste fini, mais V tend vers l'infini, de même que N , avec $\rho = N/V$ constant. Les particules sont *discernables*, et on se préoccupe seulement de savoir dans quel compartiment se trouve chacune d'elles. Un état du système est caractérisé par l'indication, pour chaque particule, du compartiment dans lequel elle se trouve.

1. Combien y a-t-il de micro-états avec n particules dans le volume v ? Pourquoi ces micro-états sont-ils équiprobables ? Quel est le nombre total de micro-états ?

2. Quelle est la probabilité de présence d'une particule dans le volume v ?

3. Calculer la probabilité $P(n)$ d'avoir n particules dans le volume v à un instant quelconque choisi au hasard.

4. Montrer que $P(n)$ est donné par une loi de Poisson (et la tracer qualitativement) :

$$P(n) = \frac{(\rho v)^n}{n!} \exp(-\rho v). \quad (1)$$

5. Quelle est la valeur moyenne $\langle n \rangle$ de n ? Que valent les fluctuations Δn , et les fluctuations relatives $\frac{\Delta n}{\langle n \rangle}$?

Chapitre 2

Systèmes isolés

Introduction

Nous poursuivons dans ce chapitre la description statistique des grands systèmes, en considérant le cas particulier mais fondamental d'un système isolé, où la clé réside dans le dénombrement des micro-états (Sec. 2.1). L'étude de l'équilibre entre deux systèmes macroscopiques échangeant de l'énergie ou des particules va nous permettre de donner une interprétation statistique aux notions de température, d'entropie et de pression (Sec. 2.2). L'application de ces idées à une assemblée de particules sans interaction fournira la compréhension de l'origine statistique du comportement macroscopique du gaz parfait (Sec. 2.3).

2.1 Description statistique

2.1.1 Micro-états et macro-états

L'évolution déterministe du système de N particules que nous avons défini au chapitre 1 est donnée par les équations générales de la mécanique et peut être décrite par une trajectoire dans un espace à $6N$ dimensions, appelé *espace des phases* (le facteur 6 vient des 3 coordonnées de position et des trois composantes de la vitesse). A chaque instant t , le système est complètement décrit par un point $(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t), \vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}_N(t))$ de l'espace des phases, que l'on appelle un *micro-état*. Il correspond à une connaissance parfaite des positions et impulsions de toutes les particules.

On peut tout d'abord chercher à résoudre les équations du mouvement. C'est l'objet des simulations numériques de *Dynamique Moléculaire*¹. Les ordinateurs les plus puissants sont actuellement capables de simuler l'évolution de quelques centaines de milliers de particules dans des situations simples et sur des durées assez courtes (de l'ordre de 10^{-8} s).

1. Leur utilisation permet de faire de véritables expériences numériques et ainsi d'étudier des comportements collectifs, parfois inaccessibles expérimentalement - voir le cours *Physique Quantique et Statistique* du département IMI en deuxième année.

Pour un système *macroscopique*², le nombre N de particules est de l'ordre du nombre d'Avogadro ($N_A = 6 \cdot 10^{23}$). Il s'agit d'un nombre immense (si l'on place N_A atomes à la queue-leu-leu, on trace une ligne de quelques 10^{13} m, c'est à dire 100 fois la distance Terre-Soleil ; $1 \mu\text{m}^3$ de gaz dans les conditions normales contient déjà 20 millions d'atomes). On voit donc qu'il est hors de question de pouvoir simuler complètement un système macroscopique. Quand bien même on en serait capable³, la connaissance détaillée du micro-état du système à chaque instant constituerait une masse d'information inutile.

Seule l'utilisation de méthodes statistiques permet de surmonter cette difficulté fondamentale et de retrouver l'information pertinente. On ne va pas s'intéresser aux micro-états (le détail du mouvement de chaque particule) mais à leur probabilité, ce qui nous permettra d'accéder à des grandeurs moyennées sur l'ensemble du système. Selon la loi des grands nombres, chaque grandeur macroscopique, somme sur un nombre N très grand de particules, sera presque certainement donnée par sa valeur moyenne, avec des fluctuations relatives de l'ordre de $1/\sqrt{N}$.

À l'échelle macroscopique, le système n'est décrit que par des grandeurs globales A , telles que la densité N/V , la température T , la pression P , ou encore le nombre de particules n ⁴ dans un sous-volume (cf. le système à deux compartiments du chapitre 1). Chacune de ces grandeurs évolue spontanément vers une valeur moyenne A_0 (par exemple $n_0 = N/2$, si les deux compartiments sont égaux). Du fait des mouvements à l'échelle microscopique, il subsiste des *fluctuations*, spatiales et temporelles, autour de la valeur moyenne. Si l'on modifie légèrement la valeur de l'une de ces grandeurs, celle-ci retourne spontanément vers sa valeur moyenne au bout d'un temps caractéristique appelé temps de relaxation (voir Fig. 2.1). En somme, ces grandeurs définissent un état d'équilibre macroscopique au sens de la Thermodynamique, appelé dans la suite *macro-état*. Naturellement, dans cet état d'équilibre, les particules restent soumises à l'agitation thermique. R. Feynmann disait " l'équilibre, c'est quand tous les phénomènes rapides ont eu lieu et que les phénomènes lents n'ont pas encore eu lieu " ⁵.

2.1.2 Moyenne dans le temps et moyenne d'ensemble

L'évolution au cours du temps d'une grandeur globale A vient de la trajectoire dans l'espace des phases : $A(t) = A(\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t))$ (sous entendu, pour tous les i entre 1 et N). Vis-à-vis de l'état d'équilibre, il est inutile de connaître le détail de l'évolution de $A(t)$: seule importe la valeur d'équilibre A_0 ainsi que, éventuellement, l'ordre de grandeur ΔA des fluctuations autour de A_0 . Or on peut écrire A_0 comme la *moyenne temporelle* de $A(t)$, c'est-à-dire

2. C'est à dire à une échelle où les unités adaptées sont celles du système international : le mètre, le kilogramme, la seconde et l'ampère.

3. Et de s'affranchir de la sensibilité aux conditions initiales, à l'origine du chaos déterministe (problème des trois corps en astronomie, difficulté des prédictions météorologiques...) - voir exercice 2-1.

4. A ne pas confondre avec le nombre de moles.

5. Prenons ainsi l'exemple d'une tasse de café que l'on remue. La mise à l'équilibre hydrodynamique se fait sur un temps de l'ordre de 10 s, celui de la mise à l'équilibre thermique sur un temps de l'ordre de 1h, celui de la mise à l'équilibre osmotique (évaporation) sur quelques jours, enfin la sublimation de la tasse de café aura lieu à l'échelle du million d'années.

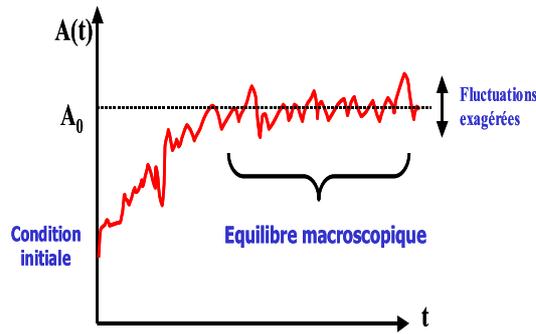


FIGURE 2.1 – Evolution vers l'équilibre.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt, \quad (2.1)$$

dans la limite où $\tau \rightarrow \infty$, c'est à dire pour un temps d'observation macroscopique très grand devant l'échelle de temps microscopique. ΔA peut être évalué au moyen de la formule de l'écart quadratique moyen : $(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$, c'est-à-dire lui aussi par des moyennes temporelles. Ainsi, pour étudier l'équilibre d'un système macroscopique, il suffit de savoir calculer la moyenne temporelle $\langle A \rangle$ de n'importe quelle grandeur physique A attachée à ce système. Tout le problème est alors de calculer $\langle A \rangle$ sans résoudre les équations du mouvement, c'est-à-dire sans connaître $A(t)$ elle-même.

Une méthode alternative à la mesure d'une moyenne temporelle consiste à considérer une assemblée (fictive) d'un très grand nombre de systèmes, préparés de la même manière à l'échelle macroscopique, dont les structures microscopiques peuvent différer et les valeurs des grandeurs macroscopiques ne sont pas identiques quand on fait une mesure. La probabilité de réaliser une mesure particulière est égale à la fraction des systèmes pour lesquels cela a lieu. Cette notion de *moyenne d'ensemble*, due à Gibbs⁶, est courante en physique statistique. Dans la limite d'un ensemble infini, on admet la limite des fréquences statistiques vers des lois de probabilité. L'égalité de la moyenne temporelle et de la moyenne d'ensemble est l'objet de l'hypothèse *ergodique*⁷.

6. Josiah Williard Gibbs (1839-1903)- son livre *Elementary Principles of Statistical Mechanics* publié en 1890 constitue le texte fondateur de la physique statistique.

7. Selon l'hypothèse ergodique, formulée par Boltzmann en 1871, la trajectoire du système passe successivement par tous les points de $\Sigma(N, V, E)$ (défini ci-après) et reste en moyenne le même temps dans chacun d'eux. La démonstration de cette hypothèse reste un sujet de recherche difficile. Sauf dans quelques systèmes singuliers, elle n'est pas mise en défaut.

2.1.3 Probabilité d'un micro-état

On raisonnera souvent dans la suite sur un espace des micro-états discrets. C'est là une schématisation de l'espace des micro-états continus précédent, qui simplifie beaucoup les raisonnements et calculs, et peut être justifié dans le cadre de la physique quantique (voir chapitre 1). Soit A_i la valeur de A dans le micro-état i , alors :

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i, \quad (2.2)$$

où p_i est la fraction du temps passé par le système dans le micro-état i , évaluée sur une longue durée. De façon équivalente, on peut aussi dire que p_i est la probabilité de trouver le système dans le micro-état i , à un instant quelconque choisi au hasard. On doit évidemment avoir $\sum_i p_i = 1$.

2.1.4 Hypothèse d'équiprobabilité

Nous considérons la situation particulière mais fondamentale où le système est isolé. Le système n'échange ni énergie, ni particules, ni volume avec le monde extérieur : N , V et E sont conservés. Ceci restreint les micro-états accessibles au système à une région notée $\Sigma(N, V, E)$ de l'espace des phases (voir Fig. 2.2). Alors les p_i ne sont non-nuls que dans la région $\Sigma(N, V, E)$.

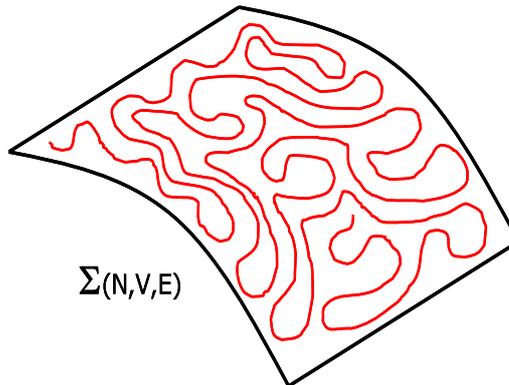


FIGURE 2.2 – Trajectoire dans la région accessible de l'espace des phases.

L'hypothèse fondamentale de la Physique Statistique de l'Équilibre est l'hypothèse d'équiprobabilité, formulée par Boltzmann en 1877 :

Tous les micro-états accessibles d'un système isolé à l'équilibre sont équiprobables.

Autrement dit, pour les micro-états accessibles, les probabilités normalisées valent :

$$p_i = \frac{1}{W(N, V, E)}, \quad (2.3)$$

où $W(N, V, E)$ est le nombre de micro-états de $\Sigma(N, V, E)$. Cette distribution de probabilité s'appelle la *distribution microcanonique*.

2.1.5 Macro-état d'équilibre et fluctuations

La définition précédente se généralise au cas où l'on décrit le système par une autre grandeur macroscopique A , par exemple n dans le problème des deux compartiments. Le nombre de micro-états associés à un macro-état (N, V, E, A) est $W(N, V, E, A)$, noté $W(A)$ pour simplifier (et l'on notera $W = W(N, V, E)$ le nombre total de micro-états quel que soit A). Alors, la probabilité d'un macro-état A dépend du nombre de micro-états selon

$$p(A) = \frac{W(A)}{W}, \quad (2.4)$$

de sorte que tous les macro-états ne sont pas équiprobables.

Comme on l'a vu dans le cas particulier du système à deux états, pour un système macroscopique, la distribution de probabilité des valeurs de A est gaussienne autour d'une valeur A_0 avec un écart-type relatif $\Delta A/A_0$ d'ordre $1/\sqrt{N}$ (voir Fig. 2.3) :

$$p(A) = p(A_0) \exp\left(-\frac{(A - A_0)^2}{2\Delta A^2}\right). \quad (2.5)$$

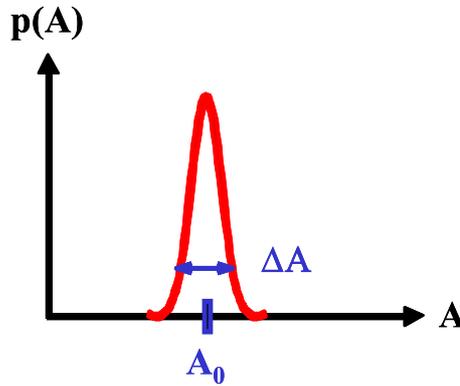


FIGURE 2.3 – *Distribution gaussienne des probabilités des macro-états.*

Le macro-état A_0 est considérablement plus probable que les autres. Même si initialement $A \neq A_0$, en attendant un temps suffisant (*temps de relaxation*), on aboutit à une situation dans laquelle on a pratiquement à chaque instant $A(t) = \langle A \rangle = A_0$, indépendamment du détail des conditions initiales : le système évolue spontanément vers le macro-état le plus probable. On peut décrire cette évolution irréversible par l'augmentation de $W(A)$ vers $W(A_0)$. Autrement dit, lorsque A est laissée libre de s'ajuster, $W(A)$ ne peut qu'augmenter, et atteint son maximum lorsque $A = A_0$. Le macro-état A_0 présente donc toutes les caractéristiques de ce qu'on appelle l'*état d'équilibre* en Thermodynamique. La propriété de W d'atteindre un maximum à l'équilibre lorsqu'une contrainte externe est relâchée évoque celle de l'entropie thermodynamique S , ce que nous allons préciser dans la section suivante. Ainsi, l'état d'équilibre d'un système isolé correspond au *désordre maximum*.

2.2 Grandeurs statistiques

Nous allons maintenant chercher à donner une interprétation statistique aux grandeurs fondamentales de la thermodynamique (température, entropie...). Nous allons ainsi construire des grandeurs statistiques qui seront désignés par un astérisque *, avant leur identification avec les grandeurs thermodynamiques, à travers l'analyse du gaz parfait. Ceci nous amène à étudier l'équilibre de deux systèmes échangeant de l'énergie.

2.2.1 Equilibre thermique

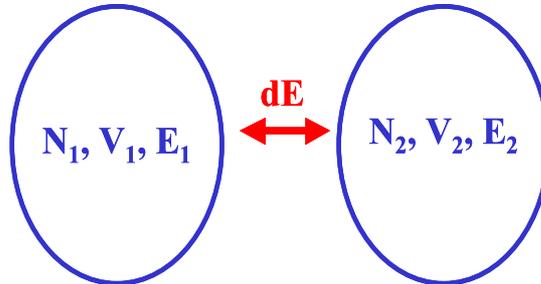


FIGURE 2.4 – *Equilibre thermique entre deux systèmes.*

On considère deux systèmes isolés, dans les états macroscopiques (N_1, V_1, E_1) et (N_2, V_2, E_2) , dont les nombres de micro-états respectifs sont W_1 et W_2 . On autorise maintenant des échanges d'énergie (mais non de particules ou de volume, grandeurs que l'on omettra donc dans l'écriture des W_i) entre ces deux systèmes (voir Fig. 2.4). C'est ce qu'on appelle un échange purement thermique (échange de chaleur, du point de vue de la Thermodynamique). En conséquence les énergies E_1 et E_2 ne sont plus fixées. En revanche, le système 1 + 2

constitue un système isolé, d'énergie $E = E_1 + E_2$ conservée⁸.

2.2.2 Température statistique

Chaque micro-état du système 1 + 2 est défini par un micro-état i_1 du système 1 et un micro-état i_2 du système 2. En conséquence, le nombre de micro-états W du système 1 + 2 est égal au produit des nombres de micro-états des deux sous-systèmes : $W = W_1.W_2$. Etant isolé, le système 1 + 2 évolue vers un état d'équilibre qui maximise W . On doit donc maximiser $W_1(E_1).W_2(E - E_1)$ par rapport à E_1 , soit :

$$W_2(E - E_1) \frac{\partial W_1(E_1)}{\partial E_1} - W_1(E_1) \frac{\partial W_2(E - E_1)}{\partial E_2} = 0. \quad (2.6)$$

Si l'on introduit la grandeur $\beta(E)$ pour un système isolé, qui décrit la variation du logarithme du nombre de ses micro-états par rapport à son énergie :

$$\boxed{\beta(E) = \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E}}, \quad (2.7)$$

alors l'équilibre thermique entre les deux systèmes correspond à :

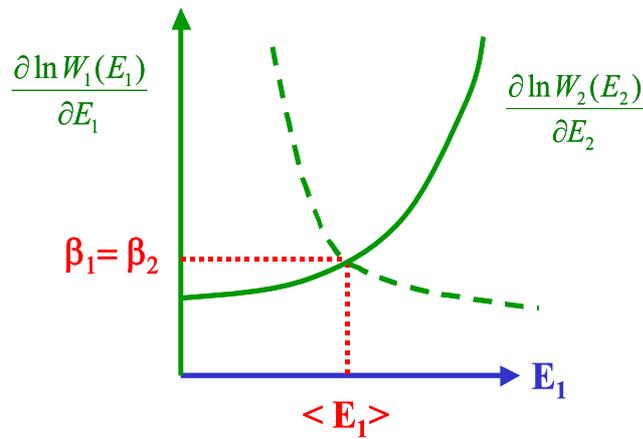
$$\beta_1(E_1) = \beta_2(E - E_1). \quad (2.8)$$

Les deux systèmes échangent de l'énergie jusqu'à ce que leurs paramètres β respectifs s'égalisent, ce qui définit la répartition d'énergie entre eux à l'équilibre. Cette propriété de β évoque la propriété d'égalisation de la température thermodynamique entre deux systèmes à l'équilibre thermique (*Principe Zéro de la Thermodynamique*). Plus précisément, examinons l'évolution avant l'égalisation des β . Supposons par exemple que $\beta_1 > \beta_2$. L'évolution devant être telle que $d \ln W = (\beta_1 - \beta_2) dE_1 > 0$, il en résulte que $dE_1 > 0$: le système 1 reçoit de l'énergie du système 2. C'est donc le plus *froid* d'après le *Second Principe de la Thermodynamique*. L'échelle de β joue donc le rôle d'une échelle de température, inverse de celle de la thermodynamique. Par ailleurs, la dimension de β est l'inverse d'une énergie. On définit alors la température statistique T^* par

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT^*}}, \quad (2.9)$$

où k est une constante arbitraire dont la dimension est une énergie divisée par une température. La température est donc une grandeur fondamentalement statistique, à la différence de l'énergie qui est définie même pour un système microscopique.

8. Les interactions entre les particules qui constituent ces systèmes étant soit très faibles (interaction gravitationnelle, sauf dans les situations astrophysiques) soit à courte portée (interaction électromagnétique, sauf pour des molécules polaires), l'énergie d'interaction E_{int} est proportionnelle à la surface de contact des deux systèmes, tandis que les énergies respectives des deux systèmes E_1 et E_2 sont proportionnelles à leur volume. Il en résulte que E_{int} est négligeable devant E_1 et E_2 , autrement dit, l'énergie totale se décompose en $E = E_1 + E_2$. Si l'ensemble est isolé, on peut alors dire que toute énergie perdue par l'un des systèmes est gagnée par l'autre, c'est-à-dire, $dE_2 = -dE_1$.

FIGURE 2.5 – *Egalité des températures statistiques.*

2.2.3 Entropie statistique

Comme W , $\ln W$ définit par son maximum l'état d'équilibre du système isolé, mais de plus c'est une grandeur additive puisque W est multiplicative. Afin de vérifier la relation thermodynamique entre température, entropie et énergie :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad (2.10)$$

Boltzmann a défini l'entropie statistique S^* par :

$$\boxed{S^* = k \ln W.} \quad (2.11)$$

Cette *formule de Boltzmann*⁹ est une des plus importantes de l'histoire de la physique, car elle fait pour la première fois le lien entre le monde microscopique des particules (W) et le monde des comportements macroscopiques (S). Ainsi, l'équilibre thermique se traduit par la maximisation de l'entropie totale $S^* = S_1^* + S_2^*$ et l'égalisation des températures. Il nous faudra ensuite prouver que ces deux définitions de la température et de l'entropie statistiques coïncident bien avec celles de la Thermodynamique. Nous verrons plus loin (Sec. 2.3) que l'on doit pour cela choisir $k = R/N_A$, où R est la constante des gaz parfaits (8,31 J/K) et N_A le nombre d'Avogadro, ce qui définit alors la *constante de Boltzmann* $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K. On a donc :

9. Proposée par Boltzmann en 1877, elle est gravée sur sa tombe à Vienne. Incompris de la plupart de ses contemporains, Boltzmann s'est suicidé en 1906, au moment où ses idées allaient connaître des succès éclatants. L'historique de la formule de Boltzmann est confuse. Voir les ouvrages cités en Bibliographie.

$$\boxed{\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E}}. \quad (2.12)$$

2.2.4 Pression statistique

Nous considérons maintenant des situations d'équilibre plus générales où les deux systèmes peuvent échanger non seulement de l'énergie E , mais aussi une grandeur additive X , conservée à l'échelle de l'ensemble. La propriété de maximisation de $W = W_1.W_2$ se traduit par une maximisation de $S^* = S_1^*(E_1, X_1) + S_2^*(E_2, X_2)$. L'équilibre est obtenu en maximisant S^* par rapport aux échanges dE_1 et dX_1 , considérés comme indépendants. Les conditions d'équilibre sont

$$\frac{\partial S_1^*}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2^*}{\partial E_2}, \quad (2.13)$$

c'est à dire $T_1^* = T_2^*$, et

$$\frac{\partial S_1^*}{\partial X_1} = \frac{\partial S_2^*}{\partial X_2}. \quad (2.14)$$

Posons $\frac{\partial S^*}{\partial X} = \frac{Y}{T^*}$. Alors la deuxième condition (2.14) s'écrit $Y_1/T_1^* = Y_2/T_2^*$, d'où $Y_1 = Y_2$ compte-tenu de la première condition (2.13). En raison de cette égalité, on dit que Y est une grandeur *intensive*, conjuguée de la grandeur *extensive* X .

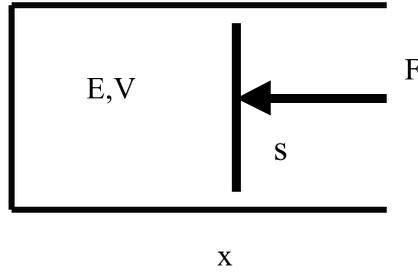
Dans le cas où la grandeur X est le volume V , on s'attend à pouvoir identifier Y à la pression, et on l'appelle pression statistique P^* :

$$\boxed{P^* = T^* \frac{\partial S^*}{\partial V}}. \quad (2.15)$$

Une identification avec la pression usuelle peut être faite au moyen du dispositif de la Fig. 2.6. La force F est exercée par un système à peu de degrés de liberté, et donc d'entropie négligeable (système *purement mécanique*, par opposition à système *thermodynamique*). On peut alors écrire $dS^*(E, V) = \frac{\partial S^*}{\partial E} dE + \frac{\partial S^*}{\partial V} dV = (dE + P^* dV)/T^*$. Mais ici dE et dV sont liés (pas d'échanges thermiques) : $dE = -F dx$ et $dV = s dx$, d'où $dS^* = (-F + sP^*) dx/T^*$. La condition d'équilibre est donc $P^* = F/s$, qui est par définition la pression P du gaz.

L'équilibre mécanique (échange de volume) et thermique correspond donc à l'égalité des pressions et des températures. Si $P_1^* > P_2^*$ alors $dV_1 > 0$ (car $dS = (P_1^*/T_1^* - P_2^*/T_2^*) dV_1 > 0$). Le système dont la pression est la plus élevée gonfle.

Nous étudierons au chapitre 5 le cas où les deux systèmes échangent des particules (équilibre *osmotique*, systèmes *ouverts*).

FIGURE 2.6 – *Pression d'un gaz sur un piston.*

La définition des deux grandeurs statistiques T^* et P^* permet d'écrire formellement la variation infinitésimale d'entropie d'un système isolé sous l'effet de variations infinitésimales dE et dV :

$$dS^* = \frac{\partial S^*}{\partial E} dE + \frac{\partial S^*}{\partial V} dV, \quad (2.16)$$

soit compte-tenu des Equations (2.12) et (2.15) ici regroupées :

$$\begin{cases} \frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E}, \\ P^* = T^* \frac{\partial S^*}{\partial V}, \end{cases} \quad (2.17)$$

$$dS^* = \frac{1}{T^*} (dE + P^* dV). \quad (2.18)$$

2.3 Application au gaz parfait

Nous allons maintenant appliquer la théorie statistique générale qui vient d'être construite à un système modèle qui joue un rôle fondamental en physique, à savoir une assemblée de particules sans interaction (les collisions assurent cependant la thermalisation du système). Nous commençons par dénombrer les micro-états et calculer l'entropie. Nous calculons ensuite les grandeurs statistiques et retrouvons alors l'équation d'état des gaz parfait, ce qui permet de faire le lien avec la thermodynamique.

2.3.1 Entropie

Nous considérons une assemblée de N particules de masse m sans interaction entre elles, occupant un volume V et d'énergie totale E , somme des énergies cinétiques de translation. L'es-

pace des états accessibles $\Sigma(N, V, E)$ est donc l'hypersurface définie par les deux contraintes sur le volume et sur l'énergie :

$$\begin{cases} \forall i, \vec{r}_i \in V \\ \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = E \end{cases} \quad (2.19)$$

On est alors tenté de dénombrer les micro-états à partir de l'aire de $\Sigma(N, V, E)$:

$$W(N, V, E) \propto \int_{\Sigma(N, V, E)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N. \quad (2.20)$$

On se heurte cependant à une difficulté : les micro-états ne sont pas dénombrables ! Il manque un facteur inconnu $C(N)$, dont la dimension est l'inverse d'une *action* (c'est-à-dire une longueur multipliée par une quantité de mouvement, soit ML^2T^{-1}) à la puissance $3N$, et qui viendrait mesurer en quelque sorte le volume élémentaire d'un micro-état.

C'est la mécanique quantique qui fournit ce facteur $C(N)$. Il vaut $\frac{1}{N!h^{3N}}$ (voir chapitre 1). On trouve d'une part la constante de Planck h , qui a effectivement la dimension d'une action (ceci est lié à la quantification des niveaux d'énergie), à la puissance $3N$, et d'autre part le facteur $N!$ (ceci est lié à l'indiscernabilité des particules). On pourrait tout à fait maintenir le facteur $C(N)$ inconnu comme l'ont fait les précurseurs de la mécanique statistique avant la découverte de la mécanique quantique. Nous choisissons cependant d'intégrer d'emblée ce résultat. Ainsi

$$\boxed{W(N, V, E) = \int_{\Sigma(N, V, E)} \frac{d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N}{h^{3N} N!}.} \quad (2.21)$$

L'intégration sur les variables d'espace est élémentaire et donne un facteur V^N . Reste alors l'intégration sur les $3N$ variables d'impulsion qui jouent toutes le même rôle. On peut donc écrire :

$$W(N, V, E) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \Phi(\sqrt{2mE}, 3N), \quad (2.22)$$

où $\Phi(R, M)$ désigne l'aire d'une hypersphère de rayon R dans un espace de dimension M (voir Annexe *Mathématiques*). On a ainsi :

$$\Phi(\sqrt{2mE}, 3N) = \frac{3N \pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE)^{(3N-1)/2}, \quad (2.23)$$

et en conséquence

$$W(N, V, E) = \frac{3N V^N \pi^{3N/2}}{h^{3N} N! (3N/2)!} (2mE)^{(3N-1)/2}. \quad (2.24)$$

La formule de Stirling ($n! \propto (n/e)^n$ - voir Annexe *Mathématiques*) et l'approximation¹⁰ $(3N - 1)/2 \simeq 3N/2$ donne alors

$$W(N, V, E) \propto \left(\frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}} \right)^N. \quad (2.25)$$

Ce nombre de micro-états est extraordinairement grand et présente des variations énormes en fonction de V , N ou E puisque les exposants sont chacun de l'ordre de N . En introduisant la longueur¹¹ λ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{4\pi mE/(3N)}}, \quad (2.26)$$

$W(N, V, E)$ s'exprime plus précisément comme

$$W(N, V, E) \simeq \left(\frac{e^{5/2}}{\rho\lambda^3} \right)^N, \quad (2.27)$$

où $\rho = N/V$ est la densité numérique ; $\rho\lambda^3$ est alors le nombre de particules dans le volume λ^3 .

La formule de Boltzmann (2.11) donne alors l'entropie statistique du gaz parfait (formule de Sackur-Tétrode) :

$$S^*(N, V, E) = Nk \left(\frac{5}{2} - \ln(\rho\lambda^3) \right). \quad (2.28)$$

On remarque qu'il s'agit d'une grandeur extensive : $S^*(xN, xV, xE) = xS^*(N, V, E)$.

Remarque : Le système est isolé : son énergie est fixée, mais avec une petite incertitude $\delta E \ll E$. En toute rigueur, on doit donc calculer un volume :

$$W(N, V, E, \delta E) = \int_{\vec{r}_i \in V} \sum_i \frac{\vec{p}_i^2 \in [E, E+\delta E]}{2m} \frac{d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N}{C(N)} = \frac{\text{Aire de } \Sigma(N, V, E)\delta E}{C(N)}. \quad (2.29)$$

Mais, à la fin du calcul, ce qui compte c'est $\ln W$. Or :

$$\ln \left[\frac{\text{Aire}(\Sigma(N, V, E))}{C(N)} \right] \gg \ln(\delta E). \quad (2.30)$$

10. Il apparaît dans ces calculs des termes avec des puissances d'ordre N . Au bout du compte, toutes les conclusions vont être fondées sur le logarithme de W (entropie). Comme N est très grand, les préfacteurs qui ne sont pas à une puissance d'ordre N ne vont pas jouer de rôle, et on ne les prend donc pas en compte. C'est ainsi qu'on remplace abruptement une puissance $(3N - 1)/2$ par une puissance $3N/2$.

11. Selon la mécanique quantique, à une particule d'énergie e , donc d'impulsion $p = \sqrt{2me}$ est associée une onde de longueur d'onde h/p . λ s'identifie donc à la longueur d'onde d'une particule d'énergie $(2\pi/3)E/N$, c'est à dire essentiellement l'énergie moyenne.

On peut donc oublier δE .¹²

2.3.2 Equation d'état

Connaissant l'entropie statistique $S^*(N, V, E)$, on peut alors calculer les deux grandeurs statistiques : la température T^* et la pression P^* à partir des relations (2.17). On trouve ainsi que¹³ :

$$\begin{cases} E = N \frac{3kT^*}{2} \\ P^*V = NkT^* \end{cases} \quad (2.31)$$

La première relation exprime que $3kT^*/2$ est l'énergie cinétique moyenne par particule.

A travers la deuxième relation, on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits $PV = nRT$, par une méthode beaucoup plus générale que celle exposée au chapitre 1. Ce résultat montre que la température statistique T^* est bien la température de la Thermodynamique, à condition de choisir $k = R/N_A$. D'après le Principe Zéro de la Thermodynamique (égalisation des températures de systèmes à l'équilibre thermique), cette identification entre les températures statistique et thermodynamique, dès lors qu'elle est établie pour un système particulier, est valable pour tous les systèmes. L'identification entre grandeurs statistiques et thermodynamiques ayant été faite sur le cas du gaz parfait, nous omettrons l'astérisque * dans la suite.

Il apparaît ainsi une énergie thermique caractéristique kT , qui vaut environ 25 meV à la température ambiante. Du fait que $E/N = 3kT/2$, la longueur λ s'écrit encore :

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (2.32)$$

Elle est appelée longueur d'onde thermique (cf. Eqn. (1.6)).

2.4 Comportement entropique

L'équation d'état du gaz parfait a donc une origine fondamentalement entropique. C'est à dire que son comportement thermo-mécanique (sous l'effet d'une pression ou d'une température) n'a pas pour origine à l'échelle microscopique une interaction microscopique entre particules, puisque précisément ici les particules sont indépendantes. Un tel comportement entropique se retrouve dans différents systèmes physiques, que nous étudierons dans la suite. C'est le cas

12. Voir *Physique Statistique* de Diu et al., p. 151 : $\ln(W)$ est d'ordre N , le nombre de particules qui, dans un échantillon macroscopique, est de l'ordre du nombre d'Avogadro. Pour estimer $\ln \delta E$, la difficulté vient de ce que le logarithme d'une quantité ayant une dimension change lorsqu'on change d'unité. Si l'on choisit par exemple $\delta E = 10^{-3}J$, on trouve $\ln \delta E = -6,9$, ce qui est minuscule devant N . En choisissant comme unité l'eV, $\ln \delta E = 44$, ce qui est toujours minuscule devant N .

13. On remarque que la constante de Planck h disparaît des formules de la température et de la pression.

de l'élasticité des macromolécules ou encore du paramagnétisme de Langevin, deux situations où, comme dans le gaz parfait, les composantes microscopiques sont indépendantes.

2.5 Résumé des idées essentielles

Une configuration définie par la donnée des grandeurs physiques microscopiques, fournies par la Mécanique Quantique ou Classique, est un micro-état.

Une configuration définie par la donnée des grandeurs physiques macroscopiques de la Thermodynamique est un macro-état. Il est généralement réalisé par de très nombreux micro-états.

La moyenne dans le temps d'une grandeur qui fluctue équivaut à la moyenne sur une collection de systèmes identiques préparés de la même manière.

Un système isolé n'échange rien avec le monde extérieur. Son volume V , son nombre de particules N et son énergie E sont fixés. Pour un système isolé, tous les micro-états accessibles, en nombre W , sont également probables. L'entropie S est définie par :

$$S = k \ln W,$$

où $k = R/N_A$ est la constante de Boltzmann, avec R la constante des gaz parfaits et N_A le nombre d'Avogadro.

L'étude de l'équilibre thermique entre deux systèmes permet de définir la température T par :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}.$$

L'entropie du gaz parfait vaut :

$$S(N, V, E) = Nk \left(\frac{5}{2} - \ln(\rho \lambda^3) \right).$$

avec $\rho = N/V$ et $\lambda = \frac{h}{\sqrt{4\pi m E / (3N)}}$.

On distinguera les grandeurs intensives (température, pression, densité...) qui sont indépendantes de N et fluctuent en $1/\sqrt{N}$, des grandeurs extensives (nombre de particules, volume...) qui sont proportionnelles à N et fluctuent en \sqrt{N} .

2.6 Complément : Fluctuations

On considère l'échange d'une grandeur A conservée entre deux sous-systèmes d'un système isolé contenant N particules. On note A la valeur de cette grandeur pour le système 1. L'état d'équilibre, correspondant à la maximisation de $W(A)$, intervient pour une valeur de A notée A_0 . Autour de ce maximum, W a la forme gaussienne :

$$W(A) = W(A_0) \exp \left[-\frac{(A - A_0)^2}{2\Delta A^2} \right]. \quad (2.33)$$

Les fluctuations relatives sont d'ordre :

$$\frac{\Delta A}{A_0} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2.34)$$

En conséquence, l'entropie $S(A) = k \ln W(A)$ s'écrit autour du maximum (voir Fig. 2.7) :

$$S(A) \approx S(A_0) - \frac{k}{2\Delta A^2} (A - A_0)^2, \quad (2.35)$$

et l'on peut écrire :

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial A_{eq}} = 0 \\ \frac{\partial^2 S}{\partial A_{eq}^2} < 0. \end{cases} \quad (2.36)$$

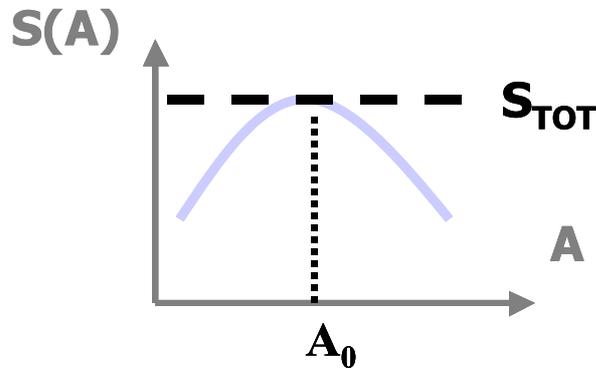


FIGURE 2.7 – *Maximum de l'entropie.*

Ceci permet d'écrire l'écart quadratique moyen ΔA en fonction de la dérivée seconde de l'entropie à l'équilibre :

$$\Delta A = \sqrt{\frac{k}{\left| \frac{\partial^2 S}{\partial A^2} \right|_{eq}}}. \quad (2.37)$$

Cependant, le système 1 + 2 étant isolé et à l'équilibre, ses micro-états sont équiprobables, et l'on peut aussi écrire son entropie totale $S_{TOT} = k \ln W_{TOT}$, où le nombre total de micro-états W_{TOT} s'obtient en intégrant la distribution gaussienne (2.33). On obtient ainsi

$$W_{TOT} = \int W(A) dA = \sqrt{2\pi\Delta A^2} W(A_0). \quad (2.38)$$

En conséquence :

$$S(A_0) = k \ln W(A_0) \text{ d'ordre } N, \quad (2.39)$$

et

$$S_{TOT} - S(A_0) = k \ln \sqrt{2\pi\Delta A^2} \text{ d'ordre } \ln N. \quad (2.40)$$

C'est dire que :

$$S_{TOT} \approx S(A_0). \quad (2.41)$$

L'entropie de l'état le plus probable est une excellente approximation de l'entropie totale.

2.7 Exercices

Ex2-1 : Sensibilité d'un système isolé à une perturbation extérieure

Cet exercice a pour objet d'illustrer l'extrême sensibilité des systèmes macroscopiques à de faibles perturbations extérieures : tout système classique, si bien isolé soit-il, soumis à des perturbations extérieures, si faibles soient-elles, est complètement imprédictible.

Nous considérons un volume $V = 1$ litre de gaz (azote, de masse molaire 28 g), à la température ordinaire (273 K) et sous une pression ordinaire (1 atm.).

A. Ordres de grandeur

1. Quel est le nombre N de molécules ?
2. Quelle est la masse m de chaque molécule ?
3. Quelle est la distance moyenne d entre molécules ?
4. Quelle est le rayon typique de la molécule r_0 ?
5. Quelle est la vitesse moyenne des molécules v ?
6. Calculer alors le libre parcours moyen ℓ , puis le temps moyen τ entre deux collisions.

B. Perturbation extérieure

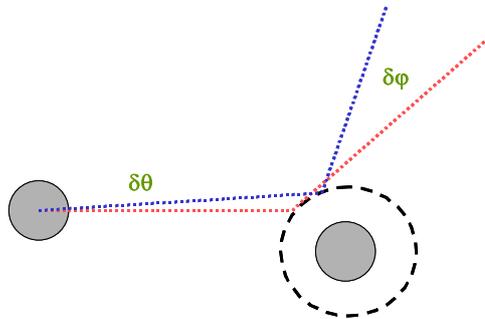


FIGURE 2.8 – Déviation d'une particule lors d'une collision.

Même si le système est "isolé" par des parois rigides, adiabatiques... , il reste une interaction

extérieure contre laquelle on ne peut pas isoler le système : l'interaction gravitationnelle. On va estimer l'influence de l'expérimentateur sur le mouvement des molécules. On considérera qu'il s'agit d'une masse $M = 75 \text{ kg}$ à une distance $D = 1 \text{ m}$. On va procéder à un calcul très grossier permettant de donner un ordre de grandeur, en estimant la perturbation apportée lors de la collision entre deux molécules. Ces deux molécules sont initialement distantes l'une de l'autre de ℓ , et leur vitesse relative vaut v .

1. Estimer l'écart entre les forces gravitationnelles subies par les deux molécules, puis la perturbation en accélération relative de ce système.
2. En déduire alors la déviation angulaire de la trajectoire avant le choc $\delta\theta$.
3. Faire un calcul d'ordre de grandeur (on donne la constante de gravitation $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ SI}$). Estimer ensuite la déviation angulaire de la trajectoire après le choc $\delta\phi$.
4. En remarquant que $\delta\phi \gg \delta\theta$, estimer la déviation angulaire minimum de la trajectoire après n collisions.
5. Au bout de combien de collisions cette déviation minimum est-elle égale à 1 radian (c'est à dire que la trajectoire de la molécule a été complètement perturbée par l'interaction gravitationnelle considérée) ? Estimer le temps associé.
6. Reprendre ce calcul pour l'influence d'un électron situé aux confins de l'univers.

Ex2-2 : Collision entre deux nuages de gaz interstellaires

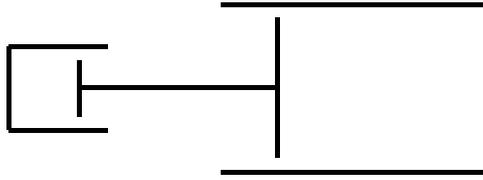
Dans la collision, les nuages échangent de l'énergie et de l'impulsion. Déterminer les conditions d'équilibre correspondantes. Identifier en particulier la grandeur intensive conjuguée de l'impulsion. *Indication* : L'énergie d'un nuage de masse M et d'impulsion P peut s'écrire $E = P^2/(2M) + E_0$, où E_0 représente l'énergie interne du nuage. L'entropie du nuage ne dépend que de cette énergie interne, donc elle est de la forme $S(E, P) = S_0(E - P^2/(2M))$.

Ex2-3 : Equilibre mécanique et thermique

Deux gaz sont laissés libres d'échanger de l'énergie et du volume selon le dispositif de la Fig. 2.9 (on suppose que la chaleur peut diffuser au travers des pistons et le long de la barre qui les lie). Ecrire les conditions d'équilibre de l'ensemble. Interpréter physiquement le résultat obtenu.

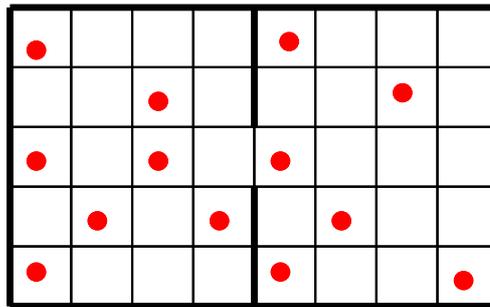
Ex2-4 : Capacité calorifique indépendante de la température

Déterminer l'entropie S puis le nombre de microétats W pour un système dont la capacité calorifique $C = \frac{\partial E}{\partial T}$ est indépendante de la température. Etudier le cas particulier où $C = aNk$,

FIGURE 2.9 – *Equilibre mécanique et thermique.*

où N est le nombre de particules et a est une constante.

Ex2-5 : Système à deux compartiments - Particules indiscernables

FIGURE 2.10 – *Deux compartiments : P cases identiques et N particules indiscernables.*

On considère un système à deux compartiments, mais on veut maintenant tenir compte du fait que, selon la mécanique quantique, des particules identiques sont indiscernables. On se propose d'étudier comment on peut alors justifier la répartition d'équilibre des particules. On adopte pour ce faire le modèle suivant. Chaque compartiment du récipient est assimilé à une boîte comportant P cases identiques, chacune pouvant contenir au plus une des N particules indiscernables du système.

1. Soit n le nombre de particules dans le compartiment de droite. Calculer le nombre $W(n)$ d'états possibles du système.

2. En déduire la valeur la plus probable de n .
3. Evaluer l'ordre de grandeur des fluctuations.

Ex2-6 : Système à deux niveaux - Température négative

Pour tous les systèmes usuels, dont une partie de l'énergie est de l'énergie cinétique, on peut montrer que le nombre de micro-états W est une fonction croissante de l'énergie. Il en est donc de même pour l'entropie, de sorte que la température est positive. Les températures *négatives* (correspondant à une décroissance de l'entropie avec l'énergie) ne concernent donc que des systèmes extrêmement particuliers¹⁴. Nous en donnons maintenant un exemple¹⁵. Il s'agit d'un système de N particules à deux niveaux d'énergie 0 et $\varepsilon > 0$.

1. Soit n le nombre de particules d'énergie ε , de sorte que l'énergie du système vaut $E = n\varepsilon$. Calculer l'entropie $S(E)$ du système en fonction de n (sans se limiter au voisinage de $n/2$). Faire une représentation graphique.
2. Calculer la température statistique T en fonction de n . Faire une représentation graphique. Que remarque-t-on ?
3. Calculer n en fonction de T , pour tout $T > 0$. Faire une représentation graphique.
4. Calculer $n/(N - n)$ en fonction de T .
5. Calculer et représenter graphiquement la capacité calorifique $C = \frac{\partial E}{\partial T}$ du système en fonction de T . Commenter

Ex2-7 : Elasticité entropique d'une chaîne 1D

Cet exercice se situe dans le prolongement de l'exercice 1-6. On considère un modèle de macromolécule, sous la forme d'une chaîne constituée de N segments de longueur a (avec $N \gg 1$). La longueur totale de la chaîne est donc $L = Na$. Une extrémité de la chaîne est à l'origine $\vec{0}$, l'autre extrémité est au point \vec{R} , et l'on peut écrire $\vec{R} = a \sum_i \vec{u}_i$ où les \vec{u}_i sont des vecteurs unitaires. On suppose que les \vec{u}_i ont des orientations indépendantes (on néglige leurs interactions liées au fait qu'ils sont susceptibles de se recouvrir). Dans le modèle unidimensionnel considéré ici ($\vec{u}_i = \pm \vec{e}_x$), les segments peuvent s'orienter vers la gauche ou la droite, et on note n le nombre de ceux qui sont orientés vers la droite. On note $\langle R \rangle$ la valeur moyenne de la longueur de la chaîne, comptée vers la droite. On applique maintenant

14. Il faut que le nombre d'états individuels soit fini, de sorte que le spectre d'énergie est borné. L'entropie est alors d'abord croissante puis décroissante.

15. Il peut s'agir d'une assemblée d'atomes dotés d'un moment magnétique μ , comme dans un cristal paramagnétique. Lorsque le cristal est plongé dans un champ magnétique uniforme B , l'énergie magnétique de chaque atome vaut $\pm\mu B$.

une force f à l'extrémité de la chaîne. L'élasticité de la chaîne est décrite par la relation entre $\langle R \rangle$ et la force f .

1. Qu'est ce qui change qualitativement par rapport au cas $f = 0$? Avez-vous une idée qualitative de la relation $\langle R \rangle (f)$?
2. Il manque cependant une information essentielle pour pouvoir poursuivre l'analyse. De quoi s'agit-il?
3. On considère une évolution quasi-statique réversible où sous l'effet de la force f , la chaîne s'allonge de dR . Quelle est l'expression du travail δW et de la chaleur δQ dans cette évolution? Que peut-on dire de l'évolution de l'énergie interne, et finalement de l'expression de la force en fonction de l'entropie S ?
4. On utilise alors la formule de Boltzmann qui fait le lien entre l'entropie macroscopique S et le nombre de micro-états W : $S = k \ln W$. Mener alors le calcul.
5. Quelle est la limite de cette approche?
6. Représenter l'allure de $\langle R \rangle$ en fonction de f . Montrer que dans la limite qui vient d'être discutée, la chaîne vérifie la loi de l'élasticité de Hooke, c'est-à-dire une relation linéaire $f = r \langle R \rangle$, dont on déterminera le coefficient d'élasticité r .

Ex2-8 : Elasticité entropique d'une chaîne 3D

Cet exercice se situe dans le prolongement des exercices 1-6 et 7 et 2-7. On considère maintenant un modèle discret à trois dimensions : $\vec{u}_i = \pm \vec{e}_{x,y,z}$. L'élasticité de la chaîne est décrite par la relation entre $\langle \vec{R} \rangle$ et la force \vec{f} appliquée à l'extrémité de la chaîne. En utilisant les mêmes arguments que dans l'exercice 2-2, calculer $\langle \vec{R} \rangle (\vec{f})$, et le module élastique.

Ex2-9 : Entropie d'un gaz parfait

On considère une assemblée de N particules de masse m occupant un volume V , et d'énergie totale E . Il s'agit uniquement d'énergie cinétique s'agissant d'un gaz parfait.

1. Quel est l'espace des micro-états accessibles $\Sigma(N, V, E)$?
2. On propose de dénombrer les micro-états $W(N, V, E)$ à partir de l'aire de $\Sigma(N, V, E)$. Ceci conduit à introduire le volume élémentaire $C(N)$ d'un micro-état, dont la dimension est une longueur multipliée par une quantité de mouvement (ML^2T^{-1}) à la puissance $3N$ (l'expression de $C(N)$ est donnée par la mécanique quantique) :

$$W(N, V, E) = \frac{1}{C(N)} \int_{\Sigma(N, V, E)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N. \quad (1)$$

2a. Faire d'abord l'intégration sur les variables d'espace.

2b. Faire ensuite l'intégration sur les variables d'impulsion. On introduira $\Phi(R, M)$ l'aire d'une hypersphère de rayon R dans un espace de dimension M :

$$\Phi(R, M) = MK(M)R^{M-1} \text{ avec } K(2p) = \frac{\pi^p}{p!} \text{ et } K(2p+1) = \frac{2^{2p+1}\pi^p p!}{(2p+1)!}. \quad (2)$$

3. Utiliser la formule de Stirling ($n! \simeq (n/e)^n \sqrt{2\pi n}$) pour obtenir une expression de la forme :

$$W(N, V, E) \propto \left(\frac{V^\alpha E^\beta}{N^\gamma} \right)^N. \quad (3)$$

Identifier α , β , γ et le préfacteur.

4. En déduire l'entropie statistique $S(N, V, E)$ du gaz parfait. On introduira une constante $A(N)$, fonction de $C(N)$.

Ex2-10 : Equation d'état d'un gaz parfait

1. Calculer la température statistique T du gaz parfait, et en déduire l'énergie cinétique moyenne par particule. Calculer cette énergie thermique à la température ambiante.

2. Calculer la pression P du gaz parfait, et retrouver l'équation d'état du gaz parfait. Comment faut-il choisir k pour faire le lien entre les grandeurs statistiques et les grandeurs thermodynamiques ?

Chapitre 3

Equilibre thermique

Introduction

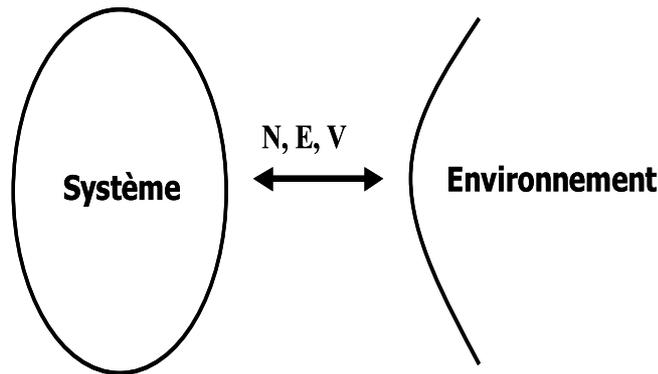
Dans la foulée des travaux précurseurs de Boltzmann, Gibbs construit dans les années 1880 une généralisation de la mécanique statistique aux systèmes à grand nombre de degrés de liberté (non nécessairement liés aux mouvements de particules), introduit la notion de moyenne d'ensemble, et distingue le cas du système isolé de celui de l'équilibre thermique.

Dans ce chapitre, on va poursuivre la description statistique d'un système constitué de N particules, d'énergie E occupant un volume V . Au chapitre précédent, nous avons défini les micro-états d'un tel système et énoncé l'hypothèse d'équiprobabilité de ces micro-états lorsque le système est isolé. L'étude de l'équilibre de deux tels systèmes en contact nous a ensuite permis de donner une interprétation statistique des notions de température, d'entropie et de pression. Cependant, la situation la plus fréquente en pratique est celle où le système est en équilibre avec son environnement, avec lequel il peut échanger de l'énergie (*équilibre thermique*), des particules (*équilibre osmotique*) ou du volume (*équilibre mécanique*) (voir Fig. 3.1).

Dans ce chapitre, nous allons étudier en détail l'équilibre thermique. Nous introduirons tout d'abord la notion de thermostat (Sec. 3.1), puis montrerons que la probabilité des micro-états est donnée par la distribution de Boltzmann-Gibbs (Sec. 3.2). Nous discuterons ensuite le théorème d'équipartition de l'énergie (Sec. 3.3), et introduirons ensuite un outil important, la fonction de partition (Sec. 3.4), dont nous montrerons quelques applications, en particulier pour le gaz parfait (Sec. 3.5).

3.1 Thermostat

Nous avons vu au chapitre précédent que lorsque deux systèmes sont en contact et peuvent échanger une grandeur X conservative (énergie, nombre de particules, volume), l'état d'équilibre correspond à la répartition de la grandeur X entre les deux systèmes qui maximise le nombre de micro-états du système global.

FIGURE 3.1 – *Equilibre avec l'environnement.*

Du point de vue thermodynamique, l'équilibre thermique (échange d'énergie¹), correspond à l'égalité des températures. Ceci a alors conduit à définir la température T (il sera souvent plus simple de manipuler son inverse $\beta = 1/kT$) en fonction de la dépendance du nombre de micro-états par rapport à l'énergie E :

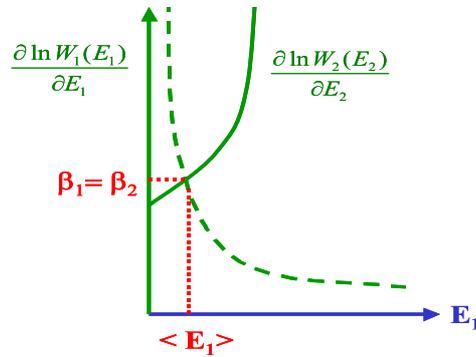
$$\beta(E) = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln W(E)}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E}. \quad (3.1)$$

Or, la dépendance du nombre des micro-états d'un système de N particules en fonction de son énergie E est de la forme $W(E) \simeq E^{\alpha N}$ où α est d'ordre unité ($\alpha = 3/2$ pour le gaz parfait, voir Eq. (2.25)). Ainsi $\beta(E) = \alpha N/E$. L'équilibre thermique de deux systèmes de taille N_1 et N_2 partageant une énergie E est tel que $E_1 + E_2 = E$ et $E_1/N_1 = E_2/N_2$, soit $E_i = (N_i/N)E$. Les variations infinitésimales des températures d'équilibre $\beta_1 = \beta_2 = \beta^{eq} = \alpha N/E$ lors d'un échange d'énergie entre les deux systèmes vérifient $d\beta_i = -\beta^{eq} dE_i/E_i$, d'où $d\beta_1/d\beta_2 = N_2/N_1$.

En conséquence, si l'un des deux systèmes est très grand devant l'autre ($N_2 \gg N_1$), alors celui-ci absorbe presque toute l'énergie de l'ensemble, et sa variation de température autour de l'équilibre est négligeable en regard de celle du petit système (voir Fig. 3.2). Ce grand système apparaît ainsi comme un réservoir d'énergie, de température fixée. C'est ce que l'on appelle un *thermostat*, c'est à dire un système dont la température est constante, quels que soient ses échanges d'énergie avec l'extérieur.

C'est le cas de l'environnement d'un système macroscopique. Mais on peut aussi isoler un petit sous-système au sein d'un grand système, et étudier l'équilibre thermique de ce sous-

1. On rappelle que l'additivité de l'énergie suppose une interaction assez faible entre les deux systèmes.

FIGURE 3.2 – *Equilibre thermique avec un thermostat.*

système *au sein* du grand système qui assure sa *thermalisation*. Le sous-système n'est même pas nécessairement macroscopique ; il peut s'agir d'une seule particule ou d'un seul degré de liberté, ce que nous appellerons *composante microscopique*. Le premier cas (grand système à l'équilibre avec son environnement) correspond à la vision de Gibbs. Le deuxième cas (*composante microscopique* au sein d'un grand système) correspond à la vision de Boltzmann.

3.2 Distribution de Boltzmann-Gibbs

Nous considérons un système à N particules (où N peut valoir 1) en contact thermique avec un thermostat de température T (ou β). On peut dire plus simplement que le système est à la température T (ou β). Nous allons alors démontrer que les micro-états ne sont plus équiprobables mais que leur probabilité décroît exponentiellement avec l'énergie du micro-état :

$$p_i \propto \exp(-\beta E_i). \quad (3.2)$$

Cette distribution de probabilité s'appelle la distribution de Boltzmann-Gibbs, ou encore la distribution *canonique*. C'est un des résultats les plus importants de la physique statistique. L'énergie thermique kT constitue ainsi une énergie caractéristique du système à l'équilibre thermique. Elle est d'ordre 25 meV à la température ambiante.

3.2.1 Démonstration

La température du thermostat est fixée. Par définition, $k\beta = \partial S_{th}/\partial E$, donc $S_{th}(E) = k\beta E + Cte$, et, par la formule de Boltzmann (Eqn. (2.11)) le nombre de microétats $W_{th}(E) \propto \exp \beta E$. L'ensemble (système + thermostat) est un système isolé, d'énergie totale fixée E_T , auquel on peut appliquer le principe d'équiprobabilité des micro-états. Les micro-états, en nombre W , de l'ensemble (système + thermostat) sont des états (i, j) combinant un état i du système et un état j du thermostat, dont on note $p_{i,j}$ la probabilité. Lorsque le système est dans un micro-état i d'énergie E_i , le thermostat a une énergie $E_T - E_i$. Le nombre de ses micro-états est donc $W_{th}(E_T - E_i) \propto \exp(\beta(E_T - E_i))$. Ainsi

$$p_i = \sum_j p_{i,j} = \frac{W_{th}(E_T - E_i)}{W}. \quad (3.3)$$

D'où, $p_i \propto \exp(-\beta E_i)$. Ainsi, lorsque l'énergie du système augmente, le nombre des micro-états accessibles au système décroît exponentiellement².

3.2.2 Application au gaz parfait

Un premier exemple de la distribution de Boltzmann-Gibbs a été donné par la distribution des vitesses, détaillée au chapitre 1.

Un deuxième exemple est celui de l'*atmosphère isotherme*. On considère un gaz parfait, à la température T (ou β), plongé dans un potentiel $V(\vec{r})$. On a au total N particules. L'énergie de chaque particule est la somme du potentiel $V(\vec{r})$ et de l'énergie cinétique $\vec{p}^2/2m$. A l'équilibre thermique, la probabilité que l'état de cette particule soit dans l'élément de volume $d\vec{r}$ avec une impulsion \vec{p} à $d\vec{p}$ près est proportionnelle à la probabilité de Boltzmann-Gibbs $p(\vec{r}, \vec{p}) = \exp(-\beta(V(\vec{r}) + \vec{p}^2/2m))d\vec{r}d\vec{p}$, qui doit être normalisée de sorte que son intégrale soit égale à 1. En sommant sur l'impulsion, on en déduit que la probabilité que la particule soit dans l'élément de volume $d\vec{r}$ est proportionnelle à $\exp(-\beta V(\vec{r}))d\vec{r}$. Par ailleurs, si $\rho(\vec{r})$ est la densité moyenne, alors $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ représente le nombre moyen de particules dans le volume $d\vec{r}$ et est telle que l'intégrale sur tout l'espace est égale à N . Toutes la particules étant identiques, les probabilités $p(\vec{r}, \vec{p})$ sont identiques pour toutes les particules. En conséquence $\rho(\vec{r})d\vec{r} = N \int p(\vec{r}, \vec{p})d\vec{r}d\vec{p}$. Ainsi :

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{0}) \exp(-\beta V(\vec{r})). \quad (3.4)$$

$V(z) = mgz$, où m est la masse d'une particule. Ainsi la densité d'un gaz dans le champ de pesanteur varie exponentiellement :

$$\rho(z) = \rho(0) \exp(-z/H), \quad (3.5)$$

avec une hauteur caractéristique $H = kT/mg$, soit quelques dizaines de kilomètres à 300 K. Cette expression ne s'applique qu'approximativement à l'atmosphère terrestre, qui est loin

². Nous verrons au chapitre 4 une autre démonstration plus formelle, qui utilise les multiplicateurs de Lagrange.

d'être isotherme³. Le résultat est cependant correct aussi bien qualitativement (allure de la décroissance de ρ avec l'altitude), qu'en ce qui concerne l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'atmosphère. Contrairement aux objets macroscopiques, les molécules constituant l'atmosphère ne tombent pas dans le champ de pesanteur de la Terre. Compte tenu de la faible masse des molécules, la contribution entropique l'emporte sur la contribution gravitationnelle pour les basses altitudes. Dans le même esprit, on pourra regarder l'exercice 3-3 qui explique la mesure historique du nombre d'Avogadro par Jean Perrin.

3.3 Théorème d'équipartition de l'énergie

Considérons un système dont l'énergie E dépend quadratiquement de la variable q de son espace des phases : $E = aq^2 +$ d'autres termes indépendants de q . Utilisant l'Annexe *Mathématiques* :

$$\langle aq^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} aq^2 \exp(-\beta aq^2) dq}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta aq^2) dq} = \frac{1}{2\beta}, \quad (3.6)$$

soit

$$\boxed{\langle aq^2 \rangle = \frac{kT}{2}}. \quad (3.7)$$

Ainsi $\langle aq^2 \rangle$ est indépendant de a : q^2 s'ajuste à l'équilibre de telle sorte que aq^2 soit égal à $kT/2$. Ce théorème, présenté par Maxwell en 1860, précise l'estimation de l'énergie moyenne d'une composante microscopique, d'ordre kT .

3.4 Fonction de partition

La normalisation $\sum_i p_i = 1$ conduit à introduire la grandeur sans dimension

$$\boxed{Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta E_i)}, \quad (3.8)$$

appelée *fonction de partition*⁴, de sorte que :

$$\boxed{p_i = \frac{1}{Z(\beta)} \exp(-\beta E_i)}. \quad (3.9)$$

3. Si l'on part plutôt de l'hypothèse d'une atmosphère adiabatique (considérant que les mouvements désordonnés des masses d'air à haute altitude empêchent les échanges thermiques), on écrit $PV^\gamma = cte$ avec $\gamma = 5/3$ ou $7/3$ pour un gaz mono ou di-atomique. La décroissance de la température avec l'altitude s'écrit, après quelques lignes de calcul : $dT/dz = -(mg/kT)(\gamma - 1)/\gamma$.

4. de l'allemand, Zustandsomme.

La fonction de partition $Z(\beta)$ est une grandeur statistique très importante, à l'aide de laquelle on peut calculer les grandeurs thermodynamiques pour un système à l'équilibre. On peut ainsi déduire simplement de $Z(\beta)$ la valeur moyenne de l'énergie :

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i. \quad (3.10)$$

et ses fluctuations :

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial \exp -\beta E_i}{\partial \beta} = - \sum_i p_i E_i = - \langle E \rangle. \quad (3.11)$$

Donc :

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (3.12)$$

On remarque ensuite que :

$$\frac{\partial p_i}{\partial \beta} = -p_i(E_i - \langle E \rangle), \quad (3.13)$$

dont on déduit :

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \sum_i p_i E_i (E_i - \langle E \rangle) = \sum_i p_i E_i^2 - \left(\sum_i p_i E_i \right) \langle E \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (3.14)$$

Ainsi :

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}. \quad (3.15)$$

On en déduit que $\ln Z$ est une fonction convexe.

3.4.1 Composantes indépendantes

Considérons un système macroscopique à la température T (ou β), décomposable en N composantes *indépendantes*, c'est à dire interagissant faiblement entre elles. Il peut s'agir de N particules sans interaction, comme dans un gaz parfait, mais aussi d'autres sous-systèmes, tels que des oscillateurs harmoniques associés aux vibrations des atomes dans un solide, les maillons indépendants d'une macro-molécule ou les moments magnétiques dans un corps paramagnétique. Chaque composante α est à l'équilibre thermique à la température T (ou β) avec le reste du système, et voit sa fonction de partition z_α définie à l'aide de ses micro-états i_α :

$$z_\alpha = \sum_{i_\alpha} \exp(-\beta E_{i_\alpha}). \quad (3.16)$$

Un micro-état i du système est défini par l'ensemble des micro-états i_α de chaque composante. Compte-tenu de l'additivité de l'énergie et de l'indépendance des composantes :

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_{i_1, \dots, i_\alpha, \dots} \exp(-\beta(E_{i_1} + \dots + E_{i_\alpha} + \dots)) = \prod_\alpha \sum_{i_\alpha} \exp -\beta E_{i_\alpha} = \prod_\alpha z_\alpha. \quad (3.17)$$

La fonction de partition du grand système est le produit des fonctions de partition des sous-systèmes. Ainsi les propriétés du système macroscopique s'obtiennent comme des produits sur ses N composantes. En particulier, si les N composantes sont identiques, on aura simplement :

$$Z = z^N. \quad (3.18)$$

La formule précédente est valable si les composantes sont discernables, par exemple s'il s'agit de degrés de liberté de sites distincts. En revanche, s'il s'agit de N particules indiscernables, comme dans le cas du gaz parfait, il s'introduit un facteur $N!$ ⁵ :

$$Z = \frac{z^N}{N!}. \quad (3.19)$$

En fait, les systèmes à composantes indépendantes sont les seuls pour lesquels on sait vraiment effectuer des calculs exacts. Le cas des systèmes à composantes couplées, c'est-à-dire en interaction, nécessite l'introduction d'approximations et sera discuté au chapitre 8.

3.4.2 Fluctuations de l'énergie

L'énergie d'un système isolé est fixée. Par contre, l'énergie d'un système à l'équilibre thermique fluctue. La probabilité $p(E)$ que l'énergie du système soit égale à E est la somme des probabilités des micro-états d'énergie E :

$$p(E) = \sum_{E_i=E} p_i = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{E_i=E} \exp(-\beta E_i) = \frac{1}{Z(\beta)} W(E) \exp(-\beta E). \quad (3.20)$$

La normalisation $\int p(E) dE = 1$ permet alors d'exprimer la fonction de partition à l'aide du nombre de micro-états $W(E)$:

$$Z(\beta) = \int_0^\infty W(E) \exp(-\beta E) dE. \quad (3.21)$$

Pour un système de N particules, $W(E)$ est de la forme $E^{\alpha N}$ avec α d'ordre unité (voir Sec. 3.1). Ceci est vrai aussi pour une composante microscopique dont l'espace des états est continu (avec $N = 1$). On en déduit que :

$$Z(\beta) \propto \beta^{-(\alpha N + 1)} \Gamma(\alpha N + 1), \quad (3.22)$$

5. Cette expression correspond à l'approximation de Maxwell-Boltzmann, et est valable dans la limite où le gaz parfait peut être considéré comme classique, c'est à dire si la longueur d'onde thermique est nettement plus petite que la distance moyenne entre particules.

où $\Gamma(x)$ est définie en Annexe *Mathématiques*. La valeur moyenne et les fluctuations de l'énergie valent en conséquence :

$$\begin{cases} \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = (\alpha N + 1)kT, \\ \Delta E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = (\alpha N + 1)(kT)^2. \end{cases} \quad (3.23)$$

Il en résulte que :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\alpha N + 1}}. \quad (3.24)$$

Pour un système macroscopique, la distribution $p(E)$, produit de la fonction $W(E)$ très rapidement croissante par la fonction $\exp(-\beta E)$ très rapidement décroissante, est très étroite : $\Delta E/\langle E \rangle \ll 1$ (voir Fig. 3.3). La répartition de l'énergie est gaussienne :

$$p(E) = p(\langle E \rangle) \exp\left(-\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{2\Delta E^2}\right). \quad (3.25)$$

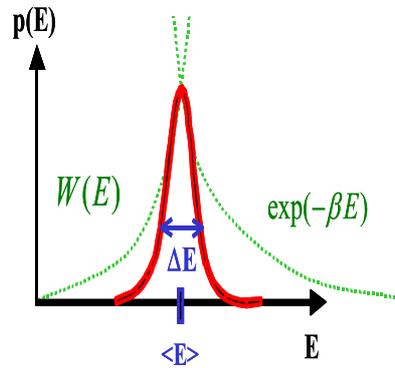


FIGURE 3.3 – *Distribution de l'énergie.*

Par contre, pour une composante microscopique dont l'espace des états est continu, l'énergie moyenne est de l'ordre de kT , et les fluctuations de l'énergie sont du même ordre : l'énergie est donc mal définie.

3.5 Application au gaz parfait

Nous avons déjà étudié les propriétés statistiques du gaz parfait en tant que système isolé au chapitre 2. Nous considérons cette fois un gaz parfait (N particules, volume V) en contact avec un thermostat à la température T (ou β). La fonction de partition $Z(N, V, T)$ s'exprime en fonction du nombre de micro-états $W(N, V, E)$:

$$Z(N, V, T) = \int_0^{\infty} W(N, V, E) \exp(-\beta E) dE. \quad (3.26)$$

D'après l'expression de $W(N, V, E)$ établie au chapitre 2 (Eqn. (2.25)), le fait que $\int_0^{\infty} dx x^\alpha e^{-x} = \alpha!$, et en introduisant la *longueur d'onde thermique* :

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (3.27)$$

la fonction de partition prend l'expression simple suivante :

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3(T)} \right)^N. \quad (3.28)$$

L'énergie moyenne et les fluctuations de l'énergie valent :

$$\begin{cases} \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = 3N \frac{\partial \ln \lambda(T)}{\partial \beta} = \frac{3NkT}{2}, \\ \Delta E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{3N}{2} \frac{\partial kT}{\partial \beta} = \frac{3N(kT)^2}{2}. \end{cases} \quad (3.29)$$

Le fait nouveau par rapport au cas où le gaz parfait est isolé est l'estimation des fluctuations d'énergie :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{3N/2}}. \quad (3.30)$$

Une autre manière de mener le calcul consiste à remarquer que le système se décompose en N particules indépendantes et indiscernables. La fonction de partition s'écrit alors en fonction de la fonction de partition à une particule $z(V, \beta)$:

$$Z(N, V, \beta) = \frac{z(V, \beta)^N}{N!}. \quad (3.31)$$

Celle-ci vaut⁶

6. Elle peut aussi se calculer à l'aide de la densité d'états $D(V, e) = V \frac{m^{3/2} e^{1/2}}{\sqrt{2\pi^2 h^3}}$ (voir la section "Elements de Mécanique Quantique du chapitre 1) :

$$z(V, \beta) = \int_0^{\infty} D(V, e) \exp(-\beta e) de = \frac{V}{\lambda^3(T)}.$$

$$\begin{aligned} z(V, \beta) &= \int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \exp\left(\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) = \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(\beta \frac{p^2}{2m}\right) \right)^3 \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) \right)^3 = \frac{V}{\lambda^3(T)}. \end{aligned} \tag{3.32}$$

3.6 Résumé des idées essentielles

Lorsqu'un système est à l'équilibre thermique avec un thermostat, qui lui impose sa température T (ou $\beta = 1/kT$), ce qu'on appelle *ensemble canonique*, ses micro-états ne sont plus équiprobables mais suivent la distribution de Boltzmann-Gibbs :

$$p_i = \frac{1}{Z(\beta)} \exp(-\beta E_i),$$

où E_i est l'énergie du micro-état et Z est la fonction de partition :

$$Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta E_i).$$

La fonction de partition permet de calculer simplement les moments de E :

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

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}.$$

Les fluctuations relatives de l'énergie sont de l'ordre de $1/\sqrt{N}$, si N est le nombre de composantes du système. L'énergie moyenne est ainsi définie avec une grande précision pour un système macroscopique.

Lorsque le système peut être décomposé en une assemblée de N composantes indépendantes, la fonction de partition se factorise. Si ces composantes sont identiques, de fonction de partition z , la fonction de partition globale s'écrit z^N ou $z^N/N!$ selon que les composantes sont discernables ou non.

3.7 Exercices

Ex3-1 : Dissolution d'un cachet d'aspirine

Vous savez certainement que pour dissoudre plus rapidement un cachet d'aspirine, vous avez intérêt à utiliser de l'eau chaude. Nous vous proposons de mener cette expérience de façon quantitative, en mesurant le temps τ de dissolution en fonction de la température T (au moins cinq mesures entre 0°C et 100°C). Tracer alors $-\log(\tau)$ en fonction de $1/T$ (exprimée en K^{-1}). Quelle loi simple voyez-vous apparaître ? Que peut-on déduire de la pente de la courbe mesurée ?

Ex3-2 : Système à deux niveaux

L'un des exemples les plus simples d'un système à deux niveaux est celui d'une particule unique, de moment magnétique associée au spin μ , placée dans un champ magnétique B . Son énergie peut alors être égale à $\pm\mu B$. On se propose d'analyser le comportement d'un tel système à deux niveaux au moyen de sa fonction de partition. Pour simplifier les expressions, on prend le niveau le plus bas comme énergie 0 et on note ε l'autre niveau d'énergie. L'énergie du système peut alors être soit 0, soit ε .

1. Déterminer la fonction Z de partition du système. En déduire l'énergie moyenne $\langle E \rangle$, que l'on tracera en fonction de T . En déduire ensuite ses fluctuations ΔE , que l'on tracera aussi en fonction de T . Préciser les limites pour $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
2. Donner l'expression de l'entropie S . On rappelle que $S = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle)$. Préciser les limites pour $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$ et expliquer physiquement ces valeurs extrêmes.
3. L'expression de la capacité calorifique (à volume constant) est $C = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)$. Comment s'exprime-t-elle en fonction de ΔE ? Montrer qu'elle présente un maximum en déterminant les limites qu'elle prend pour $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$. En faire un tracé indicatif. Expliquer les comportements asymptotiques.

Ex3-3 : Mesure du nombre d'Avogadro

Dans les années 1900, Jean Perrin a réalisé une expérience permettant de visualiser l'équilibre statistique d'une atmosphère fictive sous l'effet de l'agitation thermique, ce qui lui a permis d'en déduire une estimation du nombre d'Avogadro N_A (voir son livre *Les atomes*). Le principe de cette expérience consiste à utiliser des particules assez grosses pour être visibles au microscope, mais en même temps assez petites pour être sensibles à l'agitation thermique. Il s'agit d'une suspension de petites sphères identiques de rayon r et de masse volumique $\rho = 1,2\text{g.cm}^{-3}$ dans de l'eau (masse volumique $\rho_e = 1\text{g.cm}^{-3}$). Jean Perrin a observé au microscope la répartition statistique de ces sphères en fonction de l'altitude z , à la température ambiante $T = 300\text{K}$. Quelle est la forme de cette répartition ? Quelle épaisseur caractéristique H apparaît ? Quelle est la contrainte sur r pour que les particules ne sédimentent pas au fond de la cuve ?

Ex3-4 : Elasticité entropique

On reprend le problème de l'élasticité entropique d'une macromolécule, étudié au chapitre 2. La macromolécule est modélisée comme une chaîne de N segments de longueur a (avec $N \gg 1$). La longueur totale de la chaîne est donc $L = Na$. Une extrémité de la chaîne est à l'origine $\vec{0}$, l'autre extrémité est au point \vec{R} , et l'on peut écrire $\vec{R} = a \sum_i \vec{u}_i$ où les \vec{u}_i sont des vecteurs unitaires. On suppose que les \vec{u}_i ont des orientations indépendantes (on néglige leurs interactions liées au fait qu'ils sont susceptibles de se recouvrir). On exerce une force \vec{f} à l'extrémité de la chaîne, et l'on note $\langle \vec{R} \rangle$ la position moyenne de l'extrémité de la chaîne. L'élasticité de la chaîne est décrite par la relation entre $\langle \vec{R} \rangle$ et \vec{f} . La macromolécule est à l'équilibre avec un thermostat à la température T (ou β).

1. Calculer la fonction de partition, en attribuant à la chaîne une énergie potentielle $E = -\vec{f} \cdot \vec{R}$, et utiliser le fait que les segments sont indépendants. On utilisera ici un modèle continu pour les orientations.

2. Montrer que :

$$\langle \vec{R} \rangle = NaL(\beta fa)\vec{u}, \quad (1)$$

où \vec{u} est le vecteur unitaire dans la direction de \vec{f} et où $L(x) = \coth x - 1/x$.

3. En déduire le coefficient d'élasticité de la chaîne, dans la limite $\beta fa \ll 1$.

4. Comparer les estimations de la relation entre \vec{f} et $\langle \vec{R} \rangle$ obtenues au chapitre 2 à partir du calcul de $P(\vec{R})$ - en l'absence de \vec{f} , et dans cet exercice, à partir de la fonction de partition - en présence de \vec{f} .

5. Nous allons reprendre le calcul de $P(\vec{R})$, en présence de \vec{f} . Nous considérons un modèle sur réseau 3D (orientations $\pm x, y$ ou z), avec $\vec{f} = f\vec{e}_x$. Quelle est la répartition statistique des orientations $\pi_{\pm x, y, z}$? Indiquer la proportion de segments selon $\pm x$, en particulier pour $f \rightarrow \infty$ et $f \rightarrow 0$.

6. Nous nous restreignons maintenant à l'analyse selon x (le nombre de segments n_x est donc égal à $n\pi_x$), et on note p la probabilité qu'un segment soit orienté selon $-x$ ($1 - p$ selon $+x$). Donner la valeur de p , sa valeur pour une force nulle et quand $f \rightarrow \pm\infty$. En déduire la position moyenne de l'extrémité de la chaîne.

7. Calculer enfin les fluctuations et commenter.

Ex3-5 : Paramagnétisme de Langevin

On considère une assemblée de N particules magnétiques. Chaque particule possède un moment magnétique permanent, associé au spin de l'électron, $\vec{\mu}_i = \mu\vec{u}_i$, où μ est le magnéton

de Bohr ($\hbar e/(2m_e) \simeq 9,27 \times 10^{-24} J/T$). Les vecteurs \vec{u}_i sont unitaires, de direction a priori quelconque. On définit alors l'aimantation \vec{m} de ce système comme la direction moyenne du vecteur unitaire \vec{u} :

$$\vec{m} = \frac{1}{N\mu} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{u}_i = \langle \vec{u} \rangle = \sum_{\vec{u}} \vec{u} p(\vec{u}), \quad (1)$$

où l'on a introduit la probabilité $p(\vec{u})$.

1. Que vaut l'aimantation dans le cas où les orientations sont équiprobables ?

L'assemblée de particules est plongée dans un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$. L'énergie potentielle E d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ vaut :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -h \cos \theta, \quad (2)$$

où θ est l'angle entre le moment magnétique et la direction \vec{e}_z du champ magnétique, et $h = \mu B$.

On s'intéresse maintenant à l'effet de la température T (on note $\beta = 1/(kT)$) sur l'aimantation. Une hypothèse fondamentale pour poursuivre le calcul est que les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux.

2. Que vaut alors la probabilité $p(\vec{u})$?

3. Que vaut la fonction de partition à une particule z ?

4. Faire l'analogie avec le problème des macromolécules.

5. Exprimer alors l'aimantation moyenne \vec{m} à l'aide de la fonction de Langevin $L(x)$. Tracer m en fonction de βh . Commenter. On définit la susceptibilité χ par la relation :

$$\vec{m} = \chi \vec{B}. \quad (3)$$

Que vaut la susceptibilité pour $\beta h \ll 1$?

6. En fait, le moment magnétique de l'électron est quantifié (*spin*). Sa projection sur n'importe quelle direction vaut μs_i avec $s_i = \pm 1$. Quelle est la nouvelle relation entre m et βh ?

Ex3-6 : Capacité thermique d'un gaz parfait

La capacité thermique à volume constant C_V est la dérivée par rapport à la température de l'énergie interne E . Calculer E puis C_V pour N particules de gaz parfait à la température T .

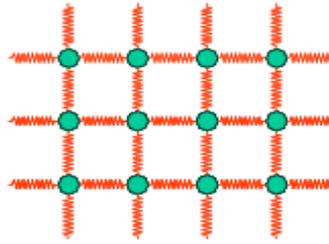


FIGURE 3.4 – Schéma des liaisons interatomiques dans un solide cristallin.

Ex3-7 : Capacité thermique des solides

On considère un solide cristallin monoatomique, dans lequel les N atomes de masse m sont situés aux noeuds d'un réseau parfaitement régulier (distance interatomique a) - voir Fig. 3.4. En réalité, du fait de l'agitation thermique, ce sont les positions moyennes qui se situent aux noeuds du réseau. Chaque atome vibre autour du point d'équilibre vers lequel le ramène une force de rappel quand il en est écarté. L'augmentation de l'énergie interne du solide avec la température vient de l'accroissement de l'amplitude des vibrations.

On admet que les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sont bien décrits par $3N$ oscillateurs harmoniques *identiques, discernables et indépendants* de pulsation ω , et d'énergie au repos $-\varepsilon_0$.

1. En notant x l'écart à la position d'équilibre, écrire l'expression de l'énergie de chaque oscillateur harmonique, en notant K la constante de rappel.
2. Calculer son énergie moyenne à l'aide du théorème d'équipartition.
3. Rappeler l'ordre de grandeur de ε_0 , m et a . Donner alors un ordre de grandeur réaliste pour K , puis pour ω .
4. Montrer que la fonction de partition de chaque oscillateur harmonique vaut (en notant $\hbar = h/(2\pi)$) :

$$z(\beta) = \frac{kT}{\hbar\omega} \exp(\beta\varepsilon_0).$$

5. Calculer alors la fonction de partition $Z(N, \beta)$ du solide.

6. Calculer la valeur moyenne de l'énergie du solide $\langle E \rangle$.
7. En déduire la capacité thermique du solide C .

Chapitre 4

La Thermodynamique retrouvée

Introduction

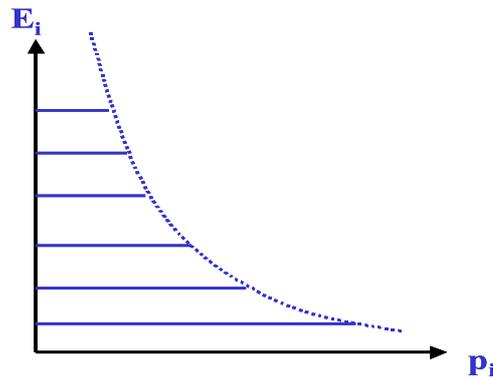
Avant de poursuivre dans l'étude de l'équilibre osmotique au chapitre 5, nous voulons dans ce chapitre faire le lien entre les descriptions statistique et thermodynamique des états de la matière. A l'équilibre thermique, les micro-états ne sont plus équiprobables, et ceci va nous conduire à donner une définition plus générale de l'entropie statistique (Sec. 4.1). La description statistique des systèmes à l'équilibre va alors se fonder sur le postulat de maximum de cette entropie, compte tenu des contraintes subies par le système (Sec. 4.2). Nous montrerons que cette description statistique est bien conforme aux principes de la thermodynamique, et donnerons une interprétation statistique de la chaleur (Sec. 4.3). Nous construirons une énergie libre statistique minimale à l'équilibre, et ferons le lien avec l'énergie libre thermodynamique (Sec. 4.4). Enfin, nous conclurons sur la limite thermodynamique des grands systèmes (Sec. 4.5).

4.1 Entropie statistique de Gibbs

La description statistique du système que nous allons poursuivre dans ce chapitre se fonde toujours sur l'hypothèse que le système peut être dans un très grand nombre de micro-états i , d'énergie E_i , et dont la probabilité de réalisation est p_i (avec $\sum_i p_i = 1$) (voir Fig. 4.1).

Nous avons vu au chapitre 2 que, pour un système isolé, les micro-états en nombre W sont équiprobables ($p_i = 1/W$), ce qui a conduit Boltzmann à définir l'entropie statistique par $S = k \ln W$. Cependant, lorsque le système n'est plus isolé, mais soumis à certaines contraintes (par exemple, sa température est imposée à l'équilibre thermique), l'équiprobabilité n'est plus valable, de sorte qu'il faut une définition plus générale de l'entropie statistique, valable pour des p_i a priori quelconques. Celle-ci a été proposée par Gibbs¹ :

1. On peut en voir l'origine en raisonnant non pas sur les micro-états du système, mais sur les niveaux d'énergie α , éventuellement non dénombrables, que peuvent occuper chaque particule (micro-états pour une particule). Les N particules du système macroscopique se répartissent sur ces niveaux d'énergie selon $n_\alpha = p_\alpha N$ (avec $\sum_\alpha n_\alpha = N$). Un micro-état du système est alors une répartition des particules $(p_1, \dots, p_\alpha, \dots)$, et le nombre

FIGURE 4.1 – Energies E_i et probabilités p_i des micro-états.

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i. \quad (4.1)$$

Cette entropie est positive, et nulle si l'un des micro-état i_0 est certain ($p_{i_0} = 1$). On remarque que si tous les micro-états sont équiprobables, $p_i = 1/W$ et l'on retrouve la formule de Boltzmann $S = k \ln W$.

Cette définition s'identifie avec l'information manquante, introduite en *Théorie de l'Information* (Shannon 1949), qui mesure le degré d'indétermination, ou encore la quantité d'information à laquelle on ne peut accéder (voir Complément 4.7). Cependant, l'entropie statistique de Gibbs n'est pas liée à une mauvaise information du physicien sur le système à l'échelle microscopique, mais elle mesure une propriété physique intrinsèque de l'assemblée des particules, que Boltzmann a appelé le *chaos moléculaire*.

4.2 Maximisation de l'entropie sous contrainte

La définition de la température statistique d'un système montre que celle-ci est directement liée à l'énergie de ce système. Ainsi, en première analyse, fixer la température d'un système revient à fixer son énergie. Cependant, contrairement à un système isolé, les échanges d'énergie du système avec son environnement ne sont pas interdits, et l'énergie fluctue auour de sa valeur moyenne. En somme, fixer la température d'un système, c'est fixer son énergie moyenne

W de micro-états est $W = \frac{N!}{n_1! \dots n_\alpha! \dots}$. En utilisant l'approximation de Stirling ($n! \simeq n \ln n - n$), et la formule de Boltzmann $S = k \ln W$, on trouve $S = -Nk \sum_\alpha p_\alpha \ln p_\alpha$, donc l'entropie de Gibbs pour chaque particule (S/N).

$\langle E \rangle$. Dans le cas où le système est isolé, l'état d'équilibre est obtenu en maximisant l'entropie $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$ sous la seule contrainte $\sum_i p_i = 1$. Dans le cas d'un système à l'équilibre thermique, on ajoute une deuxième contrainte $\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle$. Selon la méthode des multiplicateurs de Lagrange (voir Annexe *Mathématiques*), on introduit deux paramètres α et β et on maximise

$$-\sum_i p_i \ln p_i - \alpha \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i p_i E_i - \langle E \rangle \right), \quad (4.2)$$

par rapport à toutes les variables p_i . Il vient alors $p_i \propto \exp(-\beta E_i)$ (les paramètres α et β sont ensuite obtenus à partir des deux conditions $\sum_i p_i = 1$ et $\sum_i p_i E_i = \langle E \rangle$).

4.3 Chaleur et travail

On considère un système à l'équilibre thermique, susceptible de changer de volume V (mais dont le nombre de particules est constant). Il est décrit par un ensemble de micro-états i , d'énergie E_i , occupés avec une probabilité p_i , de sorte que son énergie interne E s'écrit :

$$E = \sum_i p_i E_i. \quad (4.3)$$

Dans une transformation infinitésimale réversible (variation d'énergie dE et de volume dV), on peut avoir des variations dE_i de l'énergie des micro-états et dp_i de leur probabilité d'occupation, de sorte que la variation d'énergie interne s'écrit :

$$dE = \sum_i p_i dE_i + \sum_i E_i dp_i. \quad (4.4)$$

C'est donc la somme d'une contribution associée à la variation des micro-états sans variation de leur population, et d'une contribution associée à la variation des populations des micro-états, eux-mêmes inchangés (voir Fig. 4.2).

Selon le *Premier Principe*, cette variation d'énergie interne est la somme d'un travail $\delta W = -P_{env} dV$, et d'une chaleur δQ :

$$dE = \delta W + \delta Q, \quad (4.5)$$

que l'on peut aussi écrire à l'aide des variations de volume dV et d'entropie dS :

$$dE = TdS - PdV. \quad (4.6)$$

Fondamentalement (description quantique), les micro-états ne sont fonction que du volume V du système (voir l'exemple de la boîte à une dimension au chapitre 1), si les interactions avec l'environnement sont faibles. On définit alors les *pressions microscopiques*

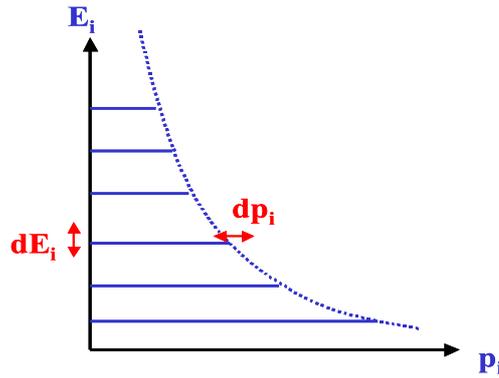


FIGURE 4.2 – Variation de l'énergie des micro-états et de leur probabilité d'occupation.

$$\Pi_i = -\frac{\partial E_i}{\partial V}, \quad (4.7)$$

de sorte que :

$$\sum_i p_i dE_i = -\left(\sum_i p_i \Pi_i\right) dV. \quad (4.8)$$

dE_i s'interprète comme un travail microscopique, et $\sum_i p_i dE_i$, moyenne des travaux microscopiques, comme le travail macroscopique δW :

$$\boxed{\delta W = \sum_i p_i dE_i.} \quad (4.9)$$

Dans une transformation réversible (à l'équilibre avec l'environnement), $P = P_{env}$, de sorte que $\delta W = -PdV$. Ceci fournit une interprétation statistique de la pression P , comme moyenne des pressions microscopiques :

$$P = \sum_i p_i \Pi_i. \quad (4.10)$$

Comme $\delta Q = dE - \delta W$, il vient :

$$\boxed{\delta Q = \sum_i E_i dp_i.} \quad (4.11)$$

Mais, on peut écrire à chaque instant :

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z(\beta)}, \quad (4.12)$$

et la variation infinitésimale d'entropie $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$ vaut :

$$dS = -k \sum_i (1 + \ln p_i) dp_i. \quad (4.13)$$

Or $\ln p_i = -\beta E_i - \ln Z$ et $\sum_i dp_i = 0$ (car $\sum_i p_i = 1$ à tout instant), donc :

$$dS = k\beta \sum_i E_i dp_i, \quad (4.14)$$

ce qui permet bien d'identifier $\delta Q = TdS$ en accord avec le *Second Principe*. La chaleur acquiert ainsi son sens profond, d'origine statistique : c'est de l'*énergie désordonnée*, qui ne peut se transformer spontanément en énergie ordonnée W (voir l'exercice 4-1) ².

4.4 Energie libre

La règle qui détermine l'état d'équilibre d'un système isolé est la maximisation de son entropie. Cette règle ne peut être appliquée à un système à l'équilibre thermique mais peut l'être à l'ensemble (système + thermostat) qui est isolé. Ainsi, l'entropie totale $S_T = S + S_{th}$ est maximale, avec $S_{th} = E_{th}/T + Cte$, et $E_{th} = E_T - E$. On maximise donc $S + (E_T - E)/T$. Comme E_T et T sont des constantes, ceci équivaut à minimiser $F = E - TS$, qui s'appelle l'*énergie libre* du système, telle que définie en Thermodynamique. Comme l'entropie pour un système isolé, l'énergie libre est donc la grandeur thermodynamique fondamentale pour un système à l'équilibre thermique.

Cette règle de minimisation de l'énergie libre a une importance pratique considérable : elle permet en effet de comprendre, au moins qualitativement, comment les propriétés des systèmes à l'équilibre thermique évoluent avec la température :

- Pour T petit, F minimal équivaut à E minimal. A basse température, un système tend vers l'état qui rend son énergie minimale. La même conclusion vaut à toute température pour un système *puremment mécanique* (par opposition à *thermodynamique*), c'est-à-dire, pour un système dont l'entropie est négligeable : on retrouve ainsi la condition d'équilibre stable de la Mécanique.

- Pour T grand, F minimal équivaut par contre à S maximal. A haute température, un système tend vers le macro-état d'entropie maximale, correspondant au plus grand nombre de micro-états.

2. Voir l'article *Qu'est ce que la chaleur ?* de F. Dyson.

Ces conclusions peuvent aussi être déduites directement de la distribution de Boltzmann-Gibbs, $p_i = \exp(-\beta E_i)/Z$: pour T petit, l'exponentielle tend à favoriser les états de faible énergie, tandis que, pour T grand, les probabilités tendent à devenir toutes les mêmes, indépendamment de la valeur de l'énergie. Le macro-état d'équilibre du système est alors celui auquel correspond le plus grand nombre de micro-états, c'est-à-dire celui d'entropie maximale.

Partant de la distribution de Boltzmann-Gibbs $p_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)$, et de l'expression de l'entropie statistique : $S = -k \sum p_i \ln p_i$, il vient $S = k \ln Z + \langle E \rangle / T$. Ceci permet de faire le lien entre l'énergie libre et la fonction de partition :

$$\boxed{F = E - TS = -kT \ln Z(\beta).} \quad (4.15)$$

L'entropie s'exprime aussi directement à partir de l'énergie libre :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}. \quad (4.16)$$

On peut aussi écrire $k \ln Z = S - E \frac{\partial S}{\partial E}$, ce qui signifie que $k \ln Z$ est la transformée de Legendre de S .

Par la même démarche qu'au chapitre 2 pour un système isolé, on définit la pression pour un système à l'équilibre thermique par :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad (4.17)$$

En conséquence, on peut écrire formellement la variation infinitésimale d'énergie libre d'un système à l'équilibre thermique sous l'effet de variations infinitésimales dT et dV :

$$dF = -SdT - PdV. \quad (4.18)$$

L'énergie libre du gaz parfait se déduit de l'Eqn. (3.28) :

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z(N, V, T) = kT \ln N! - NkT \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) = NkT (\ln \rho \lambda^3 - 1). \quad (4.19)$$

4.5 Limite thermodynamique

Au chapitre 2, nous avons étudié les propriétés statistiques d'un système isolé d'énergie fixée, et avons défini les grandeurs statistiques entropie, température et pression. Dans ce chapitre, nous avons considéré le même système, cette fois ci maintenu à la température T par contact thermique avec un thermostat, ce qui revient à fixer son énergie moyenne.

Ces deux systèmes ont des propriétés d'équilibre identiques. Ils ne diffèrent que par les fluctuations d'énergie (qui sont négligées en Thermodynamique classique). La dépendance du

nombre des micro-états d'un système de N particules en fonction de son énergie E est de la forme $W(E) \simeq E^{\alpha N}$. Pour un système isolé, $E = \alpha N k T$. Pour un système à l'équilibre thermique, $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\alpha N + 1}}$.

Dans la limite des grands systèmes ($N, V \rightarrow \infty$ mais $N/V = \text{fixé}$), les fluctuations relatives d'énergie (d'ordre $1/\sqrt{N}$) sont négligeables. Ainsi, pour un système macroscopique, il est indifférent d'être isolé ou à l'équilibre thermique : dans les deux cas, l'énergie a une valeur bien déterminée, dont le lien avec la température est le même. Cette équivalence *aux fluctuations près* se généralise aux autres situations d'équilibre décrites au chapitre 5. C'est ce qu'on appelle la *limite thermodynamique*. On peut alors parler de *systèmes thermodynamiques*.

4.6 Résumé des idées essentielles

Compte-tenu du caractère non équiprobable des micro-états pour un système à l'équilibre thermique, on a introduit l'entropie statistique de Gibbs, plus générale que celle de Boltzmann :

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

On peut alors retrouver la distribution de Boltzmann-Gibbs en maximisant l'entropie sous la contrainte que l'énergie moyenne est fixée.

Lors d'une évolution du système, le travail et le chaleur s'interprètent à partir des variations respectives des énergies des micro-états et de leur probabilité d'occupation :

$$\delta W = \sum_i p_i dE_i,$$

$$\delta Q = \sum_i E_i dp_i.$$

A l'équilibre thermique, le système tend à minimiser son énergie libre $F = E - TS$, qui s'exprime à l'aide de la fonction de partition :

$$F = -kT \ln Z(\beta).$$

Dans la limite des grands systèmes, dite thermodynamique, les deux descriptions (système isolé ou à l'équilibre thermique) deviennent équivalentes dans la mesure où les fluctuations relatives tendent vers zéro.

4.7 Complément : Théorie de l'information

Notons $S(\{p_i\})$ l'entropie associée à la distribution de probabilités p_i d'un ensemble de W événements e_i , et $I(p_i)$ l'information manquante associée à l'évènement e_i . Cette fonction I doit être décroissante (plus un évènement est certain, plus l'information manquante est faible) et nulle si l'évènement est certain ($I(1) = 0$). On propose d'écrire que $S(\{p_i\}) = \sum_i p_i I(p_i)$.

Remarquons alors que la distribution de probabilités p_i est équivalente à la distribution suivante : soit on a l'évènement e_1 avec probabilité p_1 , soit on a l'un des autres évènements e_2 à e_W avec probabilité $(1 - p_1)$. Les probabilités de ces évènements, considérés au sein de ce sous-ensemble, deviennent $p'_i = p_i/(1 - p_1)$. On peut alors écrire $S(\{p_1, \dots, p_W\}) = S(\{p_1, 1 - p_1\}) + p_1 S(\{p_1\}) + (1 - p_1) S(\{p'_2, \dots, p'_W\})$. On en déduit : $\sum_{i=1}^W p_i I(p_i) = p_1 I(p_1) + (1 - p_1) I(1 - p_1) + \sum_{i=2}^W p_i I(\frac{p_i}{1 - p_1})$, d'où $I(p_i) = I(\frac{p_i}{1 - p_1}) + I(1 - p_1) \Rightarrow I(p_i) = -a \ln(p_i)$ et finalement $S = -a \sum_i p_i \ln p_i$.

4.8 Exercices

Ex4-1 : Travail et chaleur

Dans cet exercice, on donne une interprétation statistique des notions macroscopiques de travail et de chaleur.

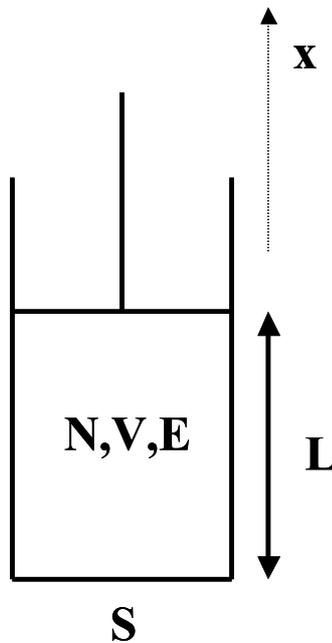


FIGURE 4.3 – Compression d'un gaz parfait.

On considère un gaz parfait (N particules) contenu dans une enceinte de volume $V = sL$. Un piston permet de compresser ou dilater le gaz par variation de L selon l'axe x (s est invariant). Il en résulte des variations de l'énergie E , de la température T et de la pression P du gaz. La transformation est quasi-statique, c'est à dire qu'un état d'équilibre s'établit à chaque instant.

1. Ecrire les deux relations liant P , V , N , T et E . Ecrire la relation entre dE et dT . Rappeler l'expression du travail δW des forces de pression, puis celle de la chaleur δQ d'après le premier principe.

2. Du point de vue microscopique, le gaz peut être dans un ensemble de micro-états d'énergies E_i et de probabilité p_i . L'énergie s'écrit $E = \sum_i p_i E_i$. Les probabilités p_i sont données à chaque

instant par la distribution de Boltzmann $p_i = \exp -\beta E_i/Z$. La variation d'énergie s'écrit :

$$dE = \sum_i p_i dE_i + \sum_i E_i dp_i. \quad (1)$$

L'énergie E_i de chaque micro-état est la somme des énergies cinétiques des N particules, que l'on peut décomposer en composantes de l'impulsion selon les trois directions x , y et z :

$$E_i = E_{xi} + E_{yi} + E_{zi} = \frac{1}{2m} \sum_{\alpha=1}^N (p_{x\alpha}^2 + p_{y\alpha}^2 + p_{z\alpha}^2). \quad (2)$$

La mécanique quantique indique que les composantes de l'impulsion sont quantifiées par la géométrie dans le plan yz et dans la direction x . Dans le plan yz , la section s est invariante de sorte que les composantes de l'impulsion ne sont pas affectées par la compression ou la détente. En revanche, on a :

$$p_{x\alpha} = n_\alpha \frac{h}{2L}, \quad (3)$$

où n_α est un entier positif.

a. Calculer alors la variation dE_i de l'énergie de chaque micro-état en fonction de E_{xi} et dL/L , puis de E_{xi} et dV/V .

b. Calculer alors $\sum_i p_i dE_i$ en fonction de $\langle E_x \rangle$ et dV/V , puis de E et dV/V en utilisant $\langle E_x \rangle = E/3$ (isotropie). Montrer que l'on trouve ainsi le travail δW des forces de pression.

c. En déduire alors l'expression de la chaleur.

3. On considère le cas d'une transformation adiabatique ($\delta Q = 0$). Alors $\sum_i E_i dp_i = 0$ et $\sum_i p_i dE_i = dE$. Nous montrons maintenant que chacune des probabilités p_i varie dans ce processus.

a. Exprimer $d\beta$ en fonction de β et dV/V .

b. A partir de la distribution de Boltzmann $p_i = \exp(-\beta E_i)/Z$, calculer dp_i/p_i en fonction de $d(\beta E_i)$ et dZ/Z . Montrer que $dZ/Z = 0$ et $-\beta dE_i = 3E_{xi}d\beta$. Conclure que :

$$\frac{dp_i}{p_i} = (3E_{xi} - E_i)d\beta. \quad (4)$$

c. Que peut-on dire de la variation de probabilité pour les micro-états *isotropes* ($E_{xi} \simeq E_i/3$) ?

d. Que peut-on dire de la variation de probabilité pour les micro-états *anisotropes* tels que $E_{xi} > E_i/3$ (cas extrême d'un mouvement d'ensemble selon x où $E_i \simeq E_{xi}$) ?

e. Que peut-on dire de la variation de probabilité pour les micro-états *anisotropes* tels que $E_{xi} < E_i/3$ (cas extrême d'un mouvement dans le plan xy où $E_{xi} = 0$) ?

Ex4-2 : Elastomère

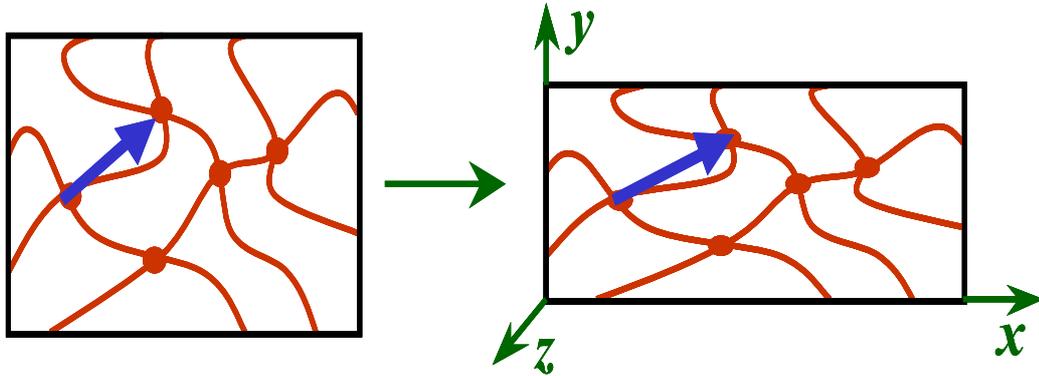


FIGURE 4.4 – Déformation d'un élastomère

Nous poursuivons l'étude, entamée aux chapitres 1, 2 et 3, de l'élasticité des élastomères. Jusqu'à présent, nous avons étudié l'élasticité d'une seule chaîne ou macromolécule. Nous avons vu que, comme dans un gaz parfait, cette élasticité est d'origine entropique (elle ne dépend pas des interactions entre les particules comme dans un solide cristallin).

Dans les élastomères, ces macromolécules sont liées par des liaisons chimiques fortes, covalentes, ce qui leur donne un comportement de solides déformables. Ils apparaissent ainsi comme des sortes de filets de pêche tridimensionnels. On considère l'élastomère comme un réseau dense de sous-chaînes de longueur L constituées de segments de longueur a . On considère que leurs propriétés statistiques sont celles de chaînes idéales³. On est dans le cas de grandes transformations, mais on suppose que le comportement local reste linéaire. L'élasticité d'un élastomère résulte alors du déploiement de chaque sous-chaîne.

1. Estimer le nombre ν de sous-chaînes par unité de volume. Ecrire l'énergie libre F de l'élastomère en fonction de l'énergie libre moyenne $\langle f \rangle$ des sous-chaînes.

3. Les interactions entre segments d'une même chaîne, qui interdisent à la chaîne de se recouper, conduisent à un gonflement de la chaîne, tandis que les interactions entre segments de chaînes différentes, qui interdisent les croisements de deux chaînes, conduisent à un dégonflement. Flory a montré que ces deux effets se compensent dans une solution dense.

2. Incompressibilité : On considère un échantillon de forme parallélépipédique (longueur $l_0 = L_{x0}$, section $s = L_{y0}L_{z0}$ avec $L_{y0} = L_{z0}$), soumis à la pression atmosphérique P et en équilibre avec son environnement à la température T . On le déforme de façon infinitésimale et réversible en le soumettant à une force ϕ selon x . Il s'allonge alors de dl selon x , soit une déformation $\epsilon = dl/l_0$ et une dilatation $\lambda = (l_0 + dl)/l_0 = 1 + \epsilon$. On tient compte des dilatations selon les trois directions λ_x selon x , λ_y et λ_z selon les deux autres directions (par symétrie, $\lambda_y = \lambda_z$). Exprimer $\lambda_y = \lambda_z$ en tenant compte du fait que l'élastomère est un matériau incompressible.

3. Thermo-élasticité : Ecrire le travail et la chaleur dans cette évolution réversible, puis la variation d'énergie libre F et enfin l'expression de la force comme une dérivée de l'énergie libre par rapport à l . Ecrire alors la contrainte de Cauchy σ comme une dérivée de l'énergie libre par rapport à la dilatation λ .

4. Exprimer l'expression de l'énergie libre f d'une sous-chaîne en fonction du vecteur bout à bout \vec{R} , en utilisant les résultats de l'exercice 3-4.

On fait l'hypothèse que la déformation est homogène. Ainsi le vecteur liant les deux extrémités d'une sous-chaîne passe de $\vec{R}_0 = (R_{0x}, R_{0y}, R_{0z})$ avant déformation, à $\vec{R} = (R_x = \lambda_x R_{0x}, R_y = \lambda_y R_{0y}, R_z = \lambda_z R_{0z})$ après déformation.

5. Calculer la variation d'énergie libre Δf pour une sous-chaîne dans une telle déformation.

6. En déduire la variation d'énergie libre ΔF pour l'échantillon d'élastomère, en fonction de $\langle \Delta f \rangle$, moyenne sur l'ensemble des sous-chaînes. On utilisera l'isotropie des sous-chaînes et l'incompressibilité du matériau.

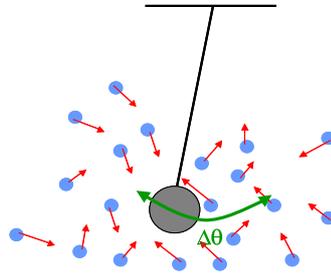
7. En déduire alors la contrainte σ en fonction de λ . Que vaut le module d'Young de l'élastomère ? Quelle comparaison peut-on faire avec le gaz parfait ?

Ex4-3 : Fluctuations de la position d'un piston

On considère un gaz parfait constitué de N particules enfermées dans un récipient de volume $V = sx$, fermé par un piston (section s fixe, longueur x variable). Le piston est mobile, sans masse et sans frottement. La force F est constante et exercée par un dispositif purement mécanique. Exprimer l'entropie du gaz en fonction de x (l'ensemble étant isolé) et montrer que la fluctuation moyenne Δx de la position x du piston autour de sa valeur d'équilibre x_{eq} vérifie :

$$\frac{\Delta x}{x_{eq}} = \sqrt{\frac{3}{5N}}$$

Faire une évaluation numérique réaliste.

Ex4-4 : Fluctuations de la position d'un pendule simpleFIGURE 4.5 – *Fluctuations de la position d'un pendule simple*

Un pendule simple (masse m , longueur l) est plongé dans un gaz à la température T . Son inclinaison θ est susceptible de fluctuer sous l'effet des chocs des particules de gaz. Ecrire l'énergie du pendule en fonction de θ . Utiliser le théorème d'équipartition de l'énergie pour calculer l'énergie moyenne du pendule et finalement ses fluctuations de position. Proposer une application numérique.

Chapitre 5

Autres équilibres

Introduction

Nous généraliserons les idées développées au chapitre 3 à d'autres situations d'équilibre, particulièrement osmotique. Nous commençons par définir le potentiel chimique (Sec. 5.1). Nous calculons ensuite l'entropie de mélange de gaz parfaits (Sec. 5.2). Puis nous étudions des situations d'équilibre d'un système avec son environnement, correspondant à un échange d'énergie et de volume ou de particules (Sec. 5.3). En utilisant la méthode de maximisation de l'entropie de Gibbs sous contrainte introduite au chapitre 4, nous trouvons des distributions de Boltzmann-Gibbs généralisées. Nous concluons par l'étude de mélanges de gaz parfaits (Sec. 5.4).

5.1 Potentiel chimique

Nous reprenons l'analyse élaborée au chapitre 2 de l'équilibre entre deux systèmes pouvant échanger non seulement de l'énergie E , mais aussi des particules (équilibre *osmotique*, systèmes *ouverts*). Le nombre de particules N est une grandeur additive, conservée à l'échelle de l'ensemble. La propriété de maximisation du nombre de micro-états $W = W_1.W_2$ du système 1 + 2 isolé se traduit par une maximisation de $S = S_1(E_1, N_1) + S_2(E_2, N_2)$. L'équilibre est obtenu en maximisant S par rapport aux échanges dE_1 et dN_1 , considérés comme indépendants. Les conditions d'équilibre sont $T_1 = T_2$, et

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}. \quad (5.1)$$

Posant $\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{Y}{T}$, on a $Y_1/T_1 = Y_2/T_2$, d'où $Y_1 = Y_2$ compte tenu de l'égalité des températures. On définit alors la grandeur *intensive* α , conjuguée de la grandeur *extensive* N , par :

$$k\alpha = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E. \quad (5.2)$$

L'équilibre des deux systèmes correspond ainsi à l'égalité de leurs paramètres α et de leurs paramètres β . On préfère utiliser le *potentiel chimique* $\mu = \alpha/\beta$:

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_E = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_S. \quad (5.3)$$

L'équilibre osmotique et thermique équivaut donc à l'égalité des potentiels chimiques et des températures. Si $\mu_1 > \mu_2$ alors $dN_1 < 0$ (car $dS = (\mu_1/T_1 - \mu_2/T_2)dN_1 > 0$). Le système dont le potentiel chimique est le plus élevé cède des particules.

La définition des trois grandeurs statistiques T , P et μ permet d'écrire formellement la variation infinitésimale d'entropie d'un système isolé sous l'effet de variations infinitésimales dE , dV et dN :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN, \quad (5.4)$$

soit compte-tenu de :

$$\begin{cases} \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \\ P = T \frac{\partial S}{\partial V} \\ \mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} \end{cases} \quad (5.5)$$

$$dS = \frac{1}{T} (dE + PdV - \mu dN). \quad (5.6)$$

5.1.1 Potentiel chimique du gaz parfait

Connaissant l'entropie statistique $S(N, V, E)$ du Gaz Parfait Eqn. (2.28), on peut alors calculer le potentiel chimique μ à partir des relations (5.5). On trouve ainsi que¹ :

$$\mu = kT \ln(\rho \lambda^3), \quad (5.7)$$

où intervient la longueur thermique λ :

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (5.8)$$

5.2 Entropie de mélange

Lorsque l'on mélange deux gaz parfaits (particules de type 1 et 2, de même masse), on appelle entropie de mélange $\Delta_m S$ la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final. On montre (exercice 5-1) qu'elle vaut :

$$\Delta_m S = -Nk(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (5.9)$$

1. On remarque que la constante de Planck h , qui disparaît des formules de la température et de la pression, subsiste dans l'expression explicite du potentiel chimique.

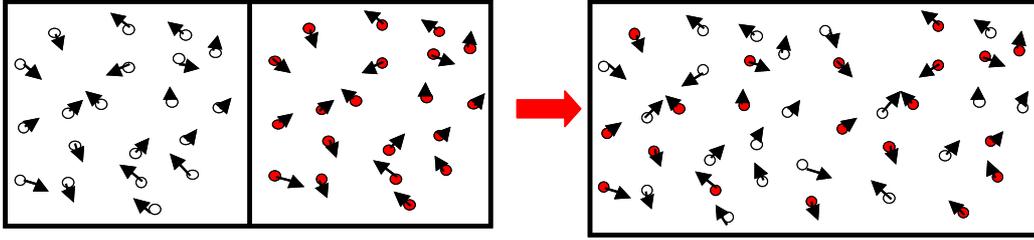


FIGURE 5.1 – Mélange de gaz parfaits.

La généralisation au mélange de n gaz parfaits différents donne :

$$\Delta_m S = -Nk \sum_i x_i \ln x_i. \quad (5.10)$$

5.3 Distributions de Boltzmann-Gibbs généralisées

Nous avons donné au chapitre 3 une description statistique de l'équilibre thermique d'un système macroscopique avec son environnement, ou d'une composante microscopique plongée au sein d'un système macroscopique. Sur le même principe, nous décrivons maintenant deux autres situations d'équilibre, correspondant à des échanges de volume, puis de particules.

La démarche présentée en Sec. 4.2 peut en effet se généraliser à des situations où plusieurs grandeurs A^α sont échangées (énergie E , plus éventuellement volume V ou nombre de particules N). Le système peut alors se trouver dans un ensemble de micro-états i avec une probabilité p_i . Dans chaque micro-état, les grandeurs A^α ont des valeurs A_i^α (E_i , V_i , N_i). On maximise alors l'entropie de Gibbs $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$ sous les contraintes que la valeur moyenne de chaque grandeur A^α échangée est fixée : $\sum_i A_i^\alpha p_i = \langle A^\alpha \rangle$. On utilise alors la méthode des multiplicateurs de Lagrange, qui introduit un multiplicateur λ^α pour chaque grandeur échangée, et fournit l'expression des probabilités p_i (distribution de Boltzmann-Gibbs généralisée) :

$$p_i = \frac{1}{Z(\{\lambda^\alpha\})} \exp \left(- \sum_\alpha \lambda^\alpha A_i^\alpha \right), \quad (5.11)$$

avec la fonction de partition

$$Z(\{\lambda^\alpha\}) = \sum_i \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha A_i^\alpha\right). \quad (5.12)$$

On peut ensuite calculer la valeur moyenne et les fluctuations des grandeurs A^α à l'aide de la fonction de partition :

$$\begin{cases} \langle A^\alpha \rangle = \sum_i p_i A_i^\alpha = \frac{1}{Z} \sum_i A_i^\alpha \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha A_i^\alpha\right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda^\alpha} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda^\alpha} \\ \Delta A^{\alpha 2} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda^{\alpha 2}} \end{cases} \quad (5.13)$$

Comme pour l'énergie libre :

$$S = k \ln Z + k \sum_\alpha \lambda^\alpha \langle A^\alpha \rangle. \quad (5.14)$$

5.3.1 Equilibre thermique et mécanique

Ceci correspond au cas d'un système en contact avec un réservoir d'énergie et de volume, qui lui impose une température T et une pression P . Cette situation s'appelle l'*ensemble isotherme-isobare* (T - P). Le multiplicateur β associé aux échanges d'énergie s'identifie à $1/kT$, et le multiplicateur associé aux échanges de volume s'identifie à P/kT . La distribution de Boltzmann-Gibbs est :

$$p_i = \frac{1}{Z(T, P)} \exp\left(-\frac{E_i + PV_i}{kT}\right). \quad (5.15)$$

avec :

$$Z(T, P) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i + PV_i}{kT}\right). \quad (5.16)$$

L'état d'équilibre correspond à la minimisation de l'enthalpie libre :

$$G = E + PV - TS = -kT \ln Z(T, P). \quad (5.17)$$

Comme pour l'énergie libre, on exprime l'entropie et le volume en fonction de l'enthalpie libre et on définit le potentiel chimique :

$$\begin{cases} S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \\ V = \frac{\partial G}{\partial P}, \\ \mu = \frac{\partial G}{\partial N}. \end{cases} \quad (5.18)$$

La différentielle de G s'écrit donc :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (5.19)$$

On retrouve les relations thermodynamiques usuelles.

5.3.2 Equilibre thermique et osmotique

Ceci correspond au cas d'un système en contact avec un réservoir d'énergie et de particules, qui lui impose une température T et un potentiel chimique μ . Cette situation s'appelle l'*ensemble grand canonique* (G) et intervient pour des situations telles que l'adsorption d'un gaz sur une paroi (exercices 5-5 et 6) ou la pression osmotique (exercice 5-3). Le multiplicateur β associé aux échanges d'énergie s'identifie à $1/kT$, et le multiplicateur associé aux échanges de particules s'identifie à $-\mu/kT$. La distribution de Boltzmann-Gibbs est :

$$p_i = \frac{1}{Z^G(\beta, \mu)} \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)). \quad (5.20)$$

avec :

$$Z^G(\beta, \mu) = \sum_i \exp(-\beta(E_i - \mu N_i)). \quad (5.21)$$

Elle peut s'exprimer à partir des fonctions de partition pour des systèmes à N particules :

$$Z_N(\beta) = \sum_i \exp(-\beta E_i), \quad (5.22)$$

en regroupant la somme sur les micro-états :

$$Z^G(\beta, \mu) = \sum_N \zeta^N Z_N(\beta), \quad (5.23)$$

où

$$\zeta = \exp(\beta\mu) \quad (5.24)$$

est la fugacité.

L'état d'équilibre correspond à la minimisation du *grand potentiel* :

$$\boxed{J(\beta, \mu) = E - TS - \mu N.} \quad (5.25)$$

Comme pour l'énergie libre, on exprime l'entropie et le nombre de particules en fonction du grand potentiel et on définit la pression :

$$\begin{cases} S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu, V}, \\ P = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{\mu, T}, \\ N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V}. \end{cases} \quad (5.26)$$

La différentielle de J s'écrit donc :

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (5.27)$$

Dans le cas de particules indépendantes et indiscernables, la fonction de partition à N particules $Z_N(\beta)$ se factorise à l'aide de la fonction de partition à une particule $z(\beta)$:

$$Z_N(\beta) = \frac{z(\beta)^N}{N!}, \quad (5.28)$$

d'où alors :

$$Z^G(\beta, \mu) = \sum_N \zeta^N Z_N(\beta) = \sum_N \frac{\zeta^N z(\beta)^N}{N!} = \exp(\zeta z(\beta)). \quad (5.29)$$

On en déduit alors :

$$\begin{cases} \langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}, \\ \Delta N^2 = (kT)^2 \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \mu^2}. \end{cases} \quad (5.30)$$

Pour un système macroscopique où $N \simeq \langle N \rangle$, le grand potentiel prend donc l'expression simple suivante :

$$J(\beta, \mu) = E - TS - \mu N = -kT \ln Z^G(\beta, \mu) = -kT \zeta z(\beta). \quad (5.31)$$

J doit être proportionnelle au volume V (seule variable extensive restante) et donc :

$$J(\beta, \mu) = V \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -PV. \quad (5.32)$$

5.4 Mélange de gaz parfaits

On considère tout d'abord le cas d'un gaz parfait occupant un volume V , pouvant échanger de l'énergie et des particules avec son environnement, qui impose la température T et le potentiel chimique μ . La fonction de partition grand canonique (5.29) vaut :

$$Z^G(T, \mu, V) = \exp(z(T, V)\zeta), \quad (5.33)$$

où $z(T, V)$ désigne la fonction de partition canonique à une particule ($V/\lambda^3(T)$). Le grand potentiel s'écrit alors :

$$J(T, \mu, V) = -\frac{kTV}{\lambda^3}\zeta. \quad (5.34)$$

D'après les equations (5.26), on déduit le nombre de particules moyen et la pression :

$$\left. \begin{aligned} N &= -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \frac{V}{\lambda^3}\zeta \\ P &= -\frac{\partial J}{\partial V} = \frac{kT}{\lambda^3}\zeta \end{aligned} \right\} \Rightarrow PV = NkT. \quad (5.35)$$

On retrouve alors l'expression du potentiel chimique (Eqn. (5.7)) :

$$\mu^{GP}(T, V, N) = kT \ln\left(\frac{N\lambda^3}{V}\right), \quad (5.36)$$

ou exprimé en fonction de P :

$$\mu^{GP}(T, P) = kT \ln\left(\frac{P\lambda^3}{kT}\right). \quad (5.37)$$

Nous revenons alors sur le problème du mélange des gaz parfaits abordé au début de ce chapitre. On considère un mélange de deux gaz parfaits 1 et 2 à l'équilibre thermique à la température T (de longueur d'onde thermique λ_1 et λ_2), occupant un volume V . Le nombre de particules de chaque gaz est N_i (et $N = N_1 + N_2$). En l'absence d'interactions entre les deux gaz, la fonction de partition du mélange est le produit des fonctions de partition des deux gaz :

$$Z = Z_1 Z_2. \quad (5.38)$$

Chaque fonction de partition Z_i est donnée par l'expression pour un gaz parfait :

$$Z_i = \frac{z_i^{N_i}}{N_i!}, \quad (5.39)$$

avec

$$z_i = \frac{V}{\lambda_i^3}. \quad (5.40)$$

L'énergie libre $F = -kT \ln Z$ est la somme des énergies libres F_1 et F_2 . La pression du mélange est alors donnée par :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = (N_1 + N_2)kT/V = NkT/V. \quad (5.41)$$

Les potentiels chimiques se déduisent alors :

$$\mu_i(T, P, N_i) = kT \ln\left(\frac{N_i \lambda_i^3}{V}\right) = kT \ln\left(\frac{N \lambda_i^3}{V}\right) + kT \ln\left(\frac{N_i}{N}\right) = \mu_i^0(T, P) + kT \ln x_i, \quad (5.42)$$

où $\mu_i^0(T, P)$ désigne le potentiel chimique du corps pur et x_i la concentration numérique du gaz i . En particulier, dans la limite où une espèce est très minoritaire devant l'autre (*soluté* de concentration $x \ll 1$ versus *solvant* de concentration $1 - x$), on peut écrire :

$$\boxed{\begin{cases} \mu_{\text{soluté}}(T, P, x) = \mu_{\text{soluté}}^0(T, P) + kT \ln x \\ \mu_{\text{solvant}}(T, P, x) = \mu_{\text{solvant}}^0(T, P) - kTx \end{cases}} \quad (5.43)$$

Cette analyse statistique des mélanges de gaz parfait constitue le fondement microscopique de l'analyse des mélanges idéaux en thermodynamique conduisant notamment aux phénomènes de pression osmotique et aux lois de Raoult et de Henry².

2. Voir *Physique des états de la matière* d'O. Coussy et F. Chevoir, cours Ecole des Ponts - ParisTech (2007).

5.5 Résumé des idées essentielles

Lorsque deux systèmes échangent de l'énergie et des particules, l'équilibre correspond à l'égalité de leur température et de leur potentiel chimique défini par :

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}.$$

Pour un gaz parfait, on trouve ainsi :

$$\mu = kT \ln(\rho \lambda^3).$$

Lorsque l'on mélange N particules différentes de gaz parfait, constituant initialement des systèmes séparés de $x_i N$ particules, l'entropie du système augmente d'une quantité appelée *entropie de mélange* :

$$\Delta_m S = -Nk \sum_i x_i \ln x_i.$$

Lorsqu'un système est en équilibre avec son environnement et échange avec lui, non seulement de l'énergie, mais aussi d'autres grandeurs conservées, telles que du volume ou des particules, l'équilibre correspond à une situation où les micro-états ne sont pas équiprobables mais vérifient une distribution de Boltzmann-Gibbs généralisée. On définit une fonction de partition généralisée Z , associée à un potentiel thermodynamique Ω tel que :

$$\Omega = -kT \ln Z.$$

On a en particulier étudié l'équilibre thermique et osmotique, aussi appelé *grand canonique*. Cette formulation permet d'étudier les problèmes de mélange et de justifier (dans le cas de particules sans interaction) l'expression du potentiel chimique des constituants :

$$\mu_i(T, P, N_i) = \mu_i^0(T, P) + kT \ln x_i,$$

où $\mu_i^0(T, P)$ désigne le potentiel chimique du corps pur et x_i la concentration numérique du corps i .

5.6 Exercices

Ex5-1 : Entropie de mélange de gaz parfaits

1. Rappeler l'expression de l'entropie statistique d'une assemblée de N particules de gaz parfait d'énergie E occupant un volume V . On introduira une constante A qui ne dépend que de N , qui prend en compte le volume $C(N)$ d'un micro-état.

On s'intéresse au mélange de deux gaz parfaits (particules de type 1 et 2, de même masse). On cherche à calculer l'entropie de mélange $\Delta_m S$, c'est à dire la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final.

Dans l'état initial (*), les deux gaz ne sont pas mélangés; ils constituent deux systèmes séparés (N_1, V_1, E_1) et (N_2, V_2, E_2) à l'équilibre thermique et mécanique ($T_1 = T_2 = T$ et $P_1 = P_2 = P$). Les densités numériques $\rho_1 = N_1/V_1$ et $\rho_2 = N_2/V_2$ sont donc égales (à ρ), et $P = \rho kT$. On a aussi $E_1 = 3N_1 kT/2$ et $E_2 = 3N_2 kT/2$. Dans l'état final, les deux gaz sont mélangés, et l'on a donc une seule assemblée de $N = N_1 + N_2$ particules occupant un volume $V = V_1 + V_2$ et d'énergie $E = E_1 + E_2 = 3NkT/2$. Ainsi, la température et la pression ne varient pas dans le mélange. On note $x_i = N_i/N$ ($x_1 + x_2 = 1$).

2. Calculer l'entropie de l'état initial.

3. Calculer l'entropie de l'état final puis l'entropie de mélange, dans le cas de particules différentes.

4. Calculer l'entropie de l'état final puis l'entropie de mélange, dans le cas de particules identiques. Montrer que pour assurer la nullité de la variation d'entropie, il est nécessaire d'introduire un facteur $N!$ dans le volume du micro-état.

Ex5-2 : Entropie de mélange de polymères

1. Rappeler comment l'expression de l'entropie de mélange $\Delta_m S$ de deux gaz parfaits A et B peut se mettre sous la forme

$$\Delta_m S = -k \left(N_A \ln \frac{V_A}{V} + N_B \ln \frac{V_B}{V} \right)$$

où N_A et N_B sont les nombres de molécules des gaz A et B, V_A et V_B leurs volumes initiaux, et $V = V_A + V_B$ le volume final du mélange. Donner l'interprétation statistique de cette expression.

2. Si on considère un liquide pur J composé de N_J molécules et occupant le volume V_J , on peut assigner à chaque molécule le volume $v_J = V_J/N_J$. Du fait des contraintes d'encombrement, le volume dans lequel peut se déplacer chaque molécule, et donc le volume qui lui est réellement accessible du point de vue des configurations, n'est pas le volume V_J tout entier, mais une partie seulement appelée *volume libre* V_J^ℓ . Nous supposons que le volume libre v_J^ℓ par

molécule, c'est-à-dire le volume que la molécule laisse accessible au déplacement des autres, est une proportion x du volume v_J assigné à la molécule. Dans toute la suite x est supposé identique pour toutes les molécules, ne pas dépendre du liquide considéré et ne pas être affecté par le mélange. Dans ces conditions montrer que l'expression de la question précédente peut-être conservée pour l'entropie de mélange d'un liquide A et d'un liquide B quelconques. L'exprimer en fonction des fractions volumiques réelles $\phi_{J=A \text{ ou } B} = V_{J=A \text{ ou } B}/V$.

3. On considère maintenant le mélange de deux polymères A et B, occupant respectivement les volumes initiaux V_A et V_B . Les nombres de macromolécules de chaque type sont N_A et N_B tandis que n_A et n_B sont les nombres de monomères par macromolécule, ou degrés de polymérisation. On suppose que le même volume v est assigné aux deux types de monomère. Exprimer l'entropie de mélange par monomère (entropie de mélange divisée par le nombre total de monomères) en fonction des fractions volumiques ϕ_A et ϕ_B et des degrés de polymérisation n_A et n_B . En considérant un degré de polymérisation de l'ordre de 10^3 à 10^4 , déduire de l'expression trouvée que deux polymères seront toujours difficiles à mélanger.

4. On considère maintenant la dissolution d'un polymère ou soluté macromoléculaire B dans un solvant moléculaire A ($n_A = 1$). Donner l'interprétation des contributions respectives du polymère B et du solvant A à l'entropie de mélange. Dans le cas où la fraction volumique en polymère B est petite ($\phi_B \equiv 10^{-2}$), donner l'ordre de grandeur de ces contributions pour des degrés de polymérisation de l'ordre de 10^3 à 10^4 . Donner un premier commentaire sur la possibilité de dissoudre un soluté macromoléculaire dans un solvant moléculaire par rapport au cas d'un soluté moléculaire et par rapport au cas précédent.

Ex5-3 : Pression osmotique

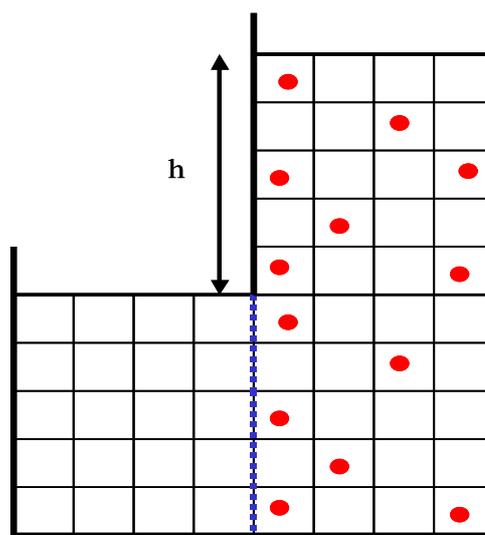
On considère un récipient à deux compartiments, à l'équilibre à la température T . L'un contient un solvant pur, l'autre une solution idéale et diluée (mélange soluté/solvant). Les deux compartiments sont séparés par une paroi perméable seulement au solvant. On propose ici un modèle statistique très simplifié. Le mélange est un système de section s fixée et de hauteur h variable, contenant n particules de soluté. Les particules de solvant (nombre n_0 variable) et de soluté sont représentées par des cases indiscernables (volume v , masse m) en nombre $N = n_0 + n$.

1. Calculer l'énergie E , l'entropie S , enfin l'énergie libre F du système (compartiment droit), en fonction de h (ou de N).

2. Ecrire la condition d'équilibre thermique. Simplifier la relation obtenue dans le cas d'une solution diluée ($n \ll N$). Montrer alors (formule de Van t'Hoff) :

$$\Delta P \simeq kTc, \quad (1)$$

où c est la concentration numérique de soluté.

FIGURE 5.2 – *Pression osmotique : modèle discret.*

3. Montrer qu'il s'établit une dénivellation $h > 0$ entre le compartiment du mélange et le compartiment du solvant pur, dont on donnera l'expression en fonction de la masse volumique ρ du solvant et de la gravité g .

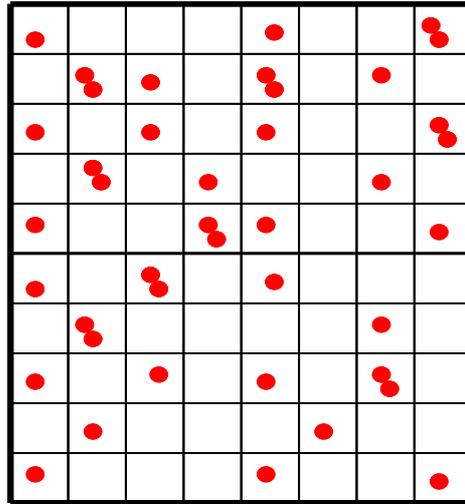
4. Autre approche : Ecrire l'expression du potentiel chimique du solvant μ_0 en fonction de la pression P , de la température T et de la fraction molaire x du soluté. On note v_0 le volume molaire du solvant. Ecrire l'équilibre osmotique du solvant entre les deux compartiments. On note P et P' les pressions dans le compartiment de la solution et du solvant pur respectivement. En utilisant la relation thermodynamique de Gibbs-Duhem :

$$d\mu_0(P, T) = v_0 dP, \quad (2)$$

montrer que :

$$\Delta P = P - P' \simeq \frac{RTx}{v_0}, \quad (3)$$

c'est à dire que le mélange exerce une pression négative sur la paroi, appelée pression osmotique.

FIGURE 5.3 – *Dissociation moléculaire : modèle discret.***Ex5-4 : Dissociation moléculaire**

On étudie le problème de dissociation moléculaire à l'aide d'un modèle élémentaire qui néglige les énergies cinétiques. Le mélange à la température T est constitué de $2n$ atomes C d'énergie nulle et de $N - n$ molécules C_2 d'énergie (de liaison) négative $-\varepsilon$ (avec $N \gg 1$). L'enceinte contenant ce mélange est décrite comme une boîte comportant M cases ($M \gg N$), chacune de ces cases peut contenir au plus une molécule C_2 ou un atome C . Les molécules et les atomes sont indiscernables. Nous allons déterminer la proportion de molécules en fonction de la température, et montrer qu'elles tendent à se dissocier en atomes à haute température.

1. Calculer l'énergie E et le nombre de micro-états W pour une valeur fixée de n . En déduire l'entropie S , puis l'énergie libre F du système.
2. Écrire la condition qui détermine la valeur d'équilibre de n . Ecrire cette condition à l'aide des nombres de molécules n_{C_2} et d'atomes n_C . Simplifier le résultat compte-tenu de $M \gg N$. Quelle loi reconnaît-on ?
3. Etudier les limites $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$. Aurait-on pu prévoir le résultat sans calcul ? Etudier de même à T fixé, la limite $M \rightarrow \infty$. Interprétation physique ?

Ex5-5 : Adsorption d'un gaz sur une paroi solide

On considère un gaz enfermé dans une enceinte de volume V à la température T (ou β). Les particules sont susceptibles de se fixer (*s'adsorber*) sur les parois du récipient de sorte que le nombre de particules du gaz n'est pas fixé. On décrit le mécanisme d'adsorption par A pièges discernables d'énergie $-\varepsilon_0$ sur la paroi solide. Les N particules se répartissent entre N_g particules de gaz et N_a particules adsorbées.

1. Ecrire la condition d'équilibre entre les deux systèmes, particules du gaz et particules adsorbées.
2. Calculer la fonction de partition *grand canonique* Z^G pour les particules adsorbées.
3. En utilisant le grand potentiel, calculer alors le nombre moyen de particules adsorbées $\langle N_a \rangle$, ou encore le taux d'adsorption $\theta = \langle N_a \rangle / A$.
4. Exprimer $\exp(\beta\mu)$, où μ est le potentiel chimique dans le gaz en fonction de P , T et de la longueur d'onde thermique.
5. Exprimer alors θ en fonction de la pression sous la forme :

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)}, \quad (1)$$

où l'on exprimera $P_0(T)$. Tracer les courbes correspondantes, appelées isothermes d'adsorption.

Chapitre 6

Photons et phonons

Introduction

Sauf pour le volume d'un micro-état, la mécanique quantique est jusqu'à présent restée absente dans ce cours. Ce chapitre et le suivant vont nous permettre de parler de la physique statistique du monde quantique, qui se manifeste directement à notre échelle macroscopique, notamment à travers de nombreuses propriétés des solides (les propriétés électroniques, magnétiques, optiques, thermiques), mais aussi la thermodynamique du rayonnement. C'est par ce dernier sujet que nous choisissons d'aborder ce problème. Ce sont en effet les tentatives infructueuses de traitement *classique* de ce problème qui ont conduit à l'idée de quantification au début du vingtième siècle. Il s'agit ainsi d'une introduction historique à la physique statistique d'un gaz de *photons* (Sec. 6.1), qui se poursuit par l'application d'idées analogues aux modes collectifs de vibrations dans les cristaux, appelés *phonons* (Sec. 6.2), permettant d'expliquer la capacité thermique des solides à basse température. Le chapitre suivant proposera un cadre plus général d'étude d'assemblées de quantons. Ainsi étendue aux systèmes quantiques, la *Physique Statistique* va continuer à se développer tout au long du vingtième siècle, en abordant tous les états de la matière, jusqu'aux états extrêmes (très basses températures, étoiles...).

6.1 Photons

6.1.1 La thermodynamique du rayonnement à la fin du 19ème siècle

Au milieu du 19ème siècle, Maxwell a construit une théorie du champ électromagnétique, rappelée dans le complément 6.4. Les physiciens s'étaient alors intéressés à la thermodynamique du rayonnement à travers le problème du *corps noir*, un objet idéal qui absorberait toute l'énergie électromagnétique qu'il recevrait, sans en réfléchir ni en transmettre. L'objet réel qui se rapproche le plus de ce modèle est l'intérieur d'un four. Afin de pouvoir étudier le rayonnement dans cette cavité de volume V , portée à la température T , elle est percée d'un petit trou laissant s'échapper une petite fraction du rayonnement interne, ce qui permet de mesurer la densité spectrale d'énergie $u(\omega, T)$, qui représente la densité d'énergie par unité

de volume dans une bande de pulsation ω , $\omega + d\omega$ (voir Fig. 6.1).

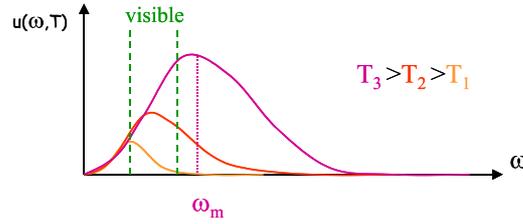


FIGURE 6.1 – Densité spectrale du corps noir.

Des comportements asymptotiques avaient été identifiés (voir Fig. 6.2). Ainsi, en 1896, Wien avait proposé la forme suivante dans la limite des hautes fréquences :

$$u^W(\omega, T) = C_1 \omega^3 \exp(-C_2 \omega / T), \quad (6.1)$$

où C_1 et C_2 sont deux constantes empiriques. En juin 1900, la formule suivante, dite de Rayleigh-Jeans, avait été proposée dans la limite des basses fréquences :

$$u^{RJ}(\omega, T) = \frac{kT\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (6.2)$$

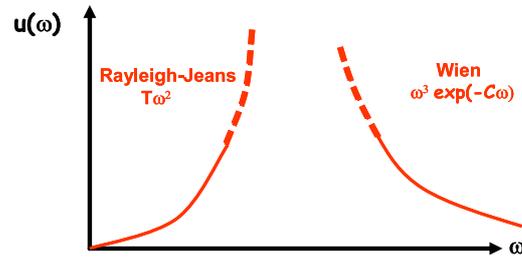


FIGURE 6.2 – Comportements asymptotiques.

Cette dernière formule est directement issue de la physique statistique naissante. Ainsi, l'énergie électromagnétique dans la cavité de volume V s'exprime (voir complément 6.4) :

$$E^{em} = \iiint_V \left(\frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \right) d\vec{r}. \quad (6.3)$$

La décomposition en modes propres décrite dans le complément 6.5 donne :

$$E^{em} = \sum_n K_n \left[\frac{1}{2} \left(\frac{da_n}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \omega_n^2 a_n^2 \right]. \quad (6.4)$$

où les K_n sont des constantes. Le champ électromagnétique dans la cavité s'identifie donc à une assemblée d'oscillateurs harmoniques indépendants, un pour chaque mode propre, dont les pulsations sont les ω_n . Le théorème d'équipartition de l'énergie donne alors l'énergie moyenne par oscillateur harmonique (deux degrés de liberté) $\langle E_n \rangle = kT$. On en déduit la formule de Rayleigh-Jeans, en multipliant par la densité d'état en pulsation (voir complément 6.5). Cette formule ne peut cependant convenir pour les hautes fréquences, puisqu'elle conduit à une énergie totale infinie (*catastrophe ultraviolette*).

D'autres lois empiriques étaient connues. Ainsi la pulsation ω_m qui rend $u(\omega, T)$ maximale augmente linéairement avec la température (loi du déplacement de Wien - 1894-1897)¹. La densité volumique totale d'énergie électromagnétique est proportionnelle à T^4 (loi de Stefan-Boltzmann - 1879).

6.1.2 L'hypothèse des quanta

En octobre 1900, Planck trouve par tâtonnement une formule valable à la fois pour les basses et hautes fréquences :

$$u(\omega, T) = \frac{C_1 \omega^3}{\exp(C_2 \omega/T) - 1}, \quad (6.5)$$

avec $C_1/C_2 = k/(\pi^2 c^3)$ en accord avec la formule de Rayleigh-Jeans. Compte-tenu du très bon accord avec l'expérience, Planck sent l'importance de cette formule, et cherche à l'interpréter.

C'est le 14 décembre 1900 que Planck a l'idée de reprendre le calcul de l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique, en calculant non plus une intégrale continue mais la somme d'une série en considérant que les énergies sont de la forme $n\varepsilon$, avec n entier². Alors $\langle E(T) \rangle = kT$ doit être remplacé par :

$$\langle E(T) \rangle = \frac{\sum_n n\varepsilon \exp(-n\varepsilon/kT)}{\sum_n \exp(-n\varepsilon/kT)} = \frac{\varepsilon}{\exp(\varepsilon/kT) - 1}. \quad (6.6)$$

L'énergie moyenne ne prend la valeur "classique" que pour $\varepsilon \ll kT$ (voir Fig. 6.3). A basse fréquence, le fait que les niveaux possibles soient discrets n'a aucune importance. En revanche, à haute fréquence, le remplacement d'une variation continue par de brusques échelons a un effet considérable : c'est grâce à cela que le modèle de Planck peut expliquer le spectre du corps noir, incompréhensible dans le cadre de la physique classique.

1. ω_m est respectivement dans le domaine des micro-ondes, de l'infrarouge et du visible, lorsque T est de l'ordre de 1 K, de 300 K et de quelques milliers de Kelvin. L'émission de rayonnement par les corps chauds est souvent peu différente de celle d'un corps noir. C'est le cas des étoiles, pour lesquelles la mesure de ω_m permet d'évaluer la température de surface (pour le soleil, 6000 K, soit une longueur d'onde de $0,6\mu m$, dans le visible).

2. Max Planck (1858-1947) - *On the theory of the energy distribution law in the normal spectrum* 1900.

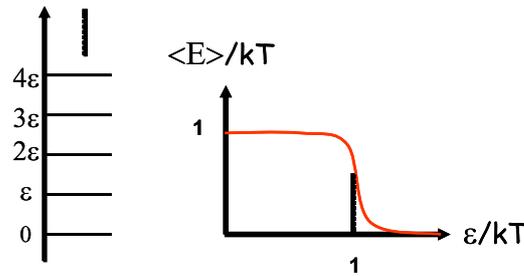


FIGURE 6.3 – Hypothèse de Planck.

On obtient alors la densité spectrale de Planck à condition d'introduire la *constante de Planck* $h \approx 6,6261 \cdot 10^{-34} Js$, ou encore $\hbar = h/(2\pi)$, telle que $\varepsilon = \hbar\omega$, de sorte que $C_2 = \hbar/k$ et $C_1 = \hbar/(\pi^2 c^3)$. La densité spectrale vaut ainsi (*loi de Planck*) :

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3/(\pi^2 c^3)}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \quad (6.7)$$

Elle s'obtient en multipliant l'énergie $\hbar\omega$ par la densité d'états $D(\omega)$ et par un facteur statistique, qui apparaît comme la valeur moyenne du nombre n précédent :

$$\langle n \rangle (\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \quad (6.8)$$

Planck interprète alors ce résultat en considérant que les atomes constituant les parois de la cavité ne peuvent émettre ou absorber du rayonnement que par quantités discrètes, des *quanta* d'énergie $n\hbar\omega$. C'est avec cette hypothèse curieuse que naît la physique quantique. Jusqu'en 1905, personne ne comprend la portée de cette découverte. C'est alors qu'Einstein, à travers son interprétation de l'effet photo-électrique, propose d'admettre que la lumière elle-même a des propriétés quantiques. Il introduit le concept de quantum de rayonnement (appelé photon en 1926), particule qui, pour une pulsation ω , a une énergie $\varepsilon = \hbar\omega$. Le nombre n dans l'analyse de Planck désigne alors un nombre de photons. En 1916, partant de la relation $E = |p| c$ entre l'énergie E et l'impulsion \vec{p} d'une onde électromagnétique plane progressive monochromatique de vecteur d'onde \vec{k} , Einstein montre qu'un photon possède aussi une impulsion $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, ce qui a pu être mis en évidence par la diffusion des rayons X par des électrons libres au repos (effet Compton - 1923). L'énergie d'un photon s'écrit donc $\varepsilon = pc$ ce qui, compte-tenu de la relation relativiste $\varepsilon = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$, montre que le photon est de masse nulle.

Cette théorie dualiste de la lumière, à la fois ondulatoire (Huyghens, Fresnel, ...) et corpusculaire (Descartes, Newton, ...) a constitué le véritable point de départ de la théorie quantique.

Le facteur statistique $\langle n(T) \rangle$ s'appelle aussi facteur d'occupation (de l'état quantique d'énergie ε) ou encore statistique de Planck-Einstein :

$$f^{PE}(\varepsilon, \beta) = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon) - 1}. \quad (6.9)$$

On démontre alors aisément la loi du déplacement de Wien $\omega_m \approx 2,821 \frac{kT}{\hbar}$. Par ailleurs, la densité volumique totale d'énergie électromagnétique vaut :

$$U(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^4 \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{\frac{\pi^4}{15}}. \quad (6.10)$$

$$\Rightarrow U(T) = \frac{\pi^2}{15} \frac{k^4}{\hbar^3 c^3} T^4. \quad (6.11)$$

On retrouve ainsi la loi de Stefan-Boltzmann pour la puissance rayonnée $\Pi = \sigma T^4$ (on montre que $\Pi = cU/4$), avec $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} SI$.

6.2 Phonons

On s'intéresse à la capacité thermique des solides. On considère un solide cristallin monoatomique, dans lequel les N atomes de masse m sont situés aux noeuds d'un réseau parfaitement régulier (distance interatomique a). En réalité, du fait de l'agitation thermique, ce sont les positions moyennes qui se situent aux noeuds du réseau. Chaque atome vibre autour du point d'équilibre vers lequel le ramène une force de rappel quand il en est écarté. L'augmentation de l'énergie interne du solide avec la température vient de l'accroissement de l'amplitude des vibrations.

Dans le cadre d'une description classique, on montre que la capacité thermique vaut $C = 3Nk$ (loi de Dulong et Petit). Cependant, on observe que la capacité thermique décroît aux basses températures et que, pour tous les corps, elle s'annule au zéro absolu. Ceci est déjà sensible à température ambiante dans certains corps. Ces résultats expérimentaux, qui contredisent les conclusions du théorème d'équipartition de l'énergie, sont très surprenants du point de vue de la Physique Statistique. L'explication vient de la quantification des vibrations dans les solides.

6.2.1 Modèle d'Einstein (1907)

Le succès du modèle de Planck pour le corps noir, et du concept de photon pour l'effet photoélectrique a conduit Einstein à prolonger cette même idée aux vibrations atomiques. C'est même le succès d'Einstein dans ce problème qui a été une des premières preuves de l'existence des quanta d'énergie.

On admet que les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sont bien décrits par $3N$ oscillateurs harmoniques *identiques, discernables et indépendants* de pulsation ω , et

d'énergie au repos $-\varepsilon_0$. Selon la mécanique quantique, l'énergie de chaque oscillateur harmonique est quantifiée sous la forme $E_n = -\varepsilon_0 + (n + 1/2)\hbar\omega$ (où $n \in N$).

Ainsi, l'énergie moyenne du solide vaut :

$$\langle E \rangle = 3N(\langle n \rangle + 1/2)\hbar\omega - \varepsilon_0, \quad (6.12)$$

avec

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_n n \exp(-E_n/kT)}{\sum_n \exp(-E_n/kT)} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}. \quad (6.13)$$

On retrouve ainsi la statistique de Planck-Einstein. D'où

$$\langle E \rangle = 3N\left(\frac{\hbar\omega}{2} \coth(\beta\hbar\omega/2) - \varepsilon_0\right). \quad (6.14)$$

Si on introduit une température caractéristique θ_E telle que $k\theta_E = \hbar\omega$ (de l'ordre de quelques dizaines de K), on obtient :

$$C = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2}. \quad (6.15)$$

Cette fonction (voir Fig. 6.4) part de zéro pour $T = 0$; elle croît avec T , d'abord lentement, atteint $1,49Nk$ pour $T = \theta_E/3$, puis tend vers la valeur classique $3Nk$. Elle vaut $3Nk$ à 5% près au-dessus de $1,3\theta_E$.

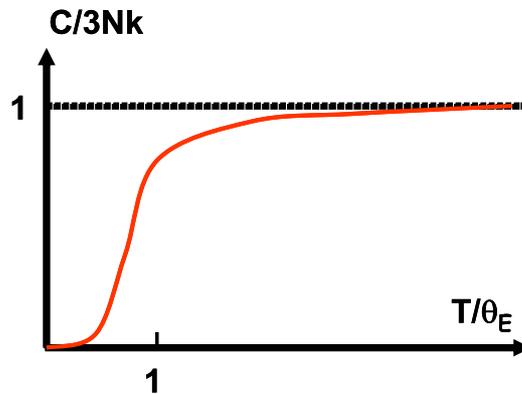


FIGURE 6.4 – Capacité thermique des solides - Modèle d'Einstein.

6.2.2 Modèle de Debye 1911

Le modèle d'Einstein, tout en constituant un progrès considérable par rapport au modèle classique, présente cependant des écarts avec l'expérience à très basse température. Cela est

dû à l'hypothèse d'indépendance des mouvements des atomes voisins. C'est ainsi que Debye a proposé un nouveau modèle de l'agitation thermique dans les cristaux, prenant en compte les modes de vibration du réseau cristallin, appelés *phonons* dans le cadre quantique³.

Ce modèle suppose que la fréquence est proportionnelle au vecteur d'onde $\omega = vk$ (les modes sont supposés répartis avec une symétrie sphérique, de sorte que la fréquence d'un mode ne dépend que la norme de son vecteur d'onde). Le facteur v est la vitesse de propagation (vitesse du son), supposée la même pour les ondes transverses et longitudinales. Le calcul de la densité spectrale des modes de vibration est analogue à celui des modes du rayonnement électromagnétique dans une cavité. On trouve (pour un cristal de volume V)⁴ :

$$D(\omega) = \frac{3}{2} \frac{V\omega^2}{\pi^2 v^3}. \quad (6.16)$$

Debye a introduit une coupure à une fréquence maximale ω_D (à laquelle correspond une température θ_D telle que $k\theta_D = \hbar\omega_D$) choisie de façon que le nombre total des modes ait la valeur correcte, $3N$:

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N. \quad (6.17)$$

soit (avec $n = N/V$ le nombre d'atomes par unité de volume) :

$$\omega_D = (6\pi^2 n)^{1/3} v. \quad (6.18)$$

La densité d'états s'écrit encore :

$$D(\omega) = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3}. \quad (6.19)$$

En conséquence, l'énergie totale vaut :

$$E = \int_0^{\omega_D} (\langle n(\omega) \rangle + 1/2) \hbar\omega D(\omega) d\omega, \quad (6.20)$$

dont on déduit la capacité thermique en dérivant par rapport à la température :

$$C = k \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})}{(\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1)^2} D(\omega) d\omega \quad (6.21)$$

L'approximation de Debye permet de poursuivre simplement le calcul. En posant $x = \hbar\omega/kT$, on obtient :

3. Le modèle d'Einstein décrit les modes de vibration de courte longueur d'onde, ou encore de grande énergie, qui cessent d'être excités aux basses températures. Le modèle de Debye prend en compte les modes de basse énergie, ou encore de basse fréquence et de grande longueur d'onde : les ondes acoustiques.

4. Le facteur $3/2$ vient du fait qu'à chaque vecteur d'onde k , on peut associer trois modes indépendants (un mode longitudinal et deux modes transverses).

$$C = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6.22)$$

Ainsi C ne dépend que du seul paramètre T/θ_D . Lorsque T est très grand, l'intégrale ne fait intervenir que les petites valeurs de x , ce qui permet de remplacer $e^x/(e^x - 1)^2$ par $1/x^2$. On retrouve alors :

$$C = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx = 3Nk, \quad (6.23)$$

c'est à dire le résultat classique. En revanche, lorsque $T \rightarrow 0K$, on utilise l'expression de l'intégrale :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (6.24)$$

pour trouver :

$$C = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (6.25)$$

Quand T tend vers 0, la capacité thermique tend vers 0 comme T^3 , c'est-à-dire bien plus lentement que suivant l'exponentielle donnée par le calcul d'Einstein, ce qui constitue une remarquable approximation pour la dépendance de la capacité thermique avec la température pour un grand nombre de substances.

6.2.3 Capacité thermique des gaz polyatomiques

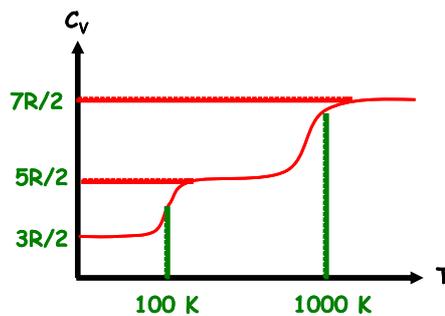


FIGURE 6.5 – Dépendance en température de la capacité thermique des gaz polyatomiques.

La capacité thermique des gaz à volume constant vaut $3Nk/2$. Ceci est vrai pour les gaz parfaits monoatomique (He, Ne, Ar...). Dans un gaz parfait diatomique (O_2 , N_2 , HCl ...), les

molécules peuvent être assimilées à de petites haltères. Il s'ajoute 2 degrés de liberté de rotation par molécule, aussi de type purement cinétique, d'où une capacité thermique molaire $C_V = 5R/2$. Cependant, les atomes peuvent aussi vibrer autour de leur position d'équilibre. Ceci rajoute un degré de liberté d'oscillateur harmonique, soit une énergie moyenne supplémentaire kT par molécule, d'où une capacité thermique molaire $C_V = 7R/2$. Expérimentalement, on mesure une capacité thermique molaire de $5R/2$ à température ambiante, augmentant vers $7R/2$ à haute température, et décroissant vers $3R/2$ à basse température. L'explication vient de la quantification des modes de vibration ou de rotation, dont les fréquences caractéristiques imposent un traitement quantique lorsque la température décroît.

6.3 Résumé des idées essentielles

L'idée fondamentale introduite dans ce chapitre, à travers la thermodynamique du rayonnement puis des modes de vibration des solides, est celle de quantification de l'énergie, introduite par Planck et Einstein. Le rayonnement électromagnétique, à la pulsation ω , apparaît comme constitué de photons d'énergie $\varepsilon = \hbar\omega$. Le nombre moyen de photons à cette énergie à la température T appelé facteur d'occupation, obéit à la statistique de Planck-Einstein :

$$f^{PE}(\varepsilon, \beta) = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon) - 1}. \quad (6.26)$$

Il en est de même pour les modes de vibration des solides.

Le calcul de grandeurs macroscopiques telle que l'énergie volumique totale se fait en sommant sur tous les états quantiques possibles, pondéré par le facteur d'occupation. Cette somme fait intervenir une densité d'états $D(\varepsilon)$:

$$\boxed{\langle E(\beta) \rangle = \int \varepsilon D(\varepsilon) f^{PE}(\varepsilon, \beta) d\varepsilon.} \quad (6.27)$$

6.4 Complément 1 : Rappels d'électromagnétisme

Historiquement, on a d'abord identifié l'interaction entre deux particules chargées q et Q distantes de r (loi de Coulomb), d'où la notion de champ électrique créé par une charge Q à une distance r :

$$\vec{F} = q\vec{E} \text{ avec } \vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \vec{n}. \quad (6.28)$$

On a ensuite compris la force à laquelle est soumise une charge en mouvement dans un champ magnétique (loi de Lorentz) :

$$\vec{F} = q(\vec{v} \wedge \vec{B}). \quad (6.29)$$

Le développement de la théorie a conduit au concept de champ électromagnétique (\vec{E}, \vec{B}) , et à redéfinir finalement l'électromagnétisme comme l'étude des interactions entre le champ électromagnétique et les particules chargées.

Les équations de Maxwell (1868) régissent le champ et précisent comment les particules chargées, par l'intermédiaire des densités de charge $\rho = 0$ et de courant \vec{j} qui leur sont associées, influent sur ce champ :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} + \frac{\partial\vec{B}}{\partial t} = \vec{0}, \\ \overrightarrow{\text{rot}}\vec{B} - \frac{1}{\epsilon_0\mu_0} \frac{\partial\vec{E}}{\partial t} = \vec{0}, \\ \text{div}\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \\ \text{div}\vec{B} = 0, \end{cases} \quad (6.30)$$

où ϵ_0 et μ_0 sont des constantes, appelées permittivité et perméabilité du vide. Les équations 1 et 4 ont pour solution générale :

$$\begin{cases} \vec{B} = \overrightarrow{\text{rot}}\vec{A}, \\ \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}U - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t}, \end{cases} \quad (6.31)$$

où \vec{A} et U sont les potentiels vecteur et scalaire du champ électromagnétique. Les équations 2 et 3 sont alors des équations pour \vec{A} et U .

Dans le vide ($\rho = 0$ et $\vec{j} = \vec{0}$), on tire des équations de Maxwell (en utilisant la formule $\overrightarrow{\text{rot}}\overrightarrow{\text{rot}} = \overrightarrow{\text{grad}}\text{div} - \Delta$) que le champ électromagnétique obéit à l'équation des ondes classique de d'Alembert :

$$\begin{cases} \Delta \vec{E} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}, \\ \Delta \vec{B} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = \vec{0}. \end{cases} \quad (6.32)$$

Les interactions électromagnétiques se propagent donc dans le vide sous la forme d'ondes, appelées ondes électromagnétiques (ou rayonnement). La vitesse de ces ondes est $1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$. C'est la coïncidence numérique entre cette valeur et la vitesse c de la lumière dans le vide qui conduisit Maxwell à supposer que les ondes lumineuses sont en fait des ondes électromagnétiques. Cette hypothèse fut ensuite confirmée expérimentalement par Hertz (1888).

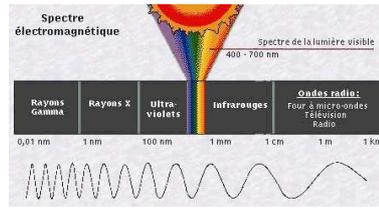


FIGURE 6.6 – Spectre électromagnétique.

Parmi les solutions des équations de Maxwell dans le vide, on trouve les ondes planes monochromatiques (pulsation ω , vecteur d'onde \vec{k}) :

$$\begin{cases} \vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)), \\ \vec{B} = \vec{B}_0 \exp(i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)), \end{cases} \quad (6.33)$$

avec $\omega = kc$, $E_0 = cB_0$ et $(\vec{E}, \vec{B}, \vec{k})$ forme un trièdre direct.

En présence de charges et de courant, \vec{E} et \vec{B} vérifient les mêmes équations d'onde, mais avec des termes de source :

$$\begin{cases} \Delta \vec{E} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0} \overrightarrow{grad} \rho + \mu_0 \frac{\partial \vec{j}}{\partial t}, \\ \Delta \vec{B} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = -\mu_0 \overrightarrow{rot} \vec{j}. \end{cases} \quad (6.34)$$

Si on connaît ρ et \vec{j} , on peut déterminer le champ électromagnétique. Cependant, le champ produit par les particules chargées agit en retour sur ces particules, via la force de Lorentz. Il faut donc en général résoudre simultanément les équations de Maxwell et les équations du mouvement des particules sous l'action de la force de Lorentz. Malheureusement, on ne dispose pas de solutions générales de ce système d'équations. Ceci a motivé la recherche de théorèmes généraux et notamment de lois de conservation. On peut ainsi montrer que le

champ électromagnétique possède de l'énergie, qui se propage à la vitesse c : c'est le théorème de Poynting. Ainsi, dans un volume V , l'énergie vaut :

$$E^{em} = \iiint_V \left(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \right) d\vec{r}. \quad (6.35)$$

On peut aussi montrer que le champ électromagnétique possède de l'impulsion \vec{p} et du moment cinétique \vec{J} . Ainsi, dans un volume V :

$$\vec{p} = \iiint_V \varepsilon_0 \vec{E} \wedge \vec{B} d\vec{r}, \quad (6.36)$$

$$\vec{J} = \iiint_V \vec{r} \wedge (\varepsilon_0 \vec{E} \wedge \vec{B}) d\vec{r}. \quad (6.37)$$

Pour une onde plane monochromatique, on montre aisément que l'impulsion est dirigée suivant la direction de propagation et que $p = E/c$. Cette impulsion se manifeste notamment par la pression de radiation subie par une surface soumise à une onde électromagnétique. Il n'existe pas d'expression aussi simple pour le moment cinétique.

L'ensemble de ces résultats (existence d'ondes électromagnétique indépendamment des charges, possédant de l'énergie, de l'impulsion et du moment cinétique) conduit à attribuer au champ électromagnétique une entité autonome, tout aussi réelle que les charges. L'interaction entre particules chargées apparaît alors comme un effet indirect. Par exemple, la force coulombienne entre deux charges, résulte d'un échange d'impulsion entre les deux particules par l'intermédiaire du champ.

6.5 Complément 2 : Densité d'états du rayonnement

Le rayonnement dans une cavité de volume V est décrit par une onde électromagnétique (\vec{E}, \vec{B}) , solution des équations de Maxwell dans le vide à l'intérieur de la cavité, avec des conditions aux limites au niveau des parois. On peut montrer qu'il suffit de considérer le champ électrique, et que l'annulation du champ électrique parallèle à la paroi est une bonne condition aux limites :

$$\begin{cases} \Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}, \\ \vec{E}_{\parallel} = \vec{0} \text{ à la paroi.} \end{cases} \quad (6.38)$$

En oubliant la polarisation de l'onde électromagnétique, on peut se restreindre à une onde scalaire $f(\vec{r}, t)$ qui vérifie :

$$\begin{cases} \Delta f - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0, \\ f = 0 \text{ à la paroi.} \end{cases} \quad (6.39)$$

On considère le cas simplifié d'une cavité cubique de côté L (le résultat obtenu dans ce cas particulier se généralisant à une cavité de forme quelconque). L'onde se décompose en série de Fourier de sinus :

$$f(x, y, z, t) = \sum_i a_i(t) \sin(n_x \pi x / L) \sin(n_y \pi y / L) \sin(n_z \pi z / L), \quad (6.40)$$

où l'indice i désigne le triplet (n_x, n_y, n_z) . La dépendance temporelle est donnée par :

$$\frac{d^2 a_i}{dt^2} + \omega_i^2 a_i = 0, \quad (6.41)$$

où la pulsation vaut :

$$\omega_i = \frac{\pi c}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}. \quad (6.42)$$

Le nombre total de modes $N(\omega)$ dans un huitième de sphère de rayon ω vaut :

$$N(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\omega}{\pi c} \right)^3 V = \frac{V \omega^3}{6 \pi^2 c^3}. \quad (6.43)$$

La densité d'états $D(\omega)$ du rayonnement est obtenue en dérivant par rapport à ω et en multipliant par un facteur 2, pour tenir compte des deux directions de polarisation indépendante possibles :

$$D(\omega) = 2 \frac{dN}{d\omega} = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (6.44)$$

6.6 Exercices

Ex6-1 : Equilibre matière-rayonnement. Emission stimulée

On considère l'équilibre à la température T d'un gaz de photons avec une assemblée d'atomes présentant deux niveaux d'énergie, fondamental E_1 et excité E_2 . Des transitions entre ces niveaux d'énergie sont possibles via absorption ou émission de photons d'énergie $\hbar\omega = E_2 - E_1$. On s'intéresse à la population de photons ayant cette énergie, et on note N le nombre moyen de photons donné par la statistique de Planck-Einstein.

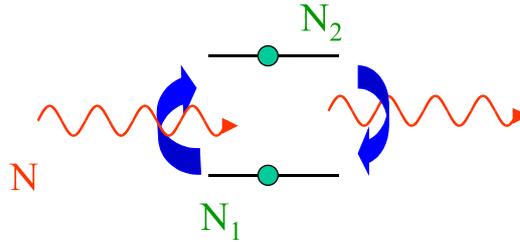


FIGURE 6.7 – Photons à l'équilibre thermodynamique : Emission stimulée.

1. On considère que le nombre moyen de photons émis par unité de temps est proportionnel au nombre d'atomes dans l'état excité N_2 et à un taux de désintégration du niveau excité (émission spontanée) A . De même, le nombre moyen de photons absorbés par unité de temps est proportionnel au nombre d'atomes dans l'état fondamental N_1 , à un taux d'absorption du niveau fondamental B , et au nombre de photons présents N . Ecrire la relation exprimant l'équilibre entre absorption et émission. Montrer qu'elle est incompatible avec la distribution de Boltzmann pour les populations d'atomes dans les deux niveaux.
2. Pour résoudre ce paradoxe, Einstein a proposé de considérer un autre mode d'émission, appelé émission induite ou stimulée, proportionnelle au nombre d'atomes dans l'état excité N_2 , au taux de désintégration du niveau excité A , mais aussi au nombre de photons présents N . Ecrire la nouvelle relation de bilan, et montrer que cette fois-ci, il y a accord avec la distribution de Boltzmann.

Chapitre 7

Statistiques quantiques

Introduction

Partant de l'indiscernabilité des particules quantiques, nous commençons par montrer qu'il existe deux familles de quantons : sur un état quantique donné, les fermions ne peuvent être plus d'un alors que les bosons peuvent être en nombre quelconque (Sec. 7.1). Nous montrons que ce principe de Pauli détermine de façon essentielle les propriétés des systèmes à grand nombre de quantons. Nous étudions d'abord le comportement de chacune de ces deux familles à température nulle, fermions (Sec. 7.2) et bosons (Sec. 7.3). Nous discutons en particulier le phénomène de condensation de Bose. Nous montrons ensuite qu'à température non-nulle, la statistique de Maxwell-Boltzmann est remplacée par celle de Fermi-Dirac (fermions) ou celle de Bose-Einstein (bosons), et nous étudions le comportement de ces gaz quantiques (Sec. 7.4).

7.1 Principe de Pauli

Les particules classiques sont discernables : on peut les localiser et suivre leurs trajectoires (Fig. 7.1a). En revanche, les quantons ne peuvent être localisés dans l'espace, et sont décrits par des *fonctions d'onde*. Si deux quantons se rapprochent, leurs fonctions d'onde interfèrent, si bien qu'il est impossible d'identifier les quantons après la *collision* (Fig. 7.1b). Des quantons identiques sont ainsi *indiscernables*.

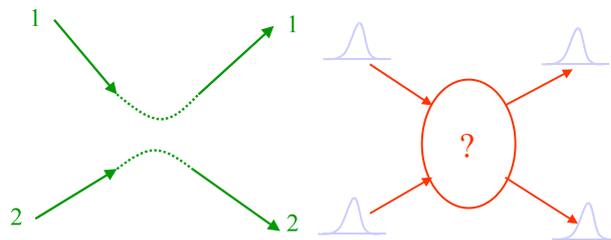


FIGURE 7.1 – *Collision classique et quantique.*

En somme, le comportement de plusieurs quantons identiques, même sans interaction, n'est pas descriptible en terme de comportements individuels. Seul le comportement collectif peut être décrit par la physique quantique. C'est ainsi qu'un système de N quantons identiques (électrons, protons, photons...) est décrit par un *état quantique* $\psi(1, 2, \dots, N)$. Les numéros i caractérisent complètement chacun des quantons (position ou quantité de mouvement, spin...). Lors d'une permutation P des N quantons, on montre que le nouvel état $P\psi = \psi(P(1), P(2), \dots, P(N))$ reste essentiellement le même état quantique, à une phase $\phi(P)$ près. Plus précisément, en décomposant la permutation en une succession de permutations deux à deux, on montre que :

$$P\Psi = \varepsilon^{|P|}\Psi, \quad (7.1)$$

où $|P|$ désigne la parité de la permutation, et où $\varepsilon = \pm 1$. Il existe donc deux cas :

- Symétrie ($\varepsilon = +1$) : $P\psi = \psi$,
- Antisymétrie ($\varepsilon = -1$) : $P\psi = (-1)^{|P|}\psi$.

La symétrie ou l'antisymétrie n'est pas une propriété particulière de l'état ψ considéré. Elle ne dépend en fait que des quantons en question et détermine deux familles de quantons. Ceux pour lesquels les amplitudes sont toujours symétriques sont appelés *bosons* (d'après le nom du physicien Bose). Ceux pour lesquels les fonctions d'onde sont toujours antisymétriques sont appelés *fermions* (d'après le nom du physicien Fermi). C'est le Principe de Pauli.¹

Le caractère de fermion ou de boson s'avère lié à une autre propriété quantique fondamentale, le spin. Les quantons de spin entier sont des bosons (photons, gluons, W^\pm , Z^0), alors que les quanton de spin demi-entier sont des fermions (électrons, neutrinos, quarks, neutrons, protons - spin 1/2).

Par ailleurs, au cours des processus physiques élémentaires (interactions entre fermions et bosons), interrogeons-nous sur l'apparition ou la disparition des quantons fondamentaux. La règle énoncée pour les quantons composés (boson ou fermion selon que le nombre de fermions est pair ou impair) a pour conséquence que, dans un tel processus élémentaire, le nombre de fermions ne peut être modifié que de deux en deux. Un fermion n'apparaît ou ne disparaît que si un autre apparaît ou disparaît. Les bosons, par contre, peuvent apparaître ou disparaître en nombre quelconque. De plus, tous les fermions portent une charge (électrique ou autre) ce qui n'est pas le cas de certains bosons (le photon par exemple). En somme, les fermions semblent plus stables et on tend à les considérer comme les *vrais* constituants de la matière (quarks, électrons, nucléons ...) alors que les bosons fondamentaux (photons, gluons, ...) joueraient plutôt le rôle de vecteur des interactions.

1. On montre qu'un quanton composé est un fermion si et seulement si le nombre de fermions parmi ses constituants est impair. Les quarks sont des fermions. Les neutrons et les protons, constitués de trois quarks, sont aussi des fermions. Les noyaux atomiques sont des bosons ou des fermions selon que leur nombre de masse est pair ou impair. Ainsi l'hélium 3 (2 protons + 1 neutron) est un fermion, alors que l'hélium 4 (2 protons + 2 neutrons) est un boson.

7.2 Fermions

7.2.1 Le principe d'exclusion de Pauli

Les états quantiques à N fermions sont complètement antisymétriques. Il en résulte qu'un ensemble de fermions ne peut jamais occuper une configuration d'états individuels dont deux sont identiques. C'est ce que l'on appelle le principe d'exclusion de Pauli, formulé en 1925. Une première conséquence (en complément de la découverte du spin par Uhlenbeck et Goudsmit aussi en 1925) est la classification des éléments de Mendeleïev, qui intriguait Sommerfeld et Bohr², et plus largement toute la chimie. Nous allons étudier d'autres conséquences élémentaires.

7.2.2 Inégalité de Heisenberg-Pauli

Le principe de Pauli exerce un effet considérable sur la répartition spatiale d'un système de fermions. Il interdit en effet à deux fermions de se trouver au même endroit. Il tend donc à écarter les fermions les uns des autres, et joue le rôle d'une répulsion mutuelle effective, qui s'exerce au sein du système, quelles que soient les interactions réelles qui opèrent. Il est ainsi responsable de la répulsion entre les nuages électroniques des atomes.

L'inégalité de Heisenberg traduit le fait que les grandeurs position et quantité de mouvement ne peuvent être simultanément bien définies :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar. \quad (7.2)$$

Autrement dit, là où l'état d'une particule est représenté par un point dans l'espace des phases (x, p) , l'état d'un quanton correspond à un domaine de taille Δx et Δp , et l'aire du domaine est au moins d'ordre \hbar . Ceci conduit à attribuer à chaque état quantique une cellule de taille \hbar (et \hbar^3 à trois dimensions).

Soit alors un ensemble de N quantons. Classiquement, son état est représenté par une configuration de N points dans l'espace des phases. Quantiquement, nous aurons N domaines de taille \hbar . Le principe de Pauli interdit à ces domaines de se chevaucher. En conséquence, le domaine occupé par les N quantons, de taille Δx et Δp , est tel que :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq N\hbar, \quad (7.3)$$

ou encore à trois dimensions :

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq N^{1/3}\hbar.} \quad (7.4)$$

Cette *inégalité de Heisenberg-Pauli* exprime la propriété fondamentale d'un système de N fermions : la présence d'un grand nombre de fermions identiques oblige le système soit à devenir plus étendu pour une quantité de mouvement typique constante, soit à augmenter

2. Pourquoi tous les électrons n'occupent-ils pas le niveau fondamental ?

la quantité de mouvement typique pour une taille constante : ainsi l'énergie moyenne par quanton croît avec la densité du système.

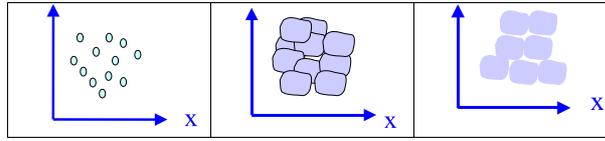


FIGURE 7.2 – *Particules classiques - Quantons distincts - Fermions identiques.*

7.2.3 Niveau de Fermi

Considérons un système de N fermions sans interaction, occupant un volume V . Les états individuels pour chaque fermion sont quantifiés, ce qui définit une échelle d'énergies $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. A température nulle, l'ensemble des N fermions occupe un état collectif d'énergie minimale, qui doit obéir au principe de Pauli. L'énergie de cet état fondamental vaut alors :

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N. \quad (7.5)$$

Ceci correspond à disposer les N fermions sur les N premiers états individuels. Si l'on tient compte du spin s , on pourra en fait placer $g = 2s + 1$ fermions sur chaque niveau d'énergie (avec des spins différents). Dans la suite, on considérera $s = 1/2$, soit $g = 2$. Le niveau d'énergie maximum marquant la limite entre les niveaux occupés et les niveaux vides est appelé niveau de Fermi ε_F .

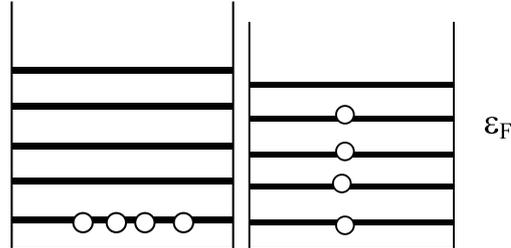


FIGURE 7.3 – *Répartition des quantons sans et avec principe de Pauli.*

Dans la limite d'un système de grande taille, où le spectre d'énergie est quasi-continu, on utilise la densité d'états en énergie $D(\varepsilon)$ (voir complément 7.6), pour écrire la relation définissant le niveau de Fermi :

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon). \quad (7.6)$$

On obtient :

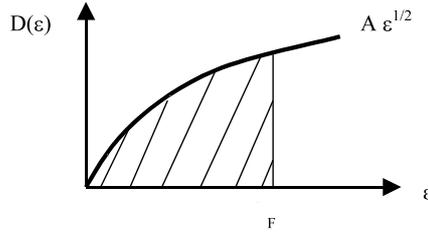


FIGURE 7.4 – Niveau de Fermi.

$$\boxed{\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}}. \quad (7.7)$$

Le niveau de Fermi est d'autant plus élevé que la densité volumique est élevée.

L'énergie totale du système vaut :

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon D(\varepsilon), \quad (7.8)$$

et se met sous la forme :

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (7.9)$$

Cette énergie est non-nulle à température nulle et d'autant plus élevée que le volume du système est plus petit. Autrement dit, il existe dans le système une pression intrinsèque, qui n'a rien à voir avec la pression usuelle d'un gaz. Cette pression quantique, dite de Fermi, se calcule selon :

$$P_F = -\frac{\partial E_0}{\partial V}. \quad (7.10)$$

On obtient :

$$\boxed{P_F = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \varepsilon_F = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}}. \quad (7.11)$$

Elle ne dépend que de la densité N/V . Elle existe à température nulle, où les particules ont une impulsion non nulle, de sorte que leurs chocs sur les parois ne cessent pas.

7.3 Bosons

On peut montrer que la probabilité d'obtenir un système de N bosons tous dans le même état individuel est $N!$ fois supérieure à la probabilité analogue pour N quantons distincts. Les états

collectifs où tous les bosons sont dans le même état individuel sont donc largement favorisés. On peut ainsi parler du comportement grégaire des bosons, à comparer à l'individualisme farouche des fermions, véritables loups solitaires. Inversement, la probabilité pour que, partant d'un état collectif où tous les bosons sont dans le même état, l'un d'entre eux quitte cet état, est très faible. Les systèmes de bosons présentent une très forte cohérence : il est difficile de modifier leur état.

7.3.1 Condensation de Bose-Einstein

Ainsi, à température nulle, tous les bosons vont se placer dans le niveau d'énergie fondamental, et vont donc constituer un état quantique cohérent constitué d'une superposition d'états individuels identiques. C'est ce que l'on appelle le phénomène de *condensation de Bose-Einstein*, qui est un effet quantique macroscopique, prédit dès 1924-1925. A température non nulle, on a cependant compétition avec les effets entropiques qui tendent à distribuer les bosons sur les niveaux d'énergie supérieure. Le phénomène de condensation ne se produira donc que sous une température T_B , telle que l'énergie thermique kT_B soit comparable à l'écart d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité, soit encore environ l'énergie du niveau fondamental. Donnons une estimation de T_B . Si l'on a N bosons dans un volume V , chaque boson occupe un volume de taille $a \simeq (V/N)^{1/3}$, la quantité de mouvement minimale vaut \hbar/a d'après l'inégalité de Heisenberg, d'où une estimation de l'énergie du niveau fondamental $\varepsilon_0 \approx \hbar^2/2ma^2$. En conséquence :

$$kT_B \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (7.12)$$

L'hélium 4, dont les noyaux sont des bosons, est un très bon candidat à la condensation de Bose, du fait de sa légèreté et des très faibles interactions entre molécules. On observe en effet un phénomène tout à fait particulier pour une température inférieure à environ 2,2 K : l'hélium 4 devient superfluide, c'est à dire qu'il ne présente plus aucune viscosité. C'est une illustration de la propriété de cohérence d'un gaz de bosons. Ceux-ci ne peuvent bouger que tous ensemble (alors que dans un liquide visqueux normal, les interactions avec les parois freinent les atomes individuels). Notons que l'application de la formule donne une estimation très correcte ($T_B \simeq 3,1K$).

Ce phénomène de condensation de Bose est aussi responsable du phénomène de supraconductivité (chute de la résistance électrique en dessous d'une température de transition). Ce qui joue alors le rôle de bosons, ce sont les électrons de conduction, qui sous l'effet des interactions avec les vibrations du réseau cristallin, forment des états liés, sous la forme de *paires de Cooper*, de spin nul.

Une course à la condensation de Bose-Einstein de gaz dilués a commencé à la fin des années soixante-dix, et a abouti en 1995, où Cornell et Wiemann ont réussi à obtenir un condensat de Bose en refroidissant une vapeur de quelques milliers d'atomes de rubidium à une température de l'ordre de $10^{-7}K$. Ce succès leur a valu le Prix Nobel de physique 2001. De tels condensats ont une taille macroscopique (proche du mm) et peuvent être manipulés. On a ainsi pu les

faire interférer. Une autre expérience aux applications prometteuses, permise par la cohérence du condensat, est la réalisation de laser à atomes.

7.4 Thermodynamique d'un gaz de quantons

Si l'on veut décrire les propriétés d'une assemblée de quantons à température non nulle, les contraintes liées à l'indiscernabilité se traitent très facilement dans le cadre *Grand Canonique* étudié au chapitre 5³. On considère donc un gaz de quantons identiques et indépendants dont l'énergie et le nombre ne sont pas fixés. L'équilibre de ce système avec un réservoir de quantons et d'énergie fixe la température T et le potentiel chimique μ . Les quantons peuvent être placés en nombre n_α sur des états quantiques α d'énergie ε_α . L'état global est alors déterminé par la valeur des n_α .

$$\begin{cases} N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}, \\ E = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}. \end{cases} \quad (7.13)$$

La fonction de partition grand canonique s'écrit :

$$Z^G(\beta, \mu) = \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} \exp -\beta(\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \mu \sum_{\alpha} n_{\alpha}) = \prod_{\alpha} z_{\alpha}(\beta, \mu), \quad (7.14)$$

avec la fonction de partition de l'état quantique α :

$$z_{\alpha}(\beta, \mu) = \sum_{n_{\alpha}} \exp -\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)n_{\alpha}. \quad (7.15)$$

Le nombre moyen de quantons $\langle n_{\alpha} \rangle$, que l'on appelle aussi facteur d'occupation f_{α} , vaut :

$$f_{\alpha} = \frac{\sum_n n e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)n}}{\sum_n e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)n}} = kT \left(\frac{\partial \ln z_{\alpha}}{\partial \mu} \right)_T = -kT \left(\frac{\partial \ln z_{\alpha}}{\partial \varepsilon} \right)_T, \quad (7.16)$$

où la somme est effectuée sur les nombres n de quantons possibles dans l'état quantique α . Le nombre moyen et l'énergie moyenne des quantons s'expriment comme une somme discrète :

$$\begin{cases} N = \sum_{\alpha} f_{\alpha}, \\ E = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} f_{\alpha}. \end{cases} \quad (7.17)$$

Dans la limite d'un grand système (spectre d'énergie quasi-continu), on peut passer à des intégrales, qui font alors intervenir la densité d'états $D(\varepsilon)$:

3. Dans le cadre *Canonique* étudié au chapitre 3, *i.e.* système fermé en équilibre avec un thermostat, la fonction de partition ne se factorise pas du fait de la contrainte sur le nombre de quantons.

$$\begin{cases} N = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \\ E = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \end{cases} \quad (7.18)$$

où ε_0 désigne le niveau d'énergie fondamental, que l'on choisira égal à zéro dans la suite. L'équation exprimant N permet de déterminer le potentiel chimique μ pour un système dont le nombre de quantons est fixé. On peut alors reporter cette valeur dans l'expression de l'énergie E . On peut montrer que μ est une fonction croissante de N et décroissante de T .

On peut aussi calculer le grand potentiel :

$$J = -kT \int_0^{\infty} \ln(z(\varepsilon)) D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (7.19)$$

Par intégration par partie, si $D(\varepsilon) = C\varepsilon^\alpha$ (voir complément 7.6),

$$J = -\frac{1}{\alpha + 1} \int_0^{\infty} \varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = -\frac{E}{\alpha + 1}. \quad (7.20)$$

7.4.1 Statistique de Fermi-Dirac

Dans le cas des fermions, le principe d'exclusion de Pauli indique que le nombre n vaut 0 ou 1, de sorte que :

$$z^F(\varepsilon, \beta, \mu) = 1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \quad (7.21)$$

$$f^F(\varepsilon, \beta, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (7.22)$$

que l'on appelle la statistique de Fermi-Dirac.

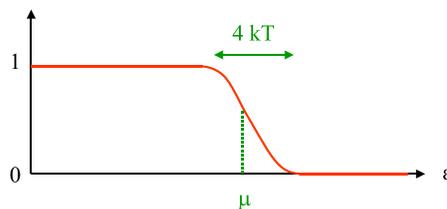


FIGURE 7.5 – Statistique de Fermi-Dirac.

La courbe a une forme de marche d'escalier (voir Fig. 7.5). Elle est symétrique par rapport au point $(\mu, 1/2)$. La pente en ce point vaut $-1/4kT$. kT représente la largeur de la zone où le facteur d'occupation varie entre 0 et 1 : plus la température est basse, et plus la transition est rapide. A $T = 0K$, il s'agit d'une fonction de Heaviside. Tous les états sous le potentiel chimique sont occupés, et tous les états au-dessus sont vides.

7.4.2 Statistique de Bose-Einstein

Dans le cas des bosons, tous les nombres n sont permis, de sorte que :

$$z^B(\varepsilon, \beta, \mu) = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (7.23)$$

$$f^B(\varepsilon, \beta, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \quad (7.24)$$

que l'on appelle statistique de Bose-Einstein.

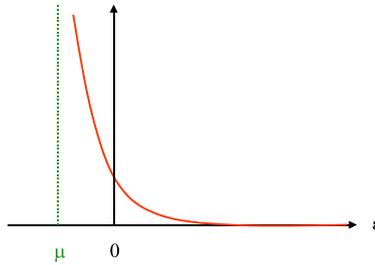


FIGURE 7.6 – Statistique de Bose-Einstein.

Contrairement au cas des fermions, il existe une contrainte sur le potentiel chimique : celui-ci doit rester inférieur au niveau d'énergie fondamental $\mu \leq \varepsilon_0$.

7.4.3 Limite classique : statistique de Maxwell-Boltzmann

Que l'on décrive des fermions ou des bosons, c'est la situation où le facteur d'occupation est toujours très petit devant 1. Ceci correspond encore à $\varepsilon - \mu \gg kT$, soit alors :

$$f^F \simeq f^B \simeq f^{MB}(\varepsilon, \beta, \mu) = e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}. \quad (7.25)$$

7.4.4 Gaz parfait de bosons en nombre non conservé

Les fermions, correspondant aux particules matérielles, sont conservés. En revanche, ce n'est pas le cas pour les bosons médiateurs des interactions (photons) ou correspondant à des modes collectifs (phonons). C'est ainsi que les photons (dont on doit par ailleurs remarquer qu'ils constituent vraiment un gaz parfait, car ils n'ont rigoureusement aucune interaction mutuelle) interagissent avec le thermostat à travers des processus d'absorption ou d'émission

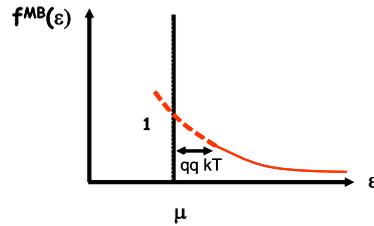


FIGURE 7.7 – Statistique de Maxwell-Boltzmann.

par les atomes de la surface de la paroi. On peut donc reprendre le raisonnement conduisant à la distribution de Boltzmann-Gibbs pour un système en équilibre avec un réservoir d'énergie, mais sans aucune contrainte sur le nombre total de particules (N non fixé). En conséquence, la probabilité d'un état quantique α ne dépend pas du nombre de bosons, mais seulement de l'énergie ε_α :

$$p(\varepsilon_\alpha) \propto \exp(-\beta\varepsilon_\alpha) \quad (7.26)$$

Dans le cadre grand canonique, ceci correspond à un potentiel chimique nul $\mu = 0$, et l'on obtient ainsi la statistique de Planck-Einstein :

$$f^{PE}(\varepsilon, \beta) = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon) - 1} \quad (7.27)$$

Remarquons que le nombre total de photons n'étant pas fixé, le phénomène de condensation de Bose ne peut se produire.

Compte-tenu de l'expression de la densité d'états, le grand potentiel vaut :

$$J = -\frac{E}{3}, \quad (7.28)$$

ce qui permet de déterminer la pression de radiation d'un gaz de photons :

$$P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_T = \frac{E}{3V}, \quad (7.29)$$

et l'entropie :

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{\mu, T} = \frac{4E}{3T}. \quad (7.30)$$

7.5 Résumé des idées essentielles

Compte-tenu de leur indiscernabilité, le comportement collectif d'une assemblée de quantons s'avère régi par le principe de Pauli, qui exprime qu'il existe deux familles, les fermions et les bosons. Pour un état quantique donné, le nombre de quantons possible est 0 ou 1 pour les fermions (exclusion), quelconque pour les bosons. Le principe d'exclusion de Pauli gère le comportement de la matière : à température nulle, les fermions occupent les niveaux quantiques jusqu'au niveau de Fermi, de sorte que l'énergie est non-nulle et qu'il existe une pression de Fermi. A basse température, les bosons tendent à se condenser dans l'état fondamental. A température non nulle, il est très commode d'utiliser le formalisme grand canonique. La statistique de Maxwell-Boltzmann est remplacée par les statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein.

7.6 Complément 1 : Densité d'états

On considère les états quantifiés d'un quanton libre de masse m dans une boîte cubique de côté L ($V = L^3$). Chaque composante p_i de la quantité de mouvement est quantifiée selon :

$$p_i = n_i \frac{\pi \hbar}{L}, n_i \in N^*. \quad (7.31)$$

Ainsi, dans l'espace des quantités de mouvement, chaque état occupe un volume $(\pi \hbar/L)^3$. La densité d'état en quantité de mouvement (c'est à dire le nombre d'états dn par unité de volume de l'espace des quantités de mouvement $d\vec{p}$) est constante et vaut :

$$D_{\vec{p}} = \frac{dn}{d\vec{p}} = \frac{V}{\pi^3 \hbar^3} \quad (7.32)$$

Calculons alors la densité d'état en énergie, c'est à dire le nombre d'états dn sur une plage d'énergie $d\varepsilon$: $D(\varepsilon) = dn/d\varepsilon$. L'énergie d'un quanton libre se réduit à son énergie cinétique $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$. En conséquence, le nombre total N d'états d'énergie inférieure à ε , est égal au nombre d'états dont le module de la quantité de mouvement est inférieur à $p = \sqrt{2m\varepsilon}$. Ces états sont contenus dans un huitième de sphère dans l'espace des quantités de mouvement, si bien que :

$$N = \int_0^\varepsilon D(u) du = \frac{1}{8} \int_{p < p_\varepsilon} D_{\vec{p}} d^3 \vec{p} = \frac{1}{6} \pi p_\varepsilon^3 D_{\vec{p}} = \frac{1}{6} \pi (2m\varepsilon)^{3/2} \frac{V}{\pi^3 \hbar^3}. \quad (7.33)$$

En dérivant par rapport à l'énergie, on obtient :

$$D(\varepsilon) = AV \varepsilon^{1/2}, \quad (7.34)$$

avec

$$A = \frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3}, \quad (7.35)$$

où $g = 2s + 1$ est un facteur multiplicatif associé au spin s . Pour $s = 1/2$, $g = 2$.

Dans le cas de particules ultrarelativistes (masse nulle), ie $pc \gg mc^2$, alors $\varepsilon = pc = \hbar kc$, $D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{gV k^2}{2\pi^2} dk$, d'où :

$$D(\varepsilon) = \frac{gV}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon^2. \quad (7.36)$$

L'intérêt de la densité d'états est de transformer une somme discrète sur les états quantiques en une somme continue. Ainsi :

$$\sum_i f(\varepsilon_i) \Leftrightarrow \int D(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7.37)$$

7.7 Complément 2 : Gaz parfait de fermions

Le calcul des différentes grandeurs thermodynamiques fait intervenir les fonctions :

$$F_a(z) = \int_0^{\infty} \frac{x^a dx}{1 + \exp(x)/z}. \quad (7.38)$$

L'énergie totale et le nombre de fermions s'expriment par (avec $A = \frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}}$ et $\zeta = e^{\beta\mu}$) :

$$\begin{cases} N = AV\beta^{-3/2}F_{1/2}(\zeta), \\ E = AV\beta^{-5/2}F_{3/2}(\zeta). \end{cases} \quad (7.39)$$

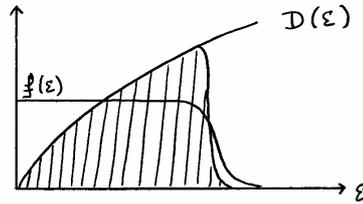


FIGURE 7.8 – Gaz parfait de fermions.

La première équation fournit une solution unique pour le potentiel chimique. Le grand potentiel s'écrit :

$$J = kT \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(1 - f^F(\varepsilon)) = AVkT \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \ln(1 - f^F(\varepsilon)), \quad (7.40)$$

et par intégration par partie :

$$J = -\frac{2}{3}E. \quad (7.41)$$

On peut alors calculer la pression du gaz de fermions :

$$P = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \frac{2E}{3V}. \quad (7.42)$$

On ne peut pas exprimer analytiquement l'équation d'état du gaz de fermions (relation entre pression, volume, température et nombre de quantons) dans le cas général. Seules les limites de basse et haute température donnent des expressions simples.

7.7.1 Limite de haute température

La statistique de Fermi-Dirac tend vers une statistique de Maxwell-Boltzmann. Les fonctions $F_a(z)$ ont les comportements asymptotiques suivants, pour $z \rightarrow 0$:

$$F_{1/2}(z) \rightarrow \frac{\sqrt{\pi}}{2}z \text{ et } F_{3/2}(z) \rightarrow \frac{3\sqrt{\pi}}{4}z. \quad (7.43)$$

On retrouve donc les résultats du gaz parfait classique :

$$\begin{cases} N = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} V \beta^{-3/2} \zeta, \\ E = A \frac{3\sqrt{\pi}}{4} V \beta^{-5/2} \zeta, \end{cases} \quad (7.44)$$

d'où

$$E = \frac{3}{2} N k T \text{ et } P V = N k T. \quad (7.45)$$

7.7.2 Limite de basse température (gaz dégénéré)

On a déjà défini le niveau de Fermi pour $T = 0K$. Il s'identifie au potentiel chimique à température nulle. On définit la température de Fermi par :

$$k T_F = \mu. \quad (7.46)$$

Les résultats établis à température nulle sont valables tant que la température est faible devant la température de Fermi. Plus généralement, les calculs à basse température sont faits en utilisant le développement limité suivant, appelé développement de Sommerfeld :

$$G(T, \mu) = \int_0^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f^F(\varepsilon, T, \mu) \approx G(T=0, \mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 g'(\mu). \quad (7.47)$$

7.8 Complément 3 : Gaz parfait de bosons

Le calcul des différentes grandeurs thermodynamiques fait intervenir les fonctions :

$$G_a(z) = \int_0^{\infty} \frac{x^a dx}{-1 + \exp(x)/z}, \quad (7.48)$$

de sorte que l'on ne pourra donner d'expression analytique dans le cas général. Seules les limites de basse et haute température donnent des expressions simples. L'énergie totale et le nombre de fermions s'expriment par (avec $A = \frac{gm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}}$ et $\zeta = e^{\beta\mu}$) :

$$\begin{cases} N = AV \beta^{-3/2} G_{1/2}(\zeta), \\ E = AV \beta^{-5/2} G_{3/2}(\zeta). \end{cases} \quad (7.49)$$

La limite de haute température est celle du gaz parfait classique comme pour les fermions. $G_{1/2}(z)$ est une fonction croissante qui vaut $2,6\sqrt{\pi}/2$ pour $z = 1$. Ainsi, le potentiel chimique, qui est toujours négatif, augmente lorsque la température décroît. Il devient nul pour la température T_B , appelée température de Bose, telle que :

$$kT_B = a \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad \text{avec } a = \frac{4\pi}{2,6g} \approx 6,7 \text{ pour } g = 1. \quad (7.50)$$

Ceci est à comparer à l'estimation rapide menée à la Sec. 7.3. Pour une température inférieure, le calcul n'est plus possible. Comment résoudre ce paradoxe ? Il faut se souvenir que l'on est passé d'une somme discrète à une intégrale, dans la limite d'un grand système où l'écart entre les niveaux d'énergie tend vers zéro. Ce passage à la limite continue est en fait illicite si l'un des termes de la somme discrète prend une valeur très différente de celle des autres termes.

Lorsque la température diminue vers T_B , le potentiel chimique tend vers la valeur du niveau d'énergie fondamental, et l'occupation de ce niveau fondamental augmente :

$$f_0^B = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}. \quad (7.51)$$

Ce nombre N_0 de bosons dans l'état fondamental devient macroscopique lorsque le potentiel chimique est suffisamment proche de sa valeur limite :

$$\mu \approx -\frac{kT}{N_0}. \quad (7.52)$$

On a alors une fraction notable des bosons qui sont *condensés* dans l'état fondamental. C'est ce phénomène que l'on appelle la condensation de Bose.

Les N bosons se répartissent donc entre N_0 bosons condensés dans l'état fondamental et un gaz de bosons tel que décrit précédemment. Le potentiel chimique peut quant à lui être considéré comme fixé à zéro, soit :

$$N = N_0 + AV \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta\varepsilon} - 1}. \quad (7.53)$$

Le potentiel chimique reste nul en dessous de la température T_B , et c'est le nombre de bosons condensés N_0 qui s'adapte. Il est facile de constater que :

$$N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right). \quad (7.54)$$

Les autres états gardent quant à eux une population *normale*. Ainsi, un nombre macroscopique de bosons occupe l'état d'impulsion minimale, dont la fonction d'onde est presque uniformément répartie sur tout le volume disponible (une seule arche de sinusoïde). On a donc une délocalisation spatiale maximale. C'est une transition de phase analogue à la transition liquide-gaz étudiée au chapitre suivant.

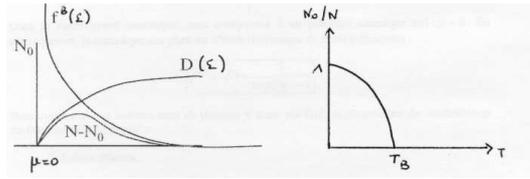


FIGURE 7.9 – Répartition des bosons lors du phénomène de condensation.

”Imaginons-nous réduit à la taille d’une molécule et plongé dans un des nuages de gaz où l’on fabrique les condensats de Bose-Einstein. Les atomes nous apparaissent comme des billes de verre insécables, s’entrechoquant continuellement. Dans un premier temps la vitesse des billes diminue, les distances qui les séparent décroissent au fur et à mesure que la température diminue. Puis les billes elle-même changent d’aspect : les plus lentes deviennent troubles et grossissent. Au centre du nuage, deux des atomes les plus lents et les plus nébuleux s’enveloppent mutuellement et semblent fusionner, formant un unique globule qui absorbe d’autres atomes, d’abord par petits groupes, puis par dizaines, jusqu’à ce que soudain, il ne subsiste plus du nuage qu’une énorme bulle immobile, un ”condensat de Bose-Einstein”. (extrait de l’article de G. Collins)

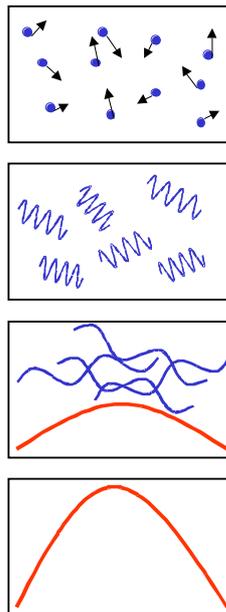


FIGURE 7.10 – Condensation de Bose-Einstein.

A haute température, on a un gaz parfait classique, descriptible comme une assemblée de particules ponctuelles. Lorsque l’on baisse la température, la longueur d’onde de de Broglie augmente, et à densité égale, le caractère ondulatoire commence à se manifester. Si les

quantons sont des bosons, on s'attend à un phénomène de condensation de Bose à très basse température, on voit ainsi apparaître l'état fondamental de grande longueur d'onde sur lequel se condensent progressivement tous les quantons.

7.9 Exercices

Ex7-1 : Démonstration élémentaire des statistiques quantiques

On considère une assemblée de quantons (en nombre N non fixé) en contact avec un thermostat à la température T , que l'on répartit dans D cases, toutes au même niveau d'énergie ε . Le facteur d'occupation f est alors N/D .

1. Comment distingue-t-on le fait que les quantons sont des bosons ou des fermions ?
2. Ecrire la minimisation à l'équilibre de l'énergie libre du système par rapport au nombre N de quantons, en distinguant le cas des bosons et des fermions.
3. Quel commentaire pouvez-vous faire sur le potentiel chimique ?
4. Plus généralement, on considère deux niveaux d'énergie, avec D_1 et D_2 cases, et N_1 et N_2 quantons. Cette fois-ci le nombre total de quantons $N_1 + N_2$ est fixé. Ecrire, à l'équilibre, la minimisation de l'énergie libre totale, pour tout échange de quantons entre les deux niveaux d'énergie.

Ex7-2 : Naines blanches

Constantes physiques

On donne leur valeur approximative en unité du système international :

- $e \simeq 1,6 \cdot 10^{-19} SI$
- $m_n \simeq 1,7 \cdot 10^{-27} SI$
- $m_e \simeq 10^{-30} SI$
- $C \simeq 10^{10} SI$
- $G \simeq 7 \cdot 10^{-11} SI$
- $\hbar \simeq 10^{-34} SI$
- $c \simeq 3 \cdot 10^8 SI$
- $N_A \simeq 6 \cdot 10^{23}$

La gravitation en astrophysique

1. La force coulombienne entre deux charges q_1 et q_2 à la distance r vaut Cq_1q_2/r^2 . La force gravitationnelle entre deux masses m_1 et m_2 à la distance r vaut Gm_1m_2/r^2 . Comparer ces deux forces entre noyaux (masse Am_n , charge Ze) et électrons (on considérera que $A \simeq 2Z$).
2. Expliquer *qualitativement* pourquoi la première l'emporte sur la seconde dans les systèmes de très grande taille.
3. Calculer l'énergie potentielle gravitationnelle E_g d'une sphère homogène de masse M et de rayon R .

4. Comparer E_g à l'énergie thermique NkT pour de la matière ordinaire et pour le soleil.

Fonctionnement élémentaire d'une étoile

5. Quels sont les deux mécanismes fondamentaux qui s'équilibrent pour assurer la stabilité d'une étoile normale ?

6. Calculer la pression gravitationnelle P_g .

Le cas des naines blanches

Les naines blanches sont des astres particuliers, si l'on considère leur très faible luminosité en regard de leur température (déduite de leur spectre). Elles sont de couleur blanche, et de très petite taille pour une masse comparable à celle du soleil (typiquement $R = 5 \cdot 10^6 m$ et $M \simeq 10^{30} kg$, soit une densité $\rho \simeq 10^{10} kg/m^3$). Par ailleurs, ce sont des étoiles en fin de vie. Elles ont épuisé leur combustible nucléaire (hydrogène puis hélium), les réactions nucléaires se sont éteintes, et leur coeur est constitué de déchets nucléaires (carbone et oxygène - $A \simeq 15$ et $Z \simeq 30$). Enfin leur température interne est évaluée à $T \simeq 10^7 K$. On va maintenant étudier ce qui est capable d'empêcher leur effondrement gravitationnel.

7. Pourquoi la matière est elle sous forme ionisée dans une naine blanche ?
8. Calculer les températures de Fermi T_{Fe} et T_{Fn} des gaz d'électrons et de noyaux. Quelle conséquence en tirez-vous sur les pressions de ces deux gaz ? Dans la suite, on appellera P_{Fe} la pression du gaz d'électron.
9. Calculer $R(M)$ à partir de l'équilibre entre pressions gravitationnelle et de Fermi.

Gaz de fermions dégénérés relativistes

10. Comparer l'énergie de Fermi des électrons à leur énergie de masse $m_e c^2$. Qu'en concluez-vous ?

On considère un gaz de N fermions libres et indépendants de masse m et de spin $1/2$, décrits par leur impulsion \vec{p} et d'énergie $\varepsilon(\vec{p}) = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$. On fera l'hypothèse que ce gaz est dégénéré.

11. Calculer p_F en fonction de N/V dans la limite d'un gaz dégénéré.
12. Exprimer la pression P en fonction du grand potentiel J . Calculer J dans la limite d'un gaz dégénéré. En utilisant le développement suivant (cas ultra-relativiste où $p_F \gg mc$) :

$$\int_0^A dx \frac{x^4}{\sqrt{1+x^2}} \simeq \frac{A^4}{4} (1 - 1/A^2),$$

écrire P en fonction de p_F , m , c et \hbar .

Stabilité d'une naine blanche

13. Calculer $R(M)$ dans le cas ultra-relativiste. Il sera commode d'introduire :

$$M_0 = \left(\frac{5\hbar c}{9\pi G} \right)^{3/2} \left(\frac{9\pi}{8m_n} \right)^2$$

et

$$R_0 = \frac{\hbar}{m_e c} \left(\frac{9\pi M_0}{8m_n} \right)^{1/3},$$

que l'on estimera et comparera à des grandeurs astrophysiques typiques.

On montre que les cas non relativiste et ultra-relativiste correspondent respectivement à $R \gg R_0$ et $M \ll M_0$, et $R \ll R_0$ et $M \rightarrow M_0$.

13. Tracer qualitativement $R(M)$.

Ex7-3 : Métaux

Le premier modèle quantique du métal a été proposé par Sommerfeld en 1928. Il permet de rendre compte de la plupart des propriétés électroniques des métaux. Dans ce modèle, chaque atome du métal libère ses électrons de valence. Ceux-ci sentent un potentiel moyen constant à l'intérieur de l'échantillon, mais sont confinés par des barrières de potentiel aux frontières. On néglige donc l'interaction des électrons avec les ions du cristal (électrons *libres*), et l'interaction des électrons entre eux (électrons *indépendants*). Il s'agit donc d'un modèle d'électrons libres dans un puits de potentiel. Ces électrons forment un gaz parfait de fermions enfermé dans le volume V du métal.

- 1.** Calculer la densité volumique $n = N/V$ de fermions en fonction de la masse volumique du métal ρ , de son nombre de masse A , et de sa valence Z . Estimer n .
- 2.** Calculer le niveau de Fermi de ce gaz de fermions à température nulle. Donner son ordre de grandeur. Calculer ensuite la température de Fermi. Que penser de l'approximation de température nulle (*fermions dégénérés*)? Calculer la vitesse de Fermi, c'est à dire la vitesse des électrons au niveau de Fermi, et commenter.
- 3.** Montrer qu'il existe une pression intrinsèque, de nature quantique, à température nulle, et donner son expression. Calculer alors le coefficient de dilatation volumique $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T}$.
- 4.** Qu'est ce qui fait varier l'énergie du gaz d'électrons lorsque l'on augmente la température. Quels sont les fermions concernés, en quel nombre, et quelle est leur variation d'énergie caractéristique? Comparer alors l'expression obtenue pour la capacité thermique avec celle d'un gaz parfait classique.

Ex7-4 : Ordres de grandeurs en astrophysique

Constantes physiques :

On donne leur valeur approximative en unité du système international :

- $e \simeq 1,6 \cdot 10^{-19} SI$
- $m_n \simeq 1,7 \cdot 10^{-27} SI$
- $m_e \simeq 10^{-30} SI$
- $C \simeq 10^{10} SI$
- $G \simeq 7 \cdot 10^{-11} SI$
- $\hbar \simeq 10^{-34} SI$

On considère de la matière, éventuellement ionisée, soit pour simplifier N noyaux⁴ de masse $M = 2Zm_n$ et de charge $+Ze$ et ZN électrons de masse m_e et de charge $-e$, occupant un volume $V = L^3$.

L'objectif de ce problème est d'étudier la relation $L(N)$ et de faire apparaître deux *lois d'échelle*⁵ différentes selon la taille du système. Pour cela, on va minimiser l'énergie totale E du système, somme d'une énergie cinétique E_{cin} et d'une énergie potentielle E_{pot} .

Les particules (noyaux et électrons) interagissent par des forces coulombienne et gravitationnelle. L'énergie coulombienne entre deux charges q_1 et q_2 à la distance r vaut $-Cq_1q_2/r$. L'énergie gravitationnelle entre deux masses m_1 et m_2 à la distance r vaut $-Gm_1m_2/r$.

1. Donner l'ordre de grandeur de l'énergie potentielle gravitationnelle totale E_{pot-g} en fonction de L et N (et des autres constantes physiques).

2. La force coulombienne est attractive entre particules de charges opposées et répulsive entre particules de même charge. Il en résulte un *effet d'écran* : tout se passe comme si chaque particule interagissait avec une particule voisine de charge opposée. On raisonnera dans le cas où la matière est ionisée.

2a. Estimer, en fonction de L et de N , les distances moyennes ℓ_{nn} et ℓ_{ee} entre deux noyaux et deux électrons, puis celle ℓ entre un électron et un noyau.

2b. Donner l'ordre de grandeur de l'énergie potentielle coulombienne totale E_{pot-c} en fonction de L et N (et des autres constantes physiques).

3a. Montrer que le nombre N^* de particules tel que l'énergie potentielle soit dominée par la contribution gravitationnelle pour $N > N^*$ (grands systèmes) ou par la contribution coulombienne pour $N < N^*$ (petits systèmes) vaut :

4. On fait l'hypothèse que dans chaque noyau le nombre de neutrons est égal au nombre de protons.

5. C'est à dire des relations entre deux grandeurs A et B de la forme $A \propto B^\beta$, où l'on s'intéresse avant tout à l'exposant *beta*, mais moins au préfacteur numérique. On conservera toutefois le signe et le préfacteur dimensionnel. En ce sens, tous les préfacteurs d'ordre unité (π , $\sqrt{2}$, ...) pourront être oubliés. C'est ainsi par exemple que l'on ne distinguera pas entre un cube et une sphère. Tout au long du problème, on privilégiera des estimations d'ordre de grandeur par rapport à des calculs quantitativement plus précis mais plus longs.

$$N^* \simeq \frac{1}{Z} \left(\frac{Ce^2}{Gm_n^2} \right)^{3/2}.$$

3b. Estimer N^* .

3c. Calculer N pour la Terre (on choisira $Z = 15$) et pour le Soleil (on choisira $Z = 1$). Commenter.

4a. Ecrire l'énergie cinétique, c'est à dire l'énergie totale d'une assemblée de N fermions sans interaction, dans les limites classique et quantique, en fonction de la température T et de la température de Fermi T_F .

4b. Dans la suite, on retiendra la limite quantique. Commenter sa légitimité, et montrer alors qu'on peut se limiter à la contribution des électrons (s'inspirer des discussions des exercices 7.2 sur les naines blanches et 7.3 sur les métaux).

5a. Ecrire la loi d'échelle $L(N)$ pour un petit et un grand système. On montrera que les exposants β valent respectivement $1/3$ et $-1/3$.

5b. En déduire la taille maximale L^* d'un objet astrophysique. Calculer L^* et commenter (par rapport au Soleil par exemple).

5c. Faire un schéma regroupant toutes ces informations. Commenter.

Chapitre 8

Stabilité des états de la matière

Introduction

L'étude de la stabilité des phases fait l'objet de la Section 8.1. On en analyse ensuite en détail les conséquences sur le cas de la transition liquide-gaz en Sec. 8.2. D'autres exemples font l'objet d'exercices.

8.1 Stabilité de l'équilibre

L'équilibre d'un système est inévitablement perturbé par de petites fluctuations des grandeurs *internes*. En physique statistique, on appelle grandeur interne une variable susceptible de s'ajuster pour assurer l'équilibre et grandeur *externe* un paramètre imposé au système par son environnement extérieur. Selon la situation considérée, une même grandeur peut être interne ou externe. Par exemple, si le système est supposé isolé, l'énergie est une grandeur externe tandis qu'à l'équilibre thermique, l'énergie du système est une quantité interne et la température imposée par le thermostat est un paramètre extérieur.

De manière générale, nous avons vu aux chapitres 4 et 5 que tout problème de physique statistique peut être considéré comme un problème de maximisation de l'entropie de Gibbs $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$ sous contrainte; les grandeurs externes (température, pression, potentiel chimique...) sont fonction des multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes (β , βP , $\beta\mu$...) et les grandeurs internes sont les quantités thermodynamiques conjuguées (énergie, volume, nombre de particules...).

Grandeurs internes et externes n'ont donc pas exactement le même statut en physique statistique. Les grandeurs internes apparaissent en effet comme des moyennes dans le cadre statistique. Cependant, même si une grandeur interne telle que l'énergie E d'un système à l'équilibre thermique est pratiquement toujours égale à sa valeur moyenne dans un système macroscopique, il n'en demeure pas moins que E fluctue au cours du temps.

L'étude de ces fluctuations peut tout à fait être menée dans le cadre de la thermodyna-

mique classique. L'usage de la physique statistique est toutefois plus naturel puisque cette dernière donne directement accès aux distributions de probabilité des grandeurs internes et donc aux fluctuations. Il convient toutefois de noter que si toutes les situations envisageables en physique statistique (système isolé, à l'équilibre thermique, en contact avec un réservoir d'énergie et de particules, etc.) conduisent aux mêmes résultats physiques dans la limite thermodynamique (*i.e.* la limite des grands systèmes), l'étude des fluctuations exige de définir précisément la situation étudiée¹. Tenter de calculer les fluctuations du volume d'un système dont le volume est supposé constant serait par exemple une entreprise totalement vaine : le calcul d'une telle quantité exige de considérer que le système est en équilibre mécanique avec un grand réservoir de volume extérieur.

Pour que l'équilibre thermodynamique soit stable, il est nécessaire que les fluctuations ne s'amplifient pas au cours du temps². Les fluctuations induisant de petites modifications de l'état du système, la réponse de ce dernier est contrôlée par ses propriétés thermomécaniques. Comme on peut s'y attendre, nous verrons que l'hypothèse de stabilité thermodynamique impose des contraintes sur les coefficients thermomécaniques du système.

8.1.1 Stabilité thermique

Considérons un système à l'équilibre thermique. Nous avons vu aux chapitres 3 et 4 que toute l'information statistique et physique concernant le système est contenue dans la fonction de partition $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$. En particulier,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (8.1)$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}, \quad (8.2)$$

d'où

$$(\Delta E)^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = kT^2 C_V, \quad (8.3)$$

avec $C_V \equiv \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_V$ la capacité calorifique à volume constant du système. La variance étant une quantité positive, C_V est nécessairement positif :

$$\boxed{C_V > 0.} \quad (8.4)$$

La condition $C_V > 0$ est une condition nécessaire pour que l'équilibre thermodynamique soit stable vis-à-vis des fluctuations thermiques. Considérons en effet un système en équilibre avec un thermostat (voir Fig. 8.1).

1. De même que dans le cadre de la thermodynamique classique, la stabilité d'un équilibre doit être analysée à l'aide du bon potentiel thermodynamique, fonction des conditions imposées au système.

2. Il existe des situations physiques où les fluctuations deviennent tellement importantes qu'elles dominent le comportement du système, comme au voisinage du point critique lors d'une transition de phase. La divergence des fluctuations est alors une manifestation de la valse hésitation du système face aux deux phases possibles.

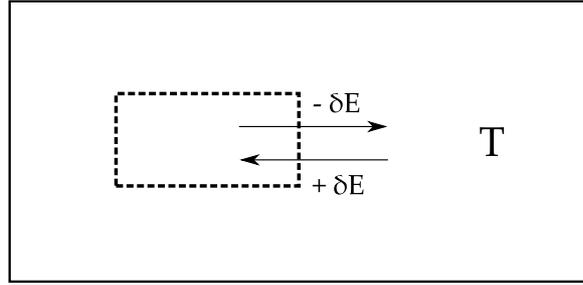


FIGURE 8.1 – Fluctuation d'énergie au sein d'un système (schématiquement délimité en pointillés) en équilibre avec un thermostat.

Supposons que son énergie E ait augmenté de $\delta E > 0$ suite à une petite fluctuation. Le système étant en interaction purement thermique avec son environnement, $\delta E = \delta Q = C_V \delta T$. Si la capacité thermique du système à volume constant est négative, la température du système diminue mais alors, d'après le second principe de la thermodynamique, il y a transfert de chaleur du thermostat (source chaude) vers le système (source froide) ce qui induit une diminution supplémentaire de la température du système. Il est donc clair que si $C_V < 0$, alors l'équilibre est thermiquement instable.

8.1.2 Stabilité mécanique

On s'intéresse ici à un système couplé à un grand réservoir d'énergie et de volume. La température T et la pression P du système sont donc fixées. Cette situation correspond à ce qu'on a appelé l'ensemble $T - P$ dans la Sec. 5.3.1. La distribution de Boltzmann-Gibbs est alors donnée par :

$$p_i = \frac{1}{Z_{T-P}} \exp(-\beta(E_i + PV_i)) \quad \text{avec} \quad Z_{T-P} = \sum_i \exp(-\beta(E_i + PV_i)). \quad (8.5)$$

Comme dans le cas de l'équilibre thermique, on démontre aisément que :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_{T-P}}{\partial \beta}, \quad (8.6)$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_{T-P}}{\partial \beta^2}, \quad (8.7)$$

$$\beta \langle V \rangle = -\frac{\partial \ln Z_{T-P}}{\partial P}, \quad (8.8)$$

$$\beta^2 (\Delta V)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_{T-P}}{\partial P^2}, \quad (8.9)$$

d'où

$$(\Delta E)^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = kT^2 C_P, \quad (8.10)$$

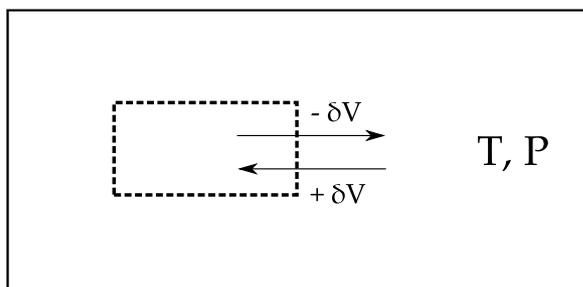


FIGURE 8.2 – Fluctuation de volume au sein d'un système (schématiquement délimité en pointillés) en équilibre avec un réservoir d'énergie et de volume.

$$\beta^2(\Delta V)^2 = -\frac{\partial\beta\langle V\rangle}{\partial P} = \beta\langle V\rangle\chi_T, \quad (8.11)$$

avec $C_P \equiv (\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T})_P$ la capacité calorifique à pression constante et $\chi_T \equiv -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ la compressibilité isotherme du système.

D'après ces deux équations,

$$\boxed{C_P > 0 \quad \text{et} \quad \chi_T > 0} \quad (8.12)$$

Comme précédemment, $C_P > 0$ exprime la stabilité de l'équilibre thermodynamique vis-à-vis des fluctuations thermiques, tandis que $\chi_T > 0$ exprime la stabilité de l'équilibre vis-à-vis des fluctuations mécaniques. La démonstration du caractère nécessaire de la condition $C_P > 0$ pour assurer la stabilité thermique du système est identique à celle effectuée dans la section précédente. Intéressons-nous maintenant aux fluctuations mécaniques : considérons un système de volume V en équilibre thermodynamique avec un réservoir d'énergie et de volume. Supposons que le volume du système fluctue de $\delta V > 0$ à température constante (voir Fig. 8.2).

Comme $\delta V = -\chi_T V \delta P$, si $\chi_T < 0$, $\delta P > 0$: la pression du système devient alors plus grande que celle du réservoir ce qui conduit à l'augmentation de V et donc à la croissance de la fluctuation. La moindre fluctuation mécanique peut détruire l'équilibre thermodynamique si $\chi_T < 0$. La condition $\chi_T > 0$ est donc nécessaire pour assurer la stabilité du système du point de vue mécanique.

8.2 Transition liquide-gaz

8.2.1 Isothermes de van der Waals

Lorsqu'un gaz commence à devenir dense, l'hypothèse d'absence d'interactions entre molécules, qui définit le gaz parfait et qui permet de démontrer l'équation d'état associée $PV = NkT$, est

en défaut. Il faut prendre en compte ces interactions, qui peuvent être décrites par un potentiel de Lennard-Jones et qui conduisent à une nouvelle équation d'état, proposée initialement par van der Waals (voir chapitre 9) :

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2, \quad (8.13)$$

où Nb est le *volume exclu* (b étant de l'ordre du volume d'une molécule), et $-aN/V$ est le potentiel moyen associé aux autres molécules (a/b est proportionnel à l'énergie de cohésion).

La Fig. 8.3 donne alors un tracé indicatif des courbes $P(V)$ (*isothermes de van der Waals*) pour N , T , a et b fixés. Ces courbes montrent une compressibilité élevée ($|\frac{\partial P}{\partial V}| \ll 1$) lorsque V est élevé (signe d'un comportement gazeux), et faible ($|\frac{\partial P}{\partial V}| \gg 1$) lorsque V tend vers le volume minimal Nb (signe d'un comportement liquide). Par ailleurs, on peut distinguer un comportement de type gaz parfait aux températures élevées, l'apparition d'un plateau pour lequel $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$ pour une température *critique* T_c , et un comportement non physique pour des températures inférieures, c'est-à-dire des régions du diagramme où la fonction $P(V)$ est croissante (voir Sec. 8.1).

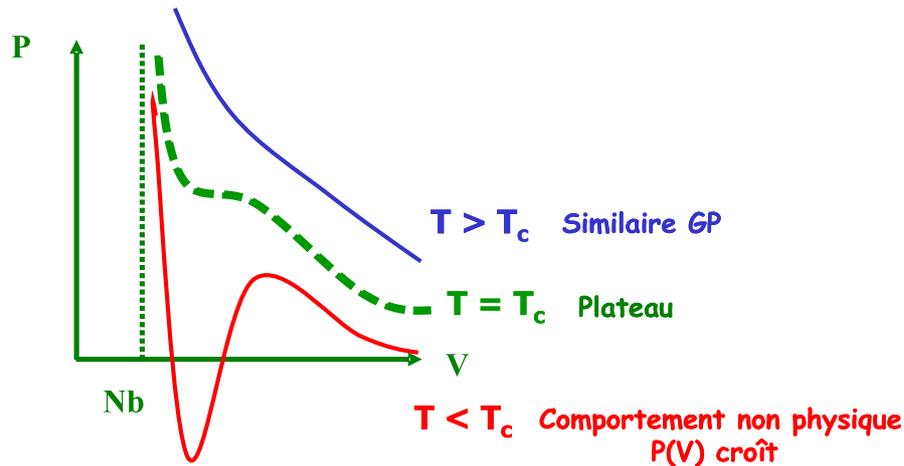


FIGURE 8.3 – Isothermes de van der Waals.

8.2.2 Point critique

La température T_c définit l'*isotherme critique*. Le point (T_c, P_c, V_c) s'appelle le *point critique*. Ses coordonnées s'obtiennent en écrivant que :

$$\frac{dP}{dV}_T = 0 \text{ et } \frac{d^2P}{dV^2}_T = 0, \quad (8.14)$$

soit :

$$\begin{cases} \frac{NkT}{(V-Nb)^2} = 2a\frac{N^2}{V^3}, \\ \frac{NkT}{(V-Nb)^3} = 3a\frac{N^2}{V^4}. \end{cases} \quad (8.15)$$

Il en résulte :

$$\begin{cases} V_c = 3Nb, \\ P_c = \frac{a}{27b^2}, \\ kT_c = \frac{8a}{27b}. \end{cases} \quad (8.16)$$

On définit ainsi le coefficient critique $K_c = \frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} \approx 2.7$. La Fig. 8.4 compare ces prédictions avec un certain nombre de fluides réels.

	H ₂	He	N ₂	CO ₂	H ₂ O
RT_c/P_cV_c	3.0	3.1	3.4	3.5	4.5
T_c (K)	33.2	5.2	126	304	647
P_c (Mpa)	1.3	0.23	3.4	7.4	22.1

FIGURE 8.4 – Point critique : comparaisons expérimentales.

La Fig. 8.5 donne un tracé exact des isothermes de van der Waals, dans les unités normalisées par les coordonnées du point critique.

Autour du point critique se manifeste le phénomène d'opalescence critique, mis en évidence par Andrews en 1869. Le fluide acquiert une apparence laiteuse. Une observation microscopique montre qu'il devient un mélange de bulles et de gouttes de toutes tailles, c'est-à-dire que le système présente des fluctuations de densité à toutes les échelles³.

8.2.3 Stabilité thermodynamique

La condition de stabilité thermodynamique (voir Sec. 8.1) se traduit par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} < 0, \quad (8.17)$$

on encore, comme

3. On renvoie au complément 2 du chapitre 9 : on peut parler ici de divergence de la longueur de corrélation.

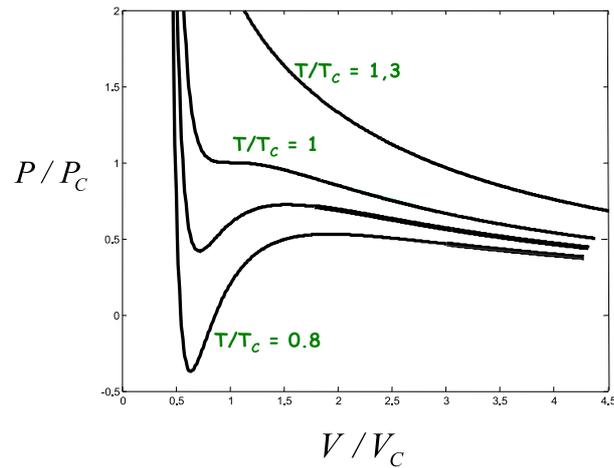


FIGURE 8.5 – Isothermes de van der Waals normalisées.

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (8.18)$$

par :

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T,N} > 0. \quad (8.19)$$

En-dessous de la température critique, on peut ainsi distinguer sur la Fig. 8.6 les branches stables côtés gaz (1-2-3) ou liquide (7-6-5), et la branche instable (3-4-5).

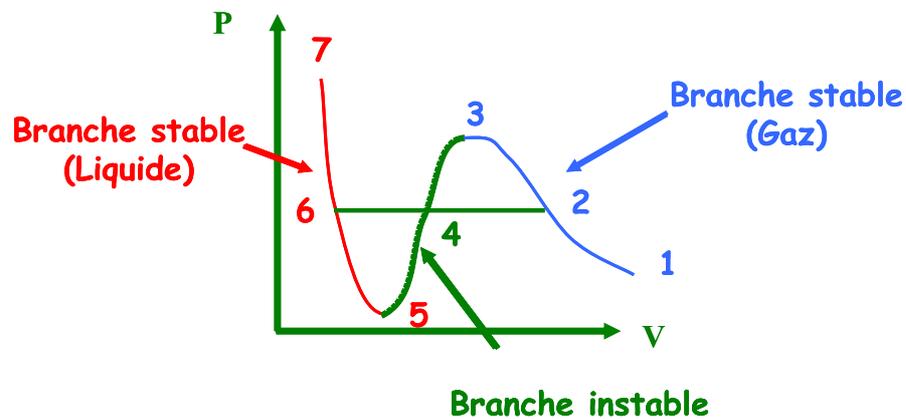
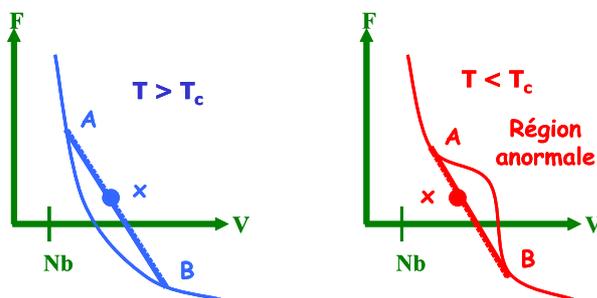


FIGURE 8.6 – Branches stables et instables.

L'expression de l'énergie libre est (voir exercice 9-2) :

$$F(N, V, T) = kT \ln N! - NkT \ln \left(\frac{V - Nb}{\lambda^3} \right) - aN^2/V. \quad (8.20)$$

FIGURE 8.7 – *Energie libre.*

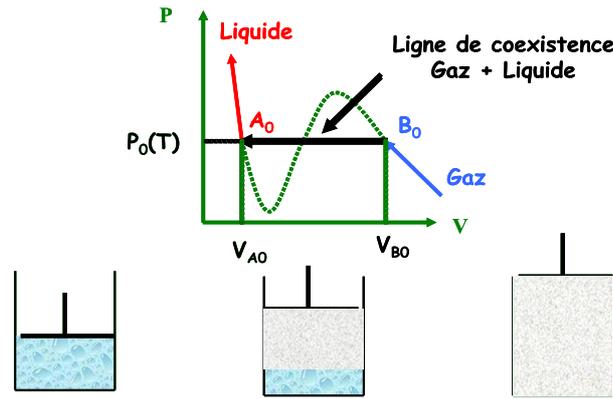
Sur la Fig. 8.7, on la trace en fonction de V , pour N , a et b fixés, pour $T > T_c$ et $T < T_c$. C'est une fonction toujours décroissante, mais pour $T < T_c$, sa dérivée seconde est négative dans une certaine région (*anormale*). Considérons deux points A et B en dehors de cette région anormale. On suppose que le système se sépare en une proportion x de phase A et une proportion $1 - x$ de phase B. Le volume et l'énergie libre sont des grandeurs extensives, de sorte que :

$$\begin{cases} V = xV_A + (1 - x)V_B, \\ F = xF_A + (1 - x)F_B \end{cases} \quad (8.21)$$

Le point représentatif de cette séparation de phase se trouve donc sur le segment AB, au point x . Or la règle fixant l'équilibre thermique est la minimisation de F . On voit donc que dans le cas $T > T_c$, la séparation de phase conduit toujours à une augmentation de l'énergie libre et est donc impossible, alors que dans le cas $T < T_c$, la séparation de phase conduit à une diminution de l'énergie libre dans la région *anormale*. Celle-ci est limitée par les deux points A_0 et B_0 définissant une bitangente à la courbe $F(V)$. Entre ces deux points, le système suivra le segment de droite, le long duquel la pression est constante :

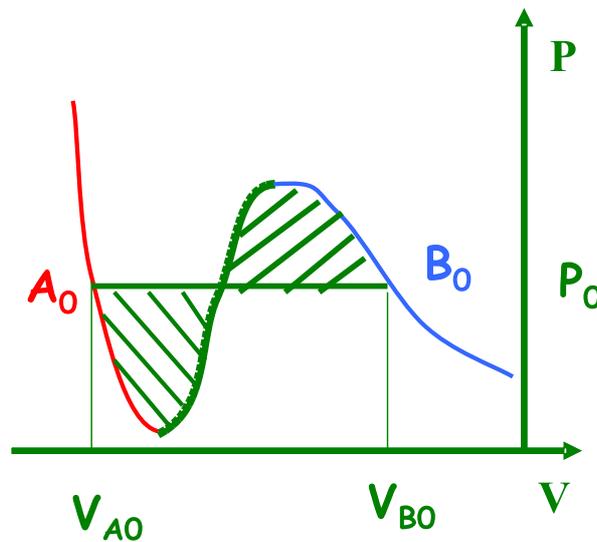
$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) = P_0 = cte, \quad (8.22)$$

et appelée pression de vapeur saturante. C'est ainsi que si, pour $T < T_c$, on part de l'état gazeux à volume élevé et qu'on le comprime, le système restera gazeux jusqu'au point B_0 en suivant l'isotherme, puis évoluera sur un palier à pression constante P_0 jusqu'au point A_0 , appelé *ligne de coexistence* dans la mesure où le système est un mélange liquide-gaz dans lequel la proportion de liquide augmente progressivement. Il terminera son évolution à faible volume, en dessous de A_0 dans un état complètement liquide (Fig. 8.8).

FIGURE 8.8 – *Ligne de coexistence.*

La pression P_0 est déterminée par la *règle de Maxwell* des aires égales (Fig. 8.9), compte tenu de :

$$P_0 = -\frac{F_{B_0} - F_{A_0}}{V_{B_0} - V_{A_0}} = -\frac{1}{V_{B_0} - V_{A_0}} \int_{A_0}^{B_0} \frac{\partial F}{\partial V} dV = \frac{1}{V_{B_0} - V_{A_0}} \int_{A_0}^{B_0} P dV. \quad (8.23)$$

FIGURE 8.9 – *Règle de Maxwell.*

On a finalement représenté (Fig. 8.10) la transition liquide-gaz avec la ligne de coexistence sur le diagramme des isothermes de van der Waals.

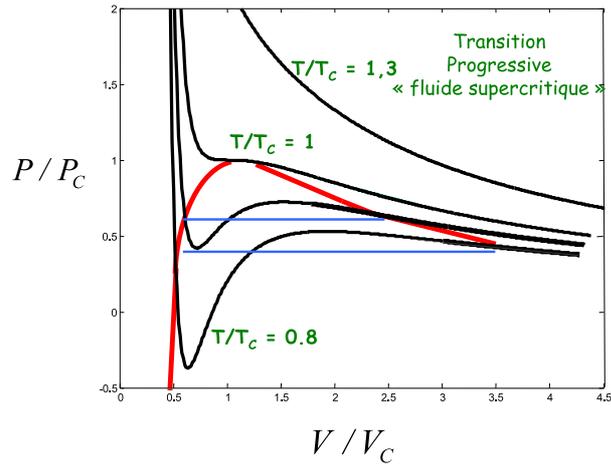


FIGURE 8.10 – Isothermes de van der Waals et ligne de coexistence.

8.3 Résumé des idées essentielles

Pour que l'équilibre thermodynamique soit stable, il est nécessaire que les fluctuations des grandeurs *internes* ne s'amplifient pas au cours du temps. Ceci impose des contraintes sur les coefficients thermomécaniques du système. A l'équilibre thermique, la capacité calorifique à volume constant $C_V \equiv (\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T})_V$ est nécessairement positive pour que l'équilibre soit stable vis-à-vis des fluctuations thermiques. A l'équilibre thermique et mécanique, la capacité calorifique à pression constante $C_P \equiv (\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T})_P$ est nécessairement positive pour que l'équilibre soit stable vis-à-vis des fluctuations thermiques, et la compressibilité isotherme $\chi_T \equiv -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ est nécessairement positive pour que l'équilibre soit stable vis-à-vis des fluctuations mécaniques.

Dans le cas de la transition liquide-gaz, l'analyse des isothermes de van der Waals montre l'existence d'un point critique. L'application du critère de stabilité mécanique permet de distinguer des branches stables et instables, et une ligne de coexistence liquide-gaz à une pression de vapeur saturante déterminée par la règle de Maxwell. L'exercice 8-1 met de plus en évidence une autre courbe dite spinodale. Entre ces deux courbes, le système est métastable.

8.4 Exercices

Ex8-1 : Stabilité des mélanges ⁴

On considère un mélange de $N_A = x_A N$ particules A et $N_B = x_B N$ particules B ($x_A = x, x_B = 1 - x$). Le mélange est stable s'il reste homogène, c'est-à-dire si les fluctuations de concentration x ne s'amplifient pas spontanément pour séparer le mélange en deux phases.

On fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de variation de volume lors du mélange (simple substitution entre les particules A et B). Les seuls effets du mélange sont l'effet entropique (ΔS) et l'effet énergétique (ΔE) dû aux interactions entre les particules. Si le mélange est réalisée à pression et température fixées, l'équilibre correspond à la minimisation de l'enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S. \quad (8.24)$$

1. Rappeler l'expression de l'entropie de mélange en fonction de x , et discuter son effet sur la stabilité.
2. Rappeler l'expression de l'énergie de mélange en fonction de x , dans le cadre du modèle de Bragg et Williams, en faisant apparaître w , la demi énergie de remplacement d'une paire AA et d'une paire BB par deux paires AB :

$$w = w_{AB} - \frac{(w_{AA} + w_{BB})}{2}. \quad (8.25)$$

En général $w > 0$, donc la contribution énergétique a un effet déstabilisant. On introduira $\omega = zw$, où z est le nombre de voisins d'une molécule.

3. Ecrire l'enthalpie libre de mélange normalisée $\Delta\mu = \Delta G/NkT$, comme fonction de x .
4. Montrer en quoi la stabilité est liée à la convexité de la fonction $\Delta\mu(x)$.
5. Montrer que pour $\omega/kT < 2$ (interaction faible), la fonction $\Delta\mu(x)$ est convexe pour tout x . Tracer $\Delta\mu(x)$ et les contributions entropiques et énergétiques.
6. Pour $\omega/kT > 2$ (interaction forte), tracer la fonction $\Delta\mu(x)$. En quel point atteint-elle son maximum ? En quels points x_{cr} et $1 - x_{cr}$ atteint-elle son minimum ?
7. Toujours pour $\omega/kT > 2$, analyser la stabilité pour $0 < x < x_{cr}$ et $1 - x_{cr} < x < 1$, puis pour $x_{cr} < x < 1 - x_{cr}$.
8. Tracer la courbe $x_{cr}(kT/\omega)$, dite limite de solubilité. Cependant, pour avoir une amplification spontanée des fluctuations il faut que $\Delta\mu(x)$ soit concave, ce qui définit une condition

⁴. Ce sujet s'inspire directement d'un passage du cours *Physique des états de la matière* d'O. Coussy et F. Chevoir, Ecole des Ponts - ParisTech (2007).

plus restrictive x^* et $1 - x^*$. Tracer aussi la courbe $x^*(kT/w)$, dite spinodale.

Ex8-2 : Transition de phase isotrope/nématique dans les cristaux liquides ⁵

Les cristaux liquides sont généralement formés de molécules très allongées, ce qui confère à ces matériaux des propriétés anisotropes marquées. En première approximation, on peut considérer que ces molécules sont des tiges interagissant entre elles. Les cristaux liquides dits thermotropes peuvent exister sous plusieurs états (appelés mésophases) selon la température. La mésophase la moins désordonnée est la phase nématique (du grec $\nu\eta\mu\alpha$ signifiant "fil") : dans cet état, la disposition spatiale des molécules est complètement aléatoire mais elles sont orientées selon une direction privilégiée (appelée directeur \mathbf{n} , le sens de \mathbf{n} n'ayant aucune importance). Cet ordre orientationnel à longue portée disparaît lorsque la température est suffisamment élevée et le cristal liquide se comporte alors comme un fluide isotrope (positions et orientations des molécules sont alors toutes deux complètement aléatoires).

Dans cet exercice, nous considérons qu'un cristal liquide est un ensemble de bâtonnets dont les centres de gravité sont placés sur un réseau tridimensionnel cubique, chaque bâtonnet i étant orienté selon un vecteur normé noté \mathbf{u}_i (de composantes u_i^μ pour $\mu = 1, 2, 3$). L'énergie d'une configuration vaut :

$$E = -\varepsilon \sum_{\langle i,j \rangle} (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2$$

où $\sum_{\langle i,j \rangle}$ dénote une somme sur les bâtonnets plus proches voisins.

1. Justifier la forme de l'énergie d'une configuration.
2. Sur chaque site i , on définit le tenseur Q_i par

$$Q_i^{\mu\nu} = \frac{3}{2} u_i^\mu u_i^\nu - \frac{1}{2} \delta^{\mu\nu}$$

Montrer qu'à un terme constant près, l'énergie d'une configuration peut se réécrire

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \text{Tr}(Q_i Q_j)$$

et donner l'expression de J en fonction de ε .

3. On définit $Q = \langle Q_i \rangle$. Donner l'expression de l'énergie E_{cm} dans l'approximation de champ moyen. Expliquer pourquoi Q peut être considéré comme un paramètre d'ordre – c'est-à-dire une grandeur permettant de distinguer la phase dans laquelle se trouve le système – pour la transition nématique / isotrope.

5. Exercice conçu par P-E. Peyneau.

4. Montrer que Q est nécessairement de trace nulle et justifier le fait que, dans une base $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ à préciser, le tenseur Q peut s'écrire

$$Q = -\frac{S}{2}(\mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 \otimes \mathbf{e}_2) + S(\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3)$$

Montrer que le scalaire S vaut $\frac{1}{2}\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ où θ est l'angle que fait l'axe d'un bâtonnet avec le directeur.

5. Montrer que

$$E_{\text{cm}} = \frac{9}{2}JNS^2 - 9JS \sum_i P_2(\cos \theta_i)$$

où N est le nombre de molécules et $P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2}$. En déduire une relation d'autocohérence sur S et commenter.

6. Montrer qu'à une constante près, l'énergie libre vaut

$$\frac{\beta F(S, \beta J)}{N} = \frac{9}{2}\beta JS^2 - \ln \int_{-1}^1 dx e^{9\beta JS P_2(x)}$$

Montrer qu'en minimisant l'énergie libre par rapport à S , on retrouve l'équation implicite établie à la question précédente. Conclure.

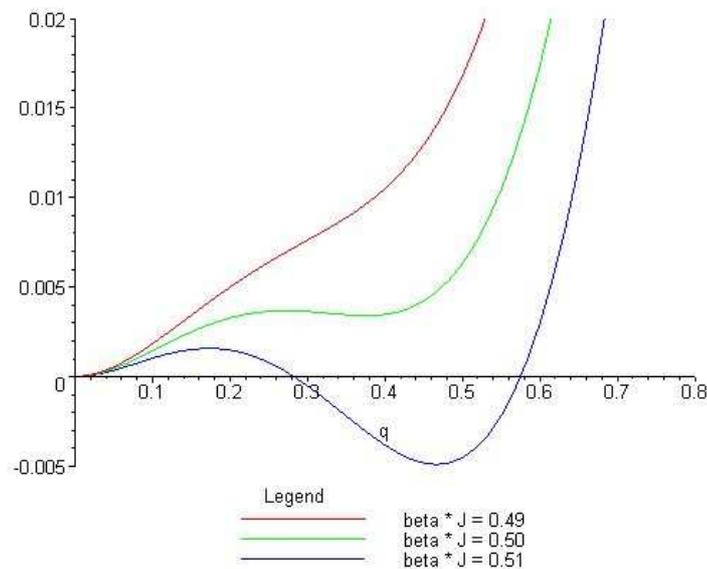


FIGURE 8.11 – $\beta F/N + \ln 2$ en fonction du paramètre d'ordre S pour différentes valeurs de βJ .

Ex8-3 : Stabilité d'un mélange de polymères

On considère le mélange de deux polymères A et B, réalisé à pression et température fixées. Les nombres de macromolécules de chaque type sont N_A et N_B . Les nombres de monomères par macromolécule (appelés monomères A et B), aussi appelés degrés de polymérisation, sont respectivement n_A et n_B . On suppose que le même volume v est occupé par les deux monomères. ϕ_i désigne la fraction volumique de i et N le nombre total de monomères. L'analyse de la stabilité de ce mélange⁶ repose sur l'étude de la variation de l'enthalpie libre G (on transposera autant que possible les résultats de l'exercice 8-1) : $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$. La contribution entropique a été calculée dans l'exercice 5-1 :

$$\Delta S = -Nk \left(\frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B \right).$$

I - Energie de mélange

On calcule l'énergie de mélange liée aux interactions entre molécules. On utilise le modèle de Bragg et Williams (présenté au chapitre 9), c'est à dire un modèle où les monomères (de types A ou B) sont disposés sur un réseau de coordinance z . On note w_{ij} l'énergie d'interaction entre deux monomères i et j et N_{ij} le nombre de paires de monomères ij voisins.

- 1 – Exprimer ϕ_i . Quelle est la probabilité qu'un site du réseau soit occupé par un monomère i ?
- 2 – Exprimer le nombre de paires N_{AB} en fonction de ϕ_A et ϕ_B .
- 3 – Montrer que l'énergie de mélange s'écrit $\Delta E = N\omega\phi_A\phi_B$, en identifiant ω .

II - Analyse de stabilité

- 1 – Ecrire l'expression de $\frac{\Delta G}{NkT}$ en fonction du paramètre d'interaction $\chi = \frac{\omega}{kT}$.
- 2 – On considère tout d'abord le mélange de deux polymères ayant le même degré de polymérisation $n = n_A = n_B$. Déterminer en fonction de n la valeur critique χ_{cr} du paramètre d'interaction au-dessous de laquelle le mélange est stable et la miscibilité des polymères est assurée, indépendamment de la valeur de leur fraction volumique (on posera dans la suite $x = \phi_B$, la fraction volumique du polymère B). Vu l'ordre (10^3 à 10^4) des degrés de polymérisation, la miscibilité inconditionnelle ($\chi < \chi_{cr}$) est-elle réaliste, l'énergie d'interaction ω étant de l'ordre de kT_{amb} ?
- 3 – On se place maintenant dans le cas où $\chi > \chi_{cr}$, les deux polymères ayant toujours le même degré de polymérisation n . Quelle relation vérifie la *limite de solubilité* x^{lim} du polymère B dans le polymère A ? En donner une expression approchée en se servant de la condition

6. Le mélange est stable s'il reste homogène, c'est-à-dire si les fluctuations de concentration ne s'amplifient pas spontanément pour séparer le mélange en deux phases.

$n \gg 1$. Que conclure de la possibilité de mélange des deux polymères ?

4 – On se propose maintenant d'analyser la possibilité de dissoudre un polymère ou soluté macromoléculaire B dans un solvant moléculaire A ($n_A = 1$). La solubilité ne dépend alors que de la température et de l'énergie d'interaction ω . En étudiant les variations de $\frac{\Delta G}{NkT}$ en fonction de x , déterminer la valeur χ_* telle que pour $\chi < \chi_*$, le polymère B est miscible quelque soit sa proportion volumique et indépendamment de son degré de polymérisation (condition de *bon solvant*).

Chapitre 9

Transitions de phase

Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude des transitions de phase (que l'on appelle aussi changements d'état). Celle-ci peut être menée par la thermodynamique¹, qui permet de tracer des diagrammes de phase (Fig. 9.1). L'équilibre thermique d'un système correspond au minimum de son énergie libre $F = E - TS$. On a ainsi une compétition entre un effet énergétique à basse température et un effet entropique à haute température. Cette compétition peut conduire à une transition de comportement en fonction de la température.

D'un point de vue microscopique, nous avons introduit au chapitre 1 une classification des états de la matière (solide, liquide, gaz) fondée qualitativement sur la comparaison entre les énergies thermique et de liaison caractéristiques (Fig.1.4). La fusion des solides peut ainsi être analysée au niveau microscopique par un modèle simple, proposé par Lindemann en 1910, qui permet de relier la température de fusion T_f au module d'Young E_Y (Fig. 9.2)².

Dans le cadre de la physique statistique, l'étude des transitions de phases a commencé avec la description des gaz réels par van der Waals en 1873, et s'est poursuivie tout au long du vingtième siècle. Citons quelques étapes : l'introduction de la méthode de champ moyen pour le magnétisme (Weiss - 1906) ou pour les alliages (Bragg et Williams - 1934), généralisée par la théorie phénoménologique de Landau en 1937, l'introduction d'un modèle simplifié de ferromagnétisme (Ising - 1925) dont la résolution exacte en 2D par Onsager en 1944 a constitué la première démonstration statistique d'une transition de phase, et enfin la prise en compte des fluctuations près du point critique par Kadanoff et Wilson dans les années soixante.

Les théories qui ont été ainsi développées s'appliquent non seulement aux changements d'état

1. On pourra consulter *Physique des Etats de la matière* par O. Coussy et F. Chevoir, cours de l'Ecole des Ponts - ParisTech 2007.

2. La fusion intervient quand l'amplitude des vibrations a des atomes dans leur puits de potentiel (agitation thermique) dépasse une fraction β ($\simeq 1/7$) de l'espacement entre atomes r_e : des collisions interviennent entre atomes et la structure cristalline est alors détruite. Ecrivant $kT_f \simeq Ka^2$, où K la constante de raideur élastique est $\simeq E_Y r_e$ (voir exercice 1-3), il vient $kT_f \simeq \beta^2 E_Y r_e^3$.

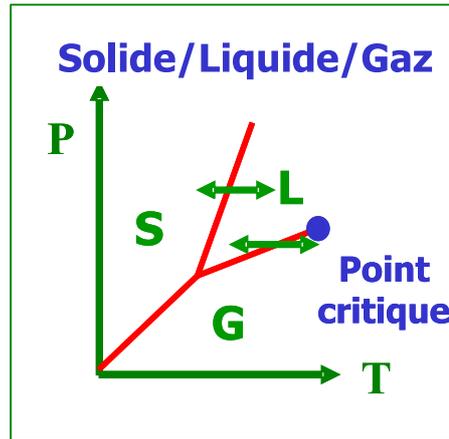


FIGURE 9.1 – Diagramme de phase Pression/Température Solide-Liquide-Gaz.

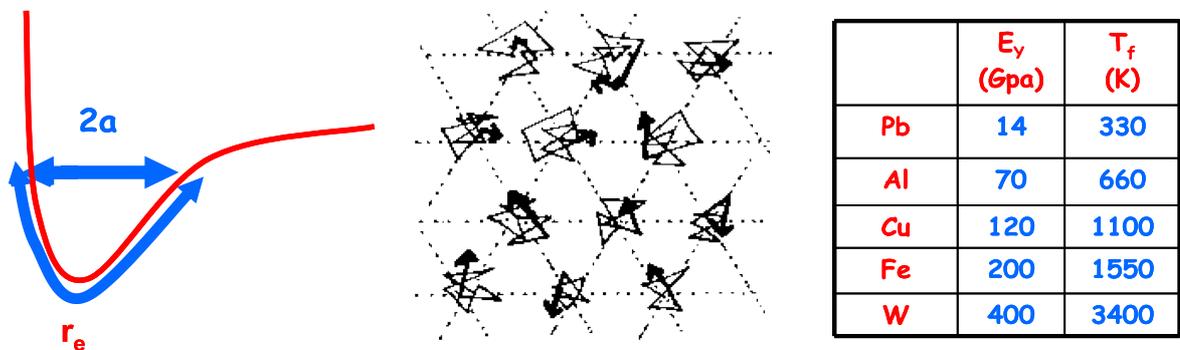


FIGURE 9.2 – Modèle de fusion des solides de Lindemann.

usuels (gaz, liquide, solide, mélanges), mais aussi à d'autres états de la matière tels que les cristaux liquides et les polymères, et des propriétés telles que le magnétisme, la supraconductivité ou la superfluidité. Une des questions fondamentales qui se pose est la compréhension d'une transition brutale de comportement d'un système physique lors d'un petit changement d'un paramètre macroscopique tel que la température, sans qu'il n'y ait aucune modification particulière des interactions microscopiques au sein du système.

Dans la suite, nous allons introduire un certain nombre d'idées essentielles à la compréhension de ces transitions de phase : le rôle des interactions (Sec. 9.1), différents modèles (Sec. 9.2) et les méthodes de champ moyen (Sec. 9.3). Certains aspects qui débordent le cadre du cours sont évoqués dans des compléments : la théorie de Landau (Sec. 9.5), le rôle des fluctuations au point critique (Sec. 9.6), et la transition de percolation (Sec. 9.7).

9.1 Rôle des interactions

9.1.1 Composantes indépendantes

Divers systèmes physiques peuvent être modélisés comme des assemblées de particules ou de degrés de liberté indépendants, sans interaction. Nous avons vu aux chapitres 3 et 4 que la description de ces systèmes à l'équilibre thermique est liée à celle de leurs composantes microscopiques, en équilibre thermique avec le reste du système :

- La description d'un gaz parfait revient à étudier une des particules à l'équilibre thermique.
- La capacité thermique des solides est liée en première approximation au comportement de chacune des liaisons entre atomes considérées comme des oscillateurs harmoniques indépendants.
- L'élasticité d'une macromolécule peut se décrire à partir du comportement des segments considérés comme indépendants.
- Un autre exemple sur lequel nous reviendrons dans ce chapitre est celui du magnétisme des solides. Le cristal est représenté par un réseau régulier de N sites. Le moment magnétique (ou *spin*) de chaque atome i est représenté par une variable scalaire s_i qui peut prendre deux valeurs ± 1 ³. Dans le modèle du paramagnétisme décrit par Langevin en 1905, on néglige les interactions entre spins. Lorsque le solide est plongé dans un champ magnétique externe⁴ h , chaque spin acquiert une énergie potentielle d'interaction $-hs_i$. Le calcul de l'aimantation moyenne $m = \langle s \rangle$ à la température T dans un champ h est analogue à celui de l'allongement moyen d'un segment d'une chaîne polymère sous l'effet d'une force f . On trouve ainsi $m = \tanh(\frac{h}{kT}) \simeq \frac{h}{kT}$ dans la limite $\frac{h}{kT} \ll 1$ (loi de Curie).

Nous avons aussi considéré au chapitre 5 le cas des mélanges idéaux, dans lesquels il n'y a aucune interaction entre constituants de sorte qu'il ne subsiste qu'un effet d'entropie de mélange.

Dans ces systèmes sans interaction, on ne voit apparaître aucune transition de comportement. En quoi la présence d'interactions est-elle susceptible de conduire à une transition de phase ?

9.1.2 Interactions

De fait, il existe toujours des interactions entre les composantes d'un système physique. Les interactions à distance décroissent avec la distance de sorte qu'elles peuvent être négligées dans un milieu dilué (gaz parfait, polymère dilué). Dans un milieu dense, elles jouent un rôle, et il s'ajoute une interaction de répulsion à très courte distance, qui empêche les particules de se recouvrir⁵. C'est ainsi que les interactions jouent un rôle décisif en matière condensée, où elles conduisent à une certaine structuration (liquides, cristaux liquides, solides...). Dans les solides, où la structure est figée, on peut, paradoxalement, revenir à une description en

3. La mécanique quantique prédit en effet une quantification du moment magnétique. Il s'agit ici du cas d'un *spin* 1/2.

4. Pour simplifier les notations, le moment magnétique est intégré dans la définition de h .

5. Ces effets d'exclusion stérique ont fondamentalement une origine quantique (principe d'exclusion de Pauli).

composantes indépendantes lorsque l'on s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes⁶.

Nous décrivons maintenant deux modèles d'interaction communément utilisés pour les fluides et les matériaux magnétiques. Une première hypothèse est que l'énergie d'interaction pour un système de particules s'écrit comme une somme d'interactions de paires⁷.

9.1.3 Fluides

Dans un fluide, $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i \neq j} V(r_{ij})$. Le potentiel d'interaction $V(r)$ entre deux particules (Fig. 9.2) est composé d'une partie fortement répulsive à courte portée et d'une partie attractive à moyenne portée (forces de van der Waals)⁸. Le minimum du potentiel (distance d'équilibre) correspond à une distance r_0 et à une énergie $-V_0$. On utilise souvent le potentiel suivant, dit de Lennard-Jones :

$$V^{LJ}(r) = V_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (9.1)$$

r_0 est de l'ordre de quelques angströms et V_0 va de 1 meV dans les gaz inertes (He) à 40 meV pour des molécules polaires (CO_2). Un autre modèle courant est le modèle de sphères dures :

$$\begin{cases} V^{SD}(r) = +\infty & \text{pour } r < r_0, \\ V^{SD}(r) = -V_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & \text{pour } r \geq r_0. \end{cases} \quad (9.2)$$

9.1.4 Magnétisme

La description du ferromagnétisme (aimantation spontanée en champ nul en-dessous de la température de Curie T_c) impose de prendre en compte les interactions entre moments magnétiques, sous la forme d'une énergie d'interaction entre proches voisins $-Js_i s_j$. On considère le cas $J > 0$, c'est-à-dire le cas où l'interaction tend à rendre les spins *parallèles*⁹.

9.2 Exemples de systèmes en interaction

9.2.1 Fluides

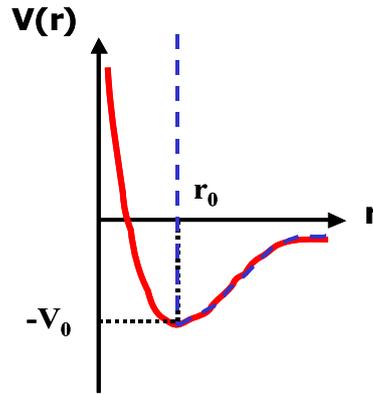
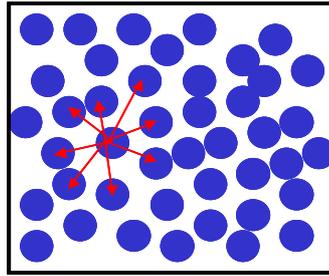
On considère une assemblée de N particules en interaction de masse m occupant un volume V et à l'équilibre thermique à la température T (Fig. 9.4). La fonction de partition :

6. Les interactions à prendre en compte sont alors celles entre les modes de vibration du cristal. Elles jouent un rôle dans la conduction de la chaleur dans un solide.

7. A haute densité, des interactions à plus de deux particules peuvent entrer en jeu.

8. Ces forces d'origine électromagnétique sont liées à la polarisabilité des nuages électroniques. Le calcul quantique exact a été effectué par London en 1930 et donne une attraction en $1/r^6$.

9. C'est à dire orientés dans le même sens.

FIGURE 9.3 – *Potentiel d'interaction : Lennard-Jones et sphères dures.*FIGURE 9.4 – *Fluides : transition liquide-gaz.*

$$Z(N, V, T) = \frac{Q(N, V, T)}{N! \lambda^{3N}(T)}, \quad (9.3)$$

s'exprime en fonction de la longueur d'onde thermique $\lambda(T)$ définie au chapitre 1 (Eq.(1.6)) et de l'*intégrale de configuration* portant sur les positions des N particules :

$$Q(N, V, T) = \int_{\vec{r}_i \in V} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp(-\beta V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)), \quad (9.4)$$

dont le calcul constitue une difficulté majeure. Nous allons voir plus loin (Sec. 9.3.1) comment

procéder. Remarquons que dans la limite d'interactions très faibles ou d'une température infini, $Q \rightarrow V^N$, et on retrouve le gaz parfait étudié au chapitre 4. L'énergie libre vaut donc :

$$F = -kT \ln Z = F^{GP} - kT \ln \frac{Q}{V^N}. \quad (9.5)$$

9.2.2 Magnétisme

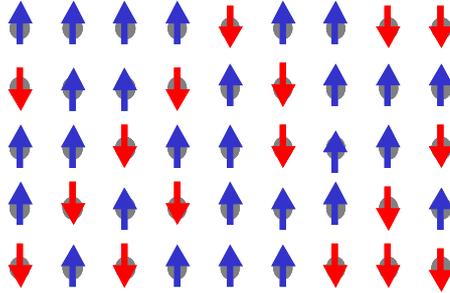


FIGURE 9.5 – *Modèle d'Ising.*

Le modèle suivant (Fig. 9.5) a été introduit par Ising en 1925 pour décrire la transition paraferromagnétique. Il s'agit d'un réseau régulier de N spins s_i (± 1) plongés dans un champ externe h , avec une interaction entre proches voisins (notés $\langle i, j \rangle$) d'intensité $J > 0$. Un paramètre du modèle est le nombre de voisins de chaque site, appelé aussi nombre de coordination ou coordinence z . L'énergie totale vaut :

$$E(s_1, \dots, s_N) = -J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i. \quad (9.6)$$

A la température T ($\beta = 1/kT$), la probabilité de chacune des 2^N configurations est donnée par la distribution de Boltzmann. L'effet du couplage J entre spins proches voisins qui tend à les orienter dans le même sens est contrebalancé par celui de l'agitation thermique. Le facteur de Boltzmann d'ordre $\exp(-\beta J)$ exprime la possibilité de retournement des spins. A très haute température, les spins sont découplés et l'aimantation moyenne est nulle ($m = 0$). A basse température, la probabilité de retournement est très faible et tous les spins sont alignés ($m = \pm 1$). Il existe une température critique (température de Curie) où le système acquiert brutalement une aimantation spontanée¹⁰.

10. Une animation pédagogique est consultable sur le site <http://www2.truman.edu/velasco/ising.html>.

Le modèle d'Ising constituant un modèle exemplaire pour décrire l'effet des interactions, la recherche de solutions a fait l'objet de très nombreux efforts¹¹. Il est facile d'en donner une solution exacte en dimension 1, qui montre l'absence de transition de phase. On se place en champ nul ($h = 0$). Considérons le réseau complètement ordonné (tous les spins alignés) : il n'y a qu'un seul état, d'énergie $E = -NJ$, l'entropie est nulle, donc l'énergie libre de cet état ferromagnétique vaut $F_f = -NJ$. Considérons maintenant l'état formé de deux domaines, l'un de spins $+1$, l'autre de spins -1 . L'interface entre les deux domaines coûte l'énergie $2J$. Elle peut être placée en n'importe quel site, de sorte que l'entropie vaut $k \ln N$. L'énergie libre de cet état à deux domaines est donc $F_2 = F_f + 2J - kT \ln N$. Pour toute température, à condition que N soit assez grand, $F_2 < F_f$. Ainsi, le système a toujours intérêt à développer des domaines et est donc incapable de maintenir un ordre à grande distance.

Onsager, par une démonstration très technique, a obtenu une solution exacte en dimension 2, qui a constitué la première démonstration statistique d'une transition de phase abrupte à une température critique (égale à $\simeq 2.27J/k$). En revanche, il a jusqu'à présent été impossible d'en donner une solution exacte en dimension 3.

Particules sur réseau

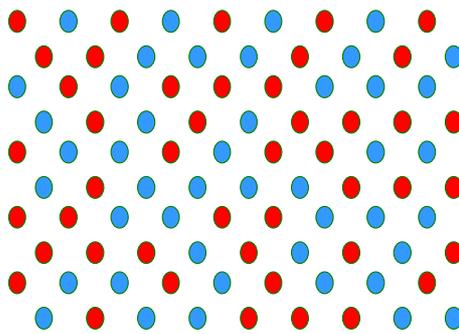


FIGURE 9.6 – *Alliage binaire.*

Cette modélisation par un réseau est conforme à la réalité physique pour un solide où chaque site du réseau correspond à une position fixée de la particule. Un tel modèle est ainsi adaptée à la description d'alliages binaires A-B (Fig. 9.6), comprenant $N/2$ particules A et $N/2$ particules B. Ces particules peuvent se placer sur deux sous-réseaux équivalents α et β (chaque site du réseau α est entouré de z sites voisins du réseau β et réciproquement). On note w_{AA} , w_{BB} et w_{AB} les énergies d'interaction entre particules voisines. On montre qu'en affectant à

11. Le modèle d'Ising peut ainsi s'appliquer à des comportements sociaux : considérons une assemblée d'agents pouvant prendre une décision s_i (A ou B) tous les instants $n\Delta t$, tout en étant influencés par leur entourage (leurs proches voisins). On suppose que la prise de décision est probabiliste avec un poids p dépendant de l'opinion des voisins ($p = (1 + \exp(-2\beta h))^{-1}$, où β indique la propension à suivre l'opinion moyenne h des voisins. Au bout d'un temps assez long, cette dynamique de prise de décision conduit à un équilibre de Boltzmann, où la probabilité de choix moyenne est exactement proportionnelle à $\exp(\beta \sum s_i s_j)$.

chaque site une variable s_i qui prend la valeur 1 si c'est un site α occupé par une particule A ou un site β occupé par une particule B, et la valeur -1 dans les deux autres cas, l'énergie E de l'alliage s'écrit :

$$E = E_0 - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j, \quad (9.7)$$

avec $E_0 = (zN/8)(w_{AA} + w_{BB} + 2w_{AB})$ et $J = (w_{AA} + w_{BB} - 2w_{AB})/4$. On retrouve donc l'énergie d'un modèle d'Ising en champ nul! Ainsi si $J > 0$, l'énergie est minimale lorsque $\sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j$ est maximale, soit pour N_{AB} maximal, c'est à dire $N_{AB} = zN/2$ (et $N_{AA} = N_{BB} = 0$), c'est à dire pour un alliage ordonné.

A l'autre extrême, dans le cas d'un gaz, où les particules peuvent se déplacer de façon continue dans tout l'espace, un modèle de réseau où l'espace est divisé en cellules identiques semble très éloigné de la réalité. Cependant, à l'approche de l'état liquide, où les particules occupent l'espace de façon dense, avec la contrainte d'exclusion stérique et des interactions de proche voisin, un tel modèle peut devenir intéressant. Le volume de chaque cellule correspondra alors au volume caractéristique d'une particule, et l'énergie d'interaction $-w$ entre proches voisins à l'énergie d'interaction caractéristique ($-V_0$ pour le potentiel de Lennard-Jones par exemple). C'est ainsi que pour décrire la transition liquide-gaz, on introduit une variable $n_i = 0$ ou 1 pour chaque cellule, selon qu'elle est vide ou occupée par une particule, et l'on pose $s_i = 2n_i - 1$, qui vaut 1 ou -1 si la case est occupée ou vide. Pour décrire cette transition, le nombre de particules total $N_p = \sum n_i$ n'est pas fixé, et on doit raisonner dans le cadre de l'équilibre osmotique, c'est à dire minimiser le potentiel $E - \mu N_p$, où μ est le potentiel chimique. On retrouve le modèle d'Ising avec $J = w/4$ et $h = \frac{\mu + wz}{2}$.

9.3 Méthodes de champ moyen

Les méthodes dite de *champ moyen* constituent l'approximation la plus simple pour prendre en compte les interactions. Ce sont en général les seules méthodes possibles d'un point de vue analytique. Même si leurs résultats sont erronés d'un point de vue quantitatif, elles permettent (sauf à une dimension) de décrire qualitativement les phénomènes physiques. Leur simplicité leur vaut d'être utilisées pour de nombreux systèmes physiques (fluides, magnétisme, cristaux liquides). Elles consistent à étudier une composante en remplaçant, dans les termes d'interaction de l'énergie, les variables des autres composantes par leurs valeurs moyennes : on peut alors appliquer la distribution de Boltzmann-Gibbs à la composante considérée, d'où on tire les valeurs moyennes des variables relatives à cette composante. Si les composantes sont identiques, il ne reste plus alors qu'à écrire des conditions d'auto-cohérence, à savoir, les moyennes calculées doivent coïncider avec celles posées au départ pour les autres composantes. Les résultats obtenus par ces méthodes qui négligent les fluctuations ne sont en général qu'approchés et seront d'autant meilleurs que les fluctuations des variables remplacées par leurs valeurs moyennes seront plus faibles.

9.3.1 Fluides

Pour estimer l'intégrale de configuration (9.4), on considère que chaque particule est soumise à un potentiel effectif V_{eff} qui lui interdit de s'approcher trop près des autres particules, et qui la confine dans le reste du volume. On propose la forme suivante :

$$\begin{cases} V_{eff}(\vec{r}) = +\infty \text{ pour } \vec{r} \in V_e, \\ V_{eff}(\vec{r}) = V_m \text{ pour } \vec{r} \in V - V_e, \end{cases} \quad (9.8)$$

où $V_e = Nb$ et $V_m = -aN/V$ sont le *volume exclu* et le potentiel moyen associés aux autres particules. Avec le potentiel de Lennard-Jones, on montre que $b \simeq 2\pi r_1^3/3$ (où r_1 correspond à $V(r_1) = 0$) et $a = \frac{8}{3}V_0b$.

L'énergie d'interaction s'écrit :

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \simeq \sum_i V_{eff}(\vec{r}_i). \quad (9.9)$$

En conséquence :

$$Q(N, V, T) \simeq \int_{\vec{r}_i \in V} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp\left(-\beta \sum_i V_{eff}(\vec{r}_i)\right), \quad (9.10)$$

d'où la factorisation :

$$Q(N, V, T) \simeq \left(\int_{\vec{r} \in V} d\vec{r} \exp(-\beta V_{eff}(\vec{r})) \right)^N \simeq ((V - V_e) \exp -\beta V_m)^N. \quad (9.11)$$

D'après (9.5), l'énergie libre s'écrit :

$$F = F^{GP} - NkT \ln \left(\frac{V - V_e}{V} \right) + NV_m. \quad (9.12)$$

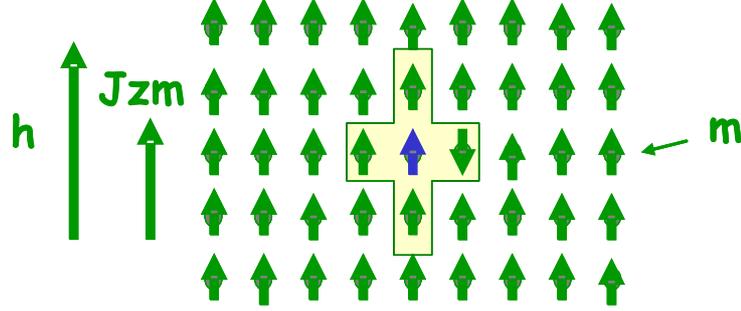
La pression s'en déduit :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V_{N,T}} = \frac{NkT}{V - V_e} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2. \quad (9.13)$$

On retrouve donc l'équation d'état du gaz de van der Waals :

$$\boxed{\left(P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - Nb) = NkT,} \quad (9.14)$$

à partir de laquelle, on peut discuter la transition liquide-gaz sur la base d'un critère de stabilité (voir chapitre 8). Ce calcul est détaillé dans l'exercice 9-2.

FIGURE 9.7 – *Champ moyen.*

9.3.2 Modèle d'Ising en champ moyen

On reprend le modèle d'Ising décrit à la Sec. 9.2.2. On cherche la valeur moyenne m de chaque spin à la température T et dans un champ h . La méthode consiste à adopter cette valeur m pour tous les spins voisins du spin s_i (en nombre z)¹²(Fig. 9.7). Celui-ci est donc alors soumis à un champ effectif $h' = h + zJm$. On sait alors calculer sa valeur moyenne, à l'aide de la distribution de Boltzmann :

$$m = \frac{\exp(\beta h') - \exp(\beta h')}{\exp(\beta h') + \exp(-\beta h')} = \tanh(\beta(h + zJm)). \quad (9.15)$$

En particulier, pour $h = 0$, l'aimantation m vérifie :

$$\boxed{m = \tanh(\beta z J m)}. \quad (9.16)$$

La résolution graphique (Fig. 9.8) montre un changement de comportement pour une température critique $T_c = zJ/k$. Au-dessus de T_c , la seule solution est $m = 0$ alors qu'au-dessous de T_c , $m = \pm m_0(T) \neq 0$, avec les comportements asymptotiques suivants (Fig. 9.11) :

$$\begin{cases} m_0 \simeq 1 - 2 \exp(-2T_c/T) & \text{si } T \ll T_c, \\ m_0 \simeq \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} & \text{si } T \lesssim T_c. \end{cases} \quad (9.17)$$

On peut alors calculer l'énergie en champ nul :

$$E^{cm}(T) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \approx -\frac{1}{2} J N z m^2(T), \quad (9.18)$$

et la chaleur spécifique en champ nul $C^{cm}(T) = \frac{\partial E^{cm}}{\partial T}$ (Fig. 9.9).

12. Cette idée a été introduite par Pierre Weiss pour décrire le ferromagnétisme.

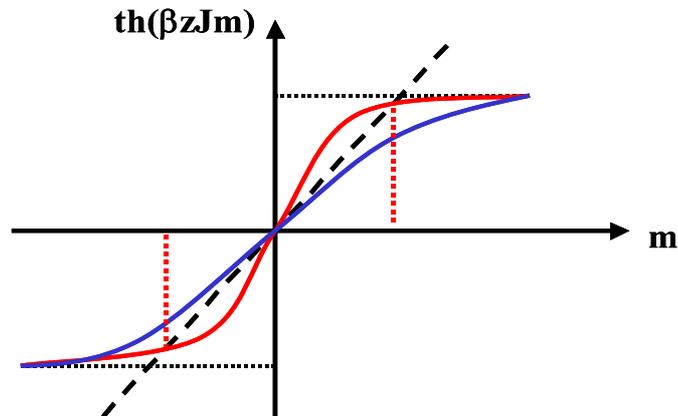


FIGURE 9.8 – Ising en champ moyen : résolution graphique.

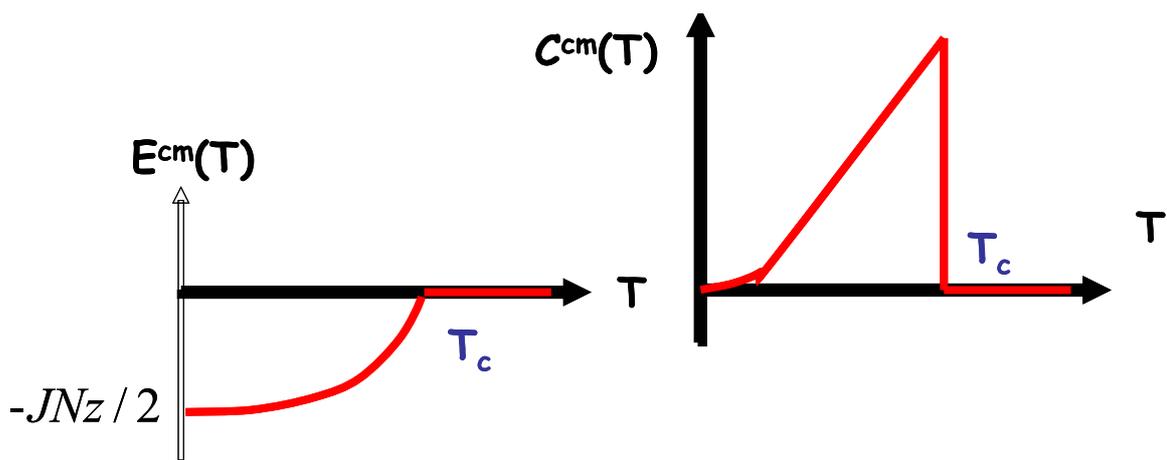


FIGURE 9.9 – Énergie et chaleur spécifique en champ nul en fonction de la température.

On montre aussi que la susceptibilité (variation d'aimantation quand on applique un petit champ externe) $\chi = \frac{\partial m}{\partial h}$ diverge à T_c en $1/|T - T_c|$. La méthode de champ moyen permet donc de retrouver la transition para-ferromagnétique. La valeur de $T_c = zJ/k$ est à comparer avec la solution exacte en 2D ($\simeq 2.27J/k$).

La Fig. 9.11 présente une comparaison avec l'expérience.

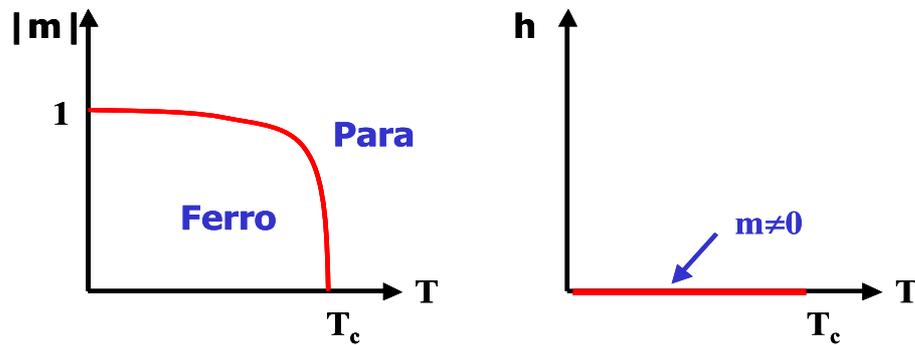


FIGURE 9.10 – Aimantation spontanée en fonction de la température.

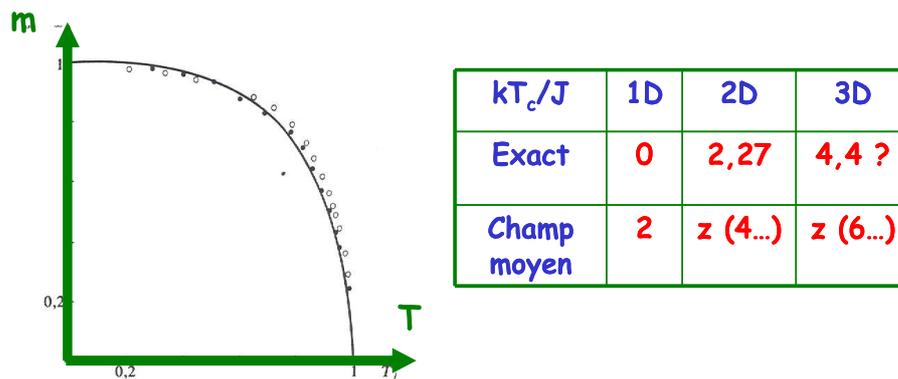
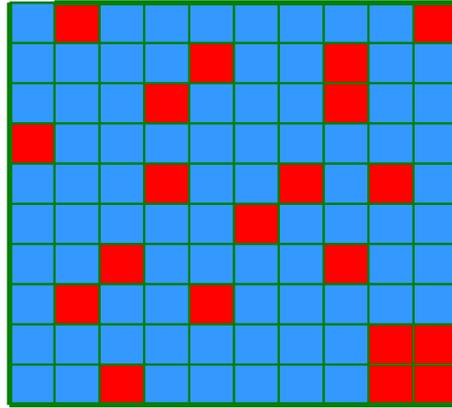


FIGURE 9.11 – Comparaison avec l'expérience.

9.3.3 Modèle de Bragg et Williams

Résumé

Ce modèle est utilisé pour étudier la stabilité des mélanges, notamment la transition ordre-désordre dans les alliages. On introduit un paramètre s (entre -1 et 1) qui décrit la répartition des particules A et B sur les deux sous-réseaux. Les valeurs -1 et 1 correspondent à un ordre parfait, la valeur 0 au désordre parfait. s caractérise l'ordre global, et est baptisé *paramètre d'ordre*. Le modèle de Bragg-Williams consiste à négliger les corrélations entre sites : on

FIGURE 9.12 – *Modèle de mélange sur réseau.*

suppose que la probabilité qu'un site soit occupé par une particule A ou B est indépendante de son environnement mais dépend seulement des propriétés moyennes du cristal dans son ensemble. C'est donc un modèle de champ moyen. Les probabilités d'occupation de deux sites sont indépendantes de sorte que l'énergie s'écrit :

$$E = E_0 - \frac{zNJ}{2}s^2. \quad (9.19)$$

L'alliage est à la température T et on détermine la valeur moyenne de $m = \langle s \rangle$ par minimisation de l'énergie libre $F(T, s) = E(s) - TS(s)$, où S est l'entropie de mélange. En conséquence m est solution de l'équation :

$$m = \tanh(\beta z J m). \quad (9.20)$$

Ce résultat, qui démontre une transition ordre/désordre pour l'alliage, est complètement analogue à la solution du modèle d'Ising en champ moyen.

Introduction

Ce modèle est utilisé pour étudier la stabilité des mélanges, notamment la transition ordre-désordre dans les alliages. On considère ainsi un mélange binaire constitué de deux types de particules A et B.

Il peut s'agir d'un alliage cristallin où les particules ($N/2$ particules A et $N/2$ particules B) occupent les sites d'un réseau régulier (Fig. 9.6), constitué de deux sous-réseaux équivalents α et β (chaque site du réseau α est entouré de z sites voisins du réseau β et réciproquement). Les particules peuvent changer de position sous l'effet de l'agitation thermique, de sorte que l'alliage peut être ordonné (particules A - resp. B - sur le sous-réseau α - resp. β , ou bien particules A toutes à droite, B toutes à gauche) ou non.

Il peut aussi s'agir d'un fluide, où les N particules ($N_A = x_A N = xN$ de type A et $N_B = x_B N = (1-x)N$ de type B) peuvent se déplacer de façon continue dans tout l'espace, tout en occupant l'espace de façon dense, avec la contrainte d'exclusion stérique. Les particules étant mobiles, on observe des fluctuations locales de x , pouvant conduire à une séparation en deux phases (*démixion*). On adoptera alors aussi un modèle de particules sur réseau, où le volume d'une cellule est égal au volume d'une particule (A ou B) et où z désigne le nombre de voisins pour chaque site (Fig. 9.12).

Lorsqu'un tel système est à l'équilibre thermique (température T), il évolue vers un état correspondant à la minimisation de son énergie libre $F = E - TS$.

L'entropie S est une entropie de mélange, pour N particules dont x de type A et $1-x$ de type B, dont on rappelle l'expression calculée au chapitre 5 :

$$S = -Nk [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (9.21)$$

Cette entropie est toujours positive (nulle pour $x = 0$ ou 1 , elle atteint son maximum $Nk \ln 2$ pour $x = 1/2$). De sorte qu'en l'absence de terme énergétique, l'équilibre correspond toujours à la maximisation de l'entropie, c'est-à-dire au désordre maximal. Il n'y a alors pas de transition de phase.

En revanche, un terme énergétique apparaît si l'on introduit les interactions, dominantes entre proches voisins. Cette énergie négative w correspond à des forces de cohésion. On note w_{ij} l'énergie d'interaction entre deux particules i et j et N_{ij} le nombre de paires de particules ij voisines.

Energie de mélange

On considère le modèle où les deux assemblées de particules, en nombre $N_A = xN$ et $N_B = (1-x)N$, disposées chacune sur un réseau de coordinence z , sont approchés et soumises à un mélange.

Avant mélange, $N_{AB} = 0$, $N_{ii} = N_i z/2$, d'où l'énergie d'interaction E_1 :

$$E_1 = z(N_A w_{AA} + N_B w_{BB})/2. \quad (9.22)$$

Après mélange, les particules i sont impliquées soit dans les paires ii (comptées deux fois), soit dans les paires ij (comptées une fois) : $zN_i = 2N_{ii} + N_{ij}$.

L'énergie d'interaction vaut :

$$E_2 = N_{AA} w_{AA} + N_{BB} w_{BB} + N_{AB} w_{AB}. \quad (9.23)$$

L'énergie de mélange vaut :

$$E = E_2 - E_1 = (N_{AA} - zN_A/2)w_{AA} + (N_{BB} - zN_B/2)w_{BB} + N_{AB}w_{AB} = N_{AB}w, \quad (9.24)$$

avec $w = w_{AB} - (w_{AA} + w_{BB})/2$.

Dans l'hypothèse où le mélange est aléatoire, le nombre de paires AB est égal au nombre de molécules A, soit $N_A = Nx$, multiplié par la probabilité pour chacun des z voisins que celui-ci soit une molécule B, soit $(1 - x)$, d'où $N_{AB} = zNx(1 - x)$.

Alliage et Ising

Dans ce cas, $x = 1/2$.

L'énergie de configuration de l'alliage vaut :

$$E = N_{AA}w_{AA} + N_{BB}w_{BB} + N_{AB}w_{AB} \quad (9.25)$$

Les N_{ij} ne sont pas indépendants. En comptant le nombre total de liaisons entre plus proches voisins, il vient (car les $N/2$ particules A participent à $zN/2$ liaisons de type AA ou AB, idem pour les particules B) :

$$\begin{cases} N_{AA} + N_{BB} + N_{AB} = zN/2, \\ 2N_{AA} + N_{AB} = zN/2, \\ 2N_{BB} + N_{AB} = zN/2, \end{cases} \quad (9.26)$$

de sorte que :

$$N_{AA} = N_{BB} = zN/4 - N_{AB}/2 \quad (9.27)$$

et donc :

$$E = \frac{zN}{4}(w_{AA} + w_{BB}) + N_{AB}\left(w_{AB} - \frac{w_{AA} + w_{BB}}{2}\right). \quad (9.28)$$

Affectons à chaque site une variable s_i qui prend la valeur 1 si c'est un site α occupé par une particule A ou un site β occupé par une particule B, et la valeur -1 dans les deux autres cas. On retrouve le modèle d'Ising en champ nul :

$$E = E_0 - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j, \quad (9.29)$$

avec $E_0 = (zN/8)(w_{AA} + w_{BB} + 2w_{AB})$ et $J = (w_{AA} + w_{BB} - 2w_{AB})/4$. En effet :

$$\sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j = -N_{AA} - N_{BB} + N_{AB} = 2N_{AB} - zN/2. \quad (9.30)$$

J représente le quart de l'énergie de remplacement de deux paires AB par une paire AA et une paire BB (Fig. 9.13).



FIGURE 9.13 – Signification de J .

Ainsi si $J > 0$, l'énergie est minimale lorsque $\sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j$ est maximale, soit pour N_{AB} maximal, c'est à dire $N_{AB} = zN/2$ (et $N_{AA} = N_{BB} = 0$), c'est à dire pour un alliage ordonné. Sinon, on aura des agrégats de particules A et B.

Méthode de champ moyen

Mais on n'a pas pris en compte la contribution entropique! (raisonnement à $T = 0K$). On introduit un paramètre s (entre -1 et 1) caractérisant l'ordre global. Il décrit la répartition des particules A et B sur les deux sous-réseaux : $N_A^\alpha = N(1+s)/4$, $N_A^\beta = N(1-s)/4$, $N_B^\alpha = N(1-s)/4$ et $N_B^\beta = N(1+s)/4$.

Les valeurs de s égales à -1, 1 correspondent à un ordre parfait, la valeur 0 au désordre parfait (Fig. 9.13). s peut être qualifié de *paramètre d'ordre*.

L'entropie de mélange vaut $S = k \ln W$, avec :

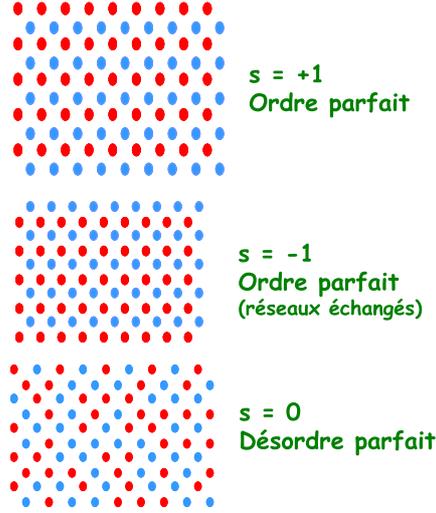
$$W = \frac{(N/2)!}{(N(1+s)/4)! (N(1-s)/4)!} \frac{(N/2)!}{(N(1+s)/4)! (N(1-s)/4)!}, \quad (9.31)$$

d'où :

$$S = -Nk \left(\frac{1+s}{2} \ln \frac{1+s}{2} + \frac{1-s}{2} \ln \frac{1-s}{2} \right). \quad (9.32)$$

Le modèle de Bragg-Williams (1934) néglige les corrélations entre sites. La probabilité qu'un site soit occupé par une particule A ou B est indépendante de son environnement. Elle ne dépend que des propriétés moyennes du cristal dans son ensemble. C'est donc un modèle de *champ moyen*. On a donc :

$$p_{A,B}^{\alpha,\beta} = \frac{N_{A,B}^{\alpha,\beta}}{N/2} = \frac{1 \pm s}{2}. \quad (9.33)$$

FIGURE 9.14 – Signification de s .

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{AA} = \frac{zN}{2} p_A^\alpha p_A^\beta = \frac{zN}{2} \left(\frac{1+s}{2}\right) \left(\frac{1-s}{2}\right) = \frac{zN}{8} (1-s^2), \\ N_{BB} = \frac{zN}{2} p_B^\alpha p_B^\beta = \frac{zN}{2} \left(\frac{1-s}{2}\right) \left(\frac{1+s}{2}\right) = \frac{zN}{8} (1-s^2), \\ N_{AB} = \frac{zN}{2} (p_A^\alpha p_B^\alpha + p_A^\beta p_B^\beta) = \frac{zN}{2} \left[\left(\frac{1+s}{2}\right)^2 + \left(\frac{1-s}{2}\right)^2 \right] = \frac{zN}{4} (1+s^2). \end{array} \right. \quad (9.34)$$

Comme :

$$E = E_0 - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j, \quad (9.35)$$

et :

$$\sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j = 2N_{AB} - zN/2, \quad (9.36)$$

on trouve l'expression de l'énergie :

$$E = E_0 - \frac{zNJ}{2} s^2. \quad (9.37)$$

L'alliage est à la température T . On minimise l'énergie libre $F(s) = E(s) - TS(s)$ en dérivant par rapport à s . Il vient :

$$m = \frac{kT}{2zJ} \ln \frac{1+m}{1-m}, \quad (9.38)$$

ce qui est équivalent à :

$$m = th(\beta z J m). \quad (9.39)$$

Ce résultat, qui démontre une transition ordre/désordre pour l'alliage, est complètement analogue à la solution du modèle d'Ising en champ moyen. On peut reprendre la discussion graphique de la Fig.8.8. A température élevée, la solution est $m = 0$. A basse température, il apparaît deux solutions non-nulles. La température de transition correspond au moment où la pente de la th est égale à 1 à l'origine soit $kT_c = zJ$. On en déduit le diagramme de phase de la Fig. 9.15.

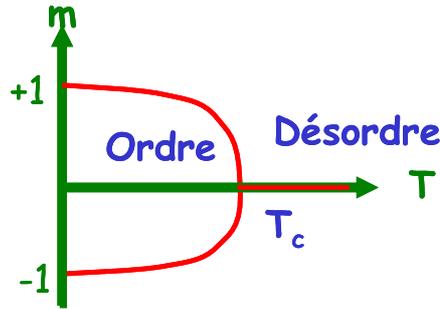


FIGURE 9.15 – Diagramme de phase pour le modèle de Bragg-Williams.

Ordre local

On introduit un deuxième paramètre σ (entre -1 et 1) qui caractérise l'ordre local, c'est à dire la proportion de liaisons N_{AB} , soit $\frac{1+\sigma}{2} = \frac{2N_{AB}}{zN}$.

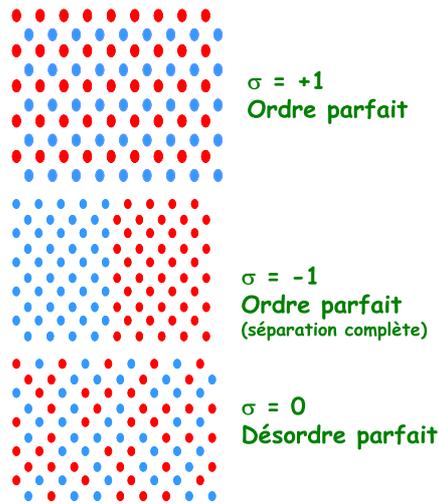
L'ordre est parfait si $\sigma = \pm 1$, et le désordre parfait si $\sigma = 0$ (voir Fig. 9.16).

L'énergie de configuration de l'alliage s'écrit :

$$E = E_0 - zN J \sigma / 2. \quad (9.40)$$

On a donc la relation $\sigma = s^2$ entre ordre local et global¹³. Le cas $\sigma < 0$ correspond à une séparation de phase et à $N_{AB} < \frac{zN}{4}$. Cette situation ne peut être décrite dans le cadre du modèle de Bragg-Williams où l'on a trouvé $N_{AB} = \frac{zN}{4} (1 + s^2)$.

¹³. Ce modèle ne peut pas considérer une situation où $\sigma < 0$, correspondant à une certaine séparation de phase.

FIGURE 9.16 – Signification de σ .

9.4 Résumé des idées essentielles

L'équilibre correspond à la minimisation de l'énergie libre $F = E - TS$. A basse température, cela revient à minimiser E , ce qui conduit à un système ordonné. A haute température, c'est l'entropie qui doit être maximisée, et le système est désordonné. Le caractère abrupt de cette transition, pour une température *critique*, est une conséquence du grand nombre de constituants d'un système macroscopique. En l'absence d'interaction, le terme énergétique ne joue aucun rôle, et il n'y a pas de transition. Ce sont les interactions qui sont responsables des transitions de phase, qui apparaissent comme un phénomène collectif.

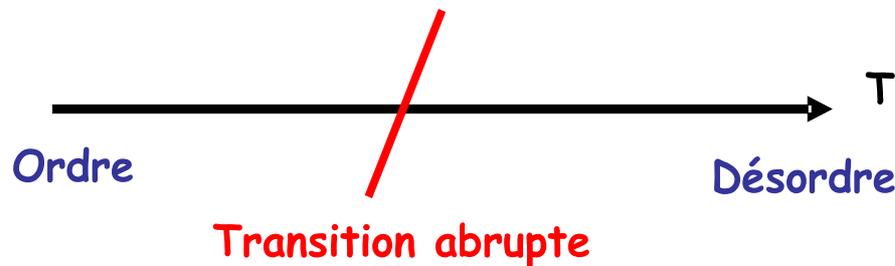


FIGURE 9.17 – Transition ordre/désordre.

Le calcul de la température critique et des propriétés du système au voisinage de la transition est généralement impossible, ce qui impose de recourir à des méthodes d'approximation qualifiées de méthodes de champ moyen. Ces méthodes consistent à étudier une composante en remplaçant, dans les termes d'interaction de l'énergie, les variables des autres composantes par leurs valeurs moyennes et à écrire une condition d'auto-cohérence, à savoir que les moyennes

calculées doivent coïncider avec celles posées au départ pour les autres composantes. Cette démarche a été illustrée sur trois systèmes physiques différents, le gaz de van der Waals, qui consiste à prendre en compte les interactions entre molécules dans un gaz, le modèle d'Ising, directement inspiré des problèmes de magnétisme, et le modèle de Bragg-Williams, utilisé pour discuter la transition ordre-désordre dans les mélanges.

9.5 Complément 1 : Théorie de Landau

Ehrenfest proposa une première classification des transitions de phase selon l'ordre des discontinuités de l'énergie libre F (ou de l'enthalpie libre G) à la transition. Les transitions *du premier ordre* s'accompagnent de discontinuités des grandeurs physiques liées aux dérivées partielles premières de F (entropie, volume molaire...). Les transitions *du second ordre* s'accompagnent de discontinuités dans les dérivées partielles secondes de F (chaleur spécifique...).

Quelques années plus tard, Landau proposa une explication théorique de cette classification. Une transition du second ordre correspond à un *changement (ou brisure) de symétrie* du système, c'est à dire au passage d'une phase moins symétrique (ou ordonnée) à basse température à une phase plus symétrique (ou désordonnée) à haute température.

Il est alors possible de définir une grandeur m , appelée *paramètre d'ordre*, nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique (avec plusieurs valeurs possibles), variant rapidement mais continûment en fonction de la température. Dans la transition para-ferromagnétique (où la symétrie brisée est une symétrie par rotation), le paramètre d'ordre est l'aimantation (non nulle dans la phase ferromagnétique (ordonnée) à $T < T_c$ et nulle dans la phase paramagnétique (désordonnée) à $T > T_c$). Dans la transition liquide-gaz, c'est l'écart de la densité à la densité critique (mais il n'y a pas alors de changement de symétrie). Dans l'alliage binaire, c'est le paramètre s .

Landau suppose que l'énergie libre F est une fonction analytique du paramètre d'ordre m et de la température T . Effectuons alors un développement de $F(T, m)$ en puissances de m au voisinage de $T = T_c$. Puisque $m(T_c) = 0$:

$$F(T, m) = F_0(T) + \alpha(T)m + A(T)m^2 + B(T)m^3 + C(T)m^4 + \dots \quad (9.41)$$

Les propriétés du système s'obtiennent alors par minimisation de F par rapport au paramètre d'ordre. Pour $T > T_c$, F doit être minimale pour $m = 0$. En conséquence $\alpha(T) = 0$ et $A(T)$ doit être positif pour $T > T_c$. Mais pour $T < T_c$, F ne doit pas être minimale pour $m = 0$, donc $A(T)$ doit être négatif pour $T < T_c$. On écrira donc $A(T) = a(T - T_c)$ avec $a > 0$. Au point de transition, l'état $m = 0$ doit être stable, donc $B(T_c) = 0$ et $C(T_c) > 0$. Landau suppose que $B(T) = 0$ et $C(T) = c > 0$. Ainsi, le développement de F au voisinage du point critique s'écrit simplement :

$$\boxed{F(T, m) = F_0(T) + a(T - T_c)m^2 + cm^4.} \quad (9.42)$$

Ce développement s'avère conforme à ceux que l'on peut obtenir dans les modèles de champ moyen précédents, dont la théorie de Landau constitue une généralisation (équations (9.18) et (9.37)).

La condition d'équilibre du système s'écrit alors : $(\partial F / \partial m)_T = 2a(T - T_c)m + 4cm^3 = 0$. Pour $T > T_c$, on trouve une seule solution $m = 0$, mais pour $T < T_c$, il y a deux solutions supplémentaires $\pm \sqrt{a(T - T_c)}/2c$, qui correspondent à un minimum de F et donc à un

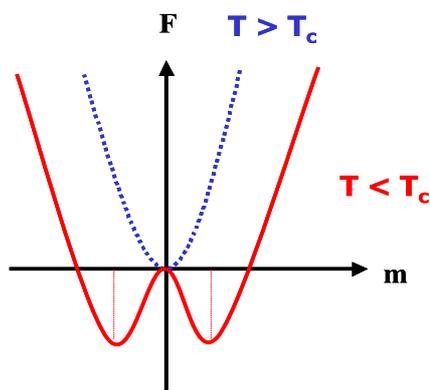


FIGURE 9.18 – *Energie libre de Landau en fonction du paramètre d'ordre.*

équilibre stable, ce qui est conforme à l'Eq. (9.17). La Fig. 9.18 représente schématiquement les variations de F en fonction de m pour différentes températures.

A la transition, l'entropie $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ est continue, tandis que la capacité calorifique $C = T\frac{\partial S}{\partial T}$ est discontinue¹⁴.

L'influence d'un champ extérieur h peut être représentée par un terme du premier ordre :

$$F(T, m, h) = F_0(T) + a(T - T_c)m^2 + cm^4 - hm \quad (9.43)$$

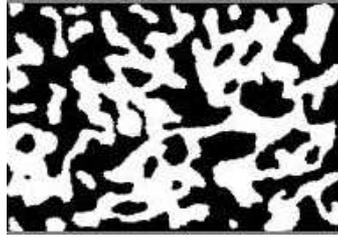
La condition d'équilibre s'écrit alors $2a(T - T_c)m + 4cm^3 = h$. On en déduit la susceptibilité $\chi(T)$ relative au paramètre d'ordre en champ nul :

$$\begin{cases} \chi(T) = \frac{1}{2a(T - T_c)} \text{ pour } T > T_c, \\ \chi(T) = -\frac{1}{4a(T - T_c)} \text{ pour } T < T_c. \end{cases} \quad (9.44)$$

9.6 Complément 2 : Fluctuations au point critique

Les méthodes de champ moyen négligent les fluctuations autour de la valeur moyenne. Cependant, au voisinage du point critique, où le système "hésite" entre deux phases de stabilité

14. $S = S_0$ pour $T > T_c$, et $S = S_0 + a^2(T - T_c)/2c$ pour $T < T_c$. $C = C_0(T) = T\frac{\partial S_0}{\partial T}$ pour $T > T_c$, et $C = C_0(T) + a^2T/2c$ pour $T < T_c$.

FIGURE 9.19 – *Fluctuations au point critique.*

voisine, les fluctuations deviennent importantes (Fig. 9.19). Ainsi, dans la transition para-ferromagnétique, il apparaît des amas de spins de même orientation (+ ou -) entremêlés, à toutes les échelles d'observation (structures auto-similaires). Dans la transition liquide-gaz, les fluctuations se manifestent par le phénomène d'opalescence critique (mélange intime de bulles de gaz et de gouttes de liquide de toutes tailles). De fait, on constate une différence entre les prédictions de champ moyen et les observations expérimentales, les simulations numériques ou encore les solutions exactes existantes.

On caractérise les fluctuations spatiales d'une grandeur $f(\vec{r})$ par la fonction de corrélation suivante, où $\langle . \rangle$ désigne une moyenne spatiale :

$$C_f(\vec{R}) = \frac{\langle f(\vec{r})f(\vec{r} + \vec{R}) \rangle - \langle f(\vec{r}) \rangle \langle f(\vec{r} + \vec{R}) \rangle}{\langle f(\vec{r})^2 \rangle - \langle f(\vec{r}) \rangle^2}. \quad (9.45)$$

La décroissance de cette fonction de corrélation s'avère en général être du type $C_f(\vec{R}) \propto \exp(-R/\xi)$. Ceci définit une longueur de corrélation ξ , qui caractérise la taille moyenne des fluctuations. Au voisinage du point critique, la longueur de corrélation ξ diverge, et le système est extraordinairement sensible à la moindre perturbation, telle que la présence d'un champ extérieur, c'est à dire que la susceptibilité χ diverge elle aussi.

La *théorie des phénomènes critiques*, élaborée dans les années soixante (Kadanoff, Wilson, Fisher...), montre qu'au voisinage de la transition, le paramètre d'ordre, la longueur de corrélation et la susceptibilité vérifient des lois de puissance en fonction du paramètre $(T - T_c)$, mettant en jeu des *exposants critiques*. Ceux-ci ne dépendent pas de la physique microscopique, mais seulement de la dimension spatiale, de la dimension du paramètre d'ordre, et de la symétrie du problème. Ceci permet de définir des *classes d'universalité*. C'est ainsi qu'un fluide au point critique a les mêmes propriétés que le modèle d'Ising à trois dimensions d'un corps ferromagnétique, puisque les paramètres d'ordre (densité et aimantation) sont tous deux scalaires.

Un des grands problèmes reste alors le calcul des exposants critiques. L'analyse du système au voisinage du point critique est un problème redoutable puisqu'au fur et à mesure que l'on s'en approche, la taille des fluctuations devient gigantesque, ce qui impose de considérer une région de plus en plus grande. L'astuce consiste donc à essayer de moyenniser ces fluctuations. On a vu que les théories de champ moyen remplacent l'environnement fluctuant d'un constituant par un environnement moyen, comme si toute particule du système contribuait à la force agissant sur chaque site. Ces théories sont d'autant meilleures que le nombre de voisin (coordinence) est grand, de sorte que s'opère un effet de moyenne, et donc que la dimension augmente. Le résultat remarquable est que la théorie de champ moyen devient exacte à partir d'une *dimension critique*, qui s'avère valoir 4 pour les transitions de phase du second ordre : les exposants critiques convergent vers leur valeur de champ moyen au-dessus de cette dimension critique. Connaissant la valeur exacte des exposants critiques en dimension 4, les théoriciens ont ensuite fait des calculs de champ moyen dans des espaces de dimension $4 - \epsilon$, où ϵ est une variable continue (!), de façon à obtenir des développements asymptotiques des exposants critiques en fonction de ϵ , qui fournissent des estimations correctes pour les dimensions 3 et même 2 (soit $\epsilon = 1$ et 2).

Les résultats qui viennent d'être énoncés (classe d'universalité, dimension critique, développement en ϵ) sont dûs en partie à la puissante théorie du *groupe de renormalisation*. Le principe de la méthode est de découper un grand problème en une suite de questions plus petites. Dans la méthode dite des blocs de spin, on divise d'abord le réseau en blocs de quelques spins dont la taille est petite devant la longueur de corrélation, puis on remplace chaque bloc par un spin moyen, obtenu par une règle de majorité par exemple. Enfin on réintroduit l'échelle initiale en contractant les blocs. C'est comme si on regardait le réseau à travers un objectif mal mis au point. S'il y a de petites fluctuations, on arrive ainsi à les moyenniser. Quand on approche cependant du point critique, les fluctuations existent à toutes les échelles, et le système est invariant par l'opération de renormalisation. Ces résultats sont très importants du point de vue théorique puisqu'ils mettent en évidence une certaine universalité des comportements. Les méthodes mises en oeuvre sont cependant très techniques et dépassent le cadre de ce cours.

9.7 Complément 3 : Transition de percolation

Nous terminons ce chapitre par la discussion d'un autre type de transition de phase, dont l'origine est cette fois-ci non pas thermodynamique mais géométrique. Ce qui est en jeu est alors une transition de *connectivité*. Ce problème a d'abord été étudié dans le cadre de la filtration d'un fluide à travers un milieu poreux (Hammersley et Broadbent, 1957), d'où le terme de percolation, la question étant alors de savoir si le fluide passe ou non à travers un réseau de pores (comme dans la préparation du café). Plus généralement, le problème est celui de la transmission de l'information dans un environnement étendu dans lequel sont distribués des sites connectés aléatoirement. On peut se demander si la probabilité de transmission à grande distance augmente régulièrement avec la densité d'interconnexion. Il n'en est rien. La percolation fonctionne par tout ou rien, c'est ce que l'on appelle un *phénomène à seuil*. La

théorie de la percolation permet d'énoncer des propriétés génériques communes (transport de charge, de chaleur, de matière, de force) pour divers matériaux hétérogènes, lorsque le désordre est proche d'un seuil critique qui correspond à une transition de connectivité. La nature offre des exemples variés d'application de ce concept : la prise d'une confiture, l'avancée du pétrole dans une roche, l'entraînement des sédiments par une rivière, la propagation d'une épidémie par contagion, du feu dans une forêt, la prolifération des tumeurs¹⁵...

Seuil de percolation

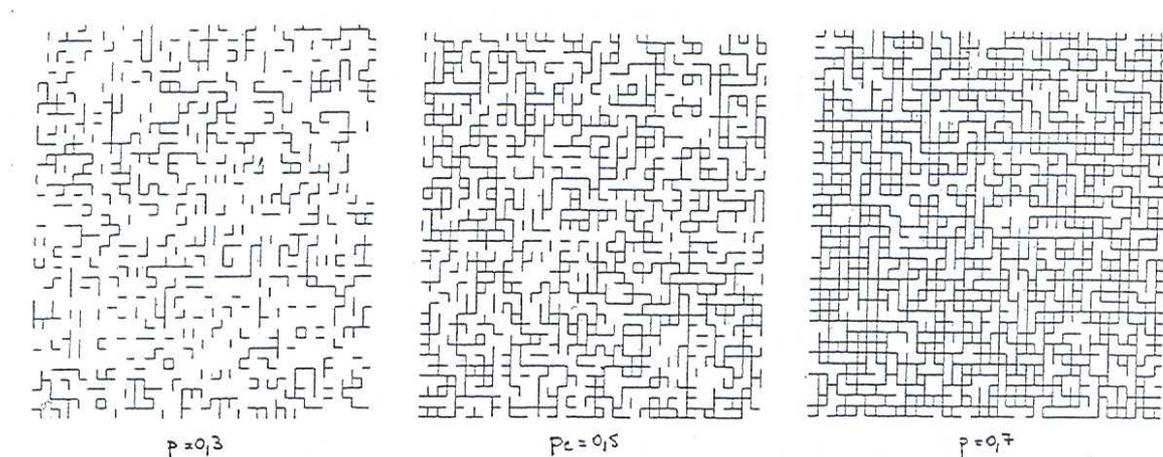


FIGURE 9.20 – *Passage de la transition de percolation.*

Nous commencerons par l'exemple simple du *réseau aléatoire de résistances*. Considérons donc un réseau de résistances, dans lequel on coupe aléatoirement une fraction des liens. Ce réseau étant placé entre deux électrodes et soumis à une différence de potentiel fixée, on mesure le courant $I(p)$ (ou encore la conductance $G(p)$), en fonction de la fraction p de liens présents. Au fur et à mesure que l'on coupe des liens, le courant diminue. D'autre part, si la proportion de liens présents est assez faible, il n'existe plus de chemin continu d'une électrode à l'autre, et le courant est exactement nul. Le point fondamental est l'existence d'une proportion critique de liens p_c , en dessous de laquelle le courant s'annule. On parlera dans la suite du *seuil de percolation* (voir Fig. 9.20).

Remarquons que nous n'avons pas spécifié la dimension de l'espace auquel appartient le réseau, même si la représentation qui en a été faite est à deux dimensions sur la Fig. 9.20. En fait, la dimension joue clairement un rôle important dans ce type de problème. A une dimension, chaque lien est critique et le problème est trivial ($p_c = 1$). Physiquement, on s'intéresse aux situations à deux ou trois dimensions.

15. La théorie de la percolation s'applique aussi à la connectivité des réseaux de communication (téléphone, routes, canalisations, voire relations sociales...).

	triang. (2D)	carré (2D)	cub. simple (3D)	cub. centré (3D)	cub. faces centrées (3D)
z	6	4	6	8	12
p_c^{lien}	0,35	0,5	0,25	0,18	0,12
p_c^{site}	0,5	0,59	0,31	0,25	0,2

TABLE 9.1 – Seuils de percolation dans des réseaux 2D et 3D.

Dans l'exemple précédent, on a raisonné sur les liens, qui étaient coupés ou non, et l'on parle alors de *percolation de lien*. Dans un réseau, on peut aussi supposer que tous les liens sont présents, mais que ce sont les sites qui ont une certaine probabilité d'être bloqués. Ce deuxième problème, très voisin, s'appelle la *percolation de site*.

Amas : géométrie, transport

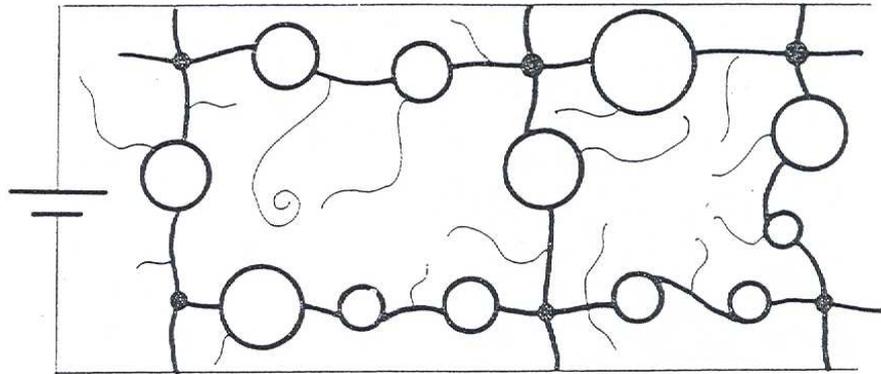


FIGURE 9.21 – Schéma de l'amas infini.

Dans chacun de ces problèmes, on peut regrouper les objets actifs (lien non coupé ou site non bloqué) en *amas* connectés (de proche voisin en proche voisin). Lorsque la fraction d'objets actifs (le paramètre p) est faible, les amas sont de petite taille et disjoints. Au seuil de percolation, il apparaît un *amas infini* (et un seul), qui constitue un chemin percolant à travers le système (voir Fig. 9.21). Pour caractériser la distribution de taille des amas, on considère la fonction $N(n)$, qui compte le nombre d'amas de taille n divisé par le nombre total d'objets.

Les propriétés du système au voisinage du seuil de percolation vont être étudiées à l'aide de quatre fonctions du paramètre p , relatives à la géométrie du système pour les trois premières et à une propriété de transport pour la dernière :

1. ξ , la *taille moyenne des amas* ; c'est la longueur caractéristique qui intervient dans la

décroissance exponentielle de la probabilité de connexion de deux objets distants ; elle peut être vue comme une longueur de corrélation (voir Sec. 9.6) ;

2. $\langle n \rangle$, le *nombre moyen d'objets dans un amas*, qui s'exprime à l'aide de la fonction $N(n) : \langle n \rangle = \frac{\sum n^2 N(n)}{\sum n N(n)}$, où le dénominateur est égal à la proportion d'objets actifs, p ;
3. P , la *probabilité d'appartenir à l'amas infini* ; c'est aussi la densité de l'amas infini ;
4. σ , la *conductivité* du système.

Le comportement de ces quatre fonctions, schématisé sur la Fig. 9.22, se comprend de la façon suivante. Exactement au seuil, il y a des amas finis de toutes les tailles, de sorte que les fonctions ξ et $\langle n \rangle$ divergent (au-dessus du seuil, ces fonctions ne sont plus définies, mais on peut considérer les grandeurs relatives aux "trous"). Jusqu'au seuil, où l'on se trouve juste à la limite d'apparition d'un amas infini, les fonctions P et σ sont rigoureusement nulles, puis pour $p \geq p_c$, elles croissent, mais à des vitesses différentes.

Au-dessus du seuil, l'amas infini a une structure très ténue, comme un filet à grosse maille (voir Fig. 9.21). Il y a de très nombreux culs-de-sac. Si l'on enlève tous ces *bras morts*, il reste le *squelette*, composé d'une part de "boucles", d'autre part de *liens sensibles*. Ces liens sensibles sont les passages rares et obligatoires qui contrôlent le transport, un peu comme le rétrécissement de voies de circulation détermine la limite de fluidité du trafic urbain. L'amas infini est extrêmement tortueux, mais possède une symétrie particulière : il est statistiquement invariant par changement d'échelle, ou encore *auto-similaire*. Quel que soit le grossissement avec lequel on le regarde, on observe la même structure géométrique. Un tel objet est caractérisé par sa *dimension fractale*, que l'on trouve dans la loi de puissance exprimant comment la "masse" (le nombre d'objets) varie avec la taille. Contrairement aux systèmes usuels (courbe, surface, volume), cette dimension est non entière. A deux dimensions, la dimension fractale de l'amas infini vaut $D_f = 1,89$, celle du squelette vaut $D_s = 1,62$, celle du plus court chemin vaut 1,12, et enfin, celle des liens sensibles vaut $D_{ls} = 0,75$.

La croissance explosive de P reflète la rapidité avec laquelle les amas finis se connectent aux amas infinis au-dessus du seuil. En revanche l'addition des amas en cul de sac n'ajoute pas de chemin au courant et donc ne contribue pas à la conductivité. Seul le squelette contribue à σ .

Comportements universels

L'allure de la fonction $P(p)$ évoque une *transition de phase du second ordre*, où le paramètre d'ordre varie rapidement mais continûment en fonction du paramètre de contrôle. A la fin des années soixante, il a été possible de faire le lien entre la percolation et la théorie des transitions de phase, permettant ainsi d'appliquer au problème de percolation l'arsenal théorique mis au point pour les transitions de phase. L'analogie entre la percolation de lien et la transition para-ferromagnétique est précisée dans le Tab. 9.2.

p	J/k
p_c	T_c
P	m
ξ	ξ
$\langle n \rangle$	χ

TABLE 9.2 – Analogie entre percolation et transition para-ferromagnétique.

Les singularités des quatre fonctions au seuil sont régies par des lois de puissance, qui définissent quatre *exposants critiques* ν , γ , β et t :

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi \sim (p_c - p)^{-\nu}, \\ \langle n \rangle \sim (p_c - p)^{-\gamma}, \\ P \sim (p - p_c)^\beta, \\ \sigma \sim (p - p_c)^t. \end{array} \right. \quad (9.46)$$

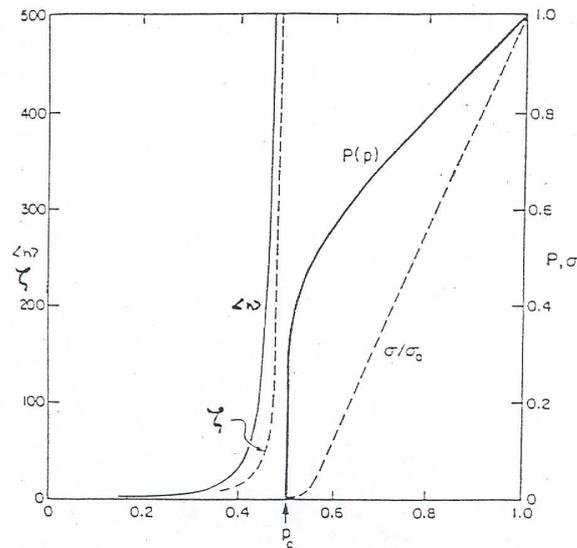


FIGURE 9.22 – Allure des grandeurs géométriques et de transport au seuil de percolation (percolation de lien sur un réseau carré 2D).

Si le seuil de percolation p_c dépend du type de problème (lien ou site) et du type de réseau (via la coordinence, voir le Tab. 9.1), les exposants critiques ne dépendent que de la dimen-

dimension	2	3	4	5	6
ν	1,33	0,88	0,68	0,57	0,5
β	0,14	0,44	0,64	0,84	1
γ	2,39	1,6	1,43	1,18	1
t	1,3	1,9	2,4	2,7	3

TABLE 9.3 – Valeur des exposants critiques en fonction de la dimension.

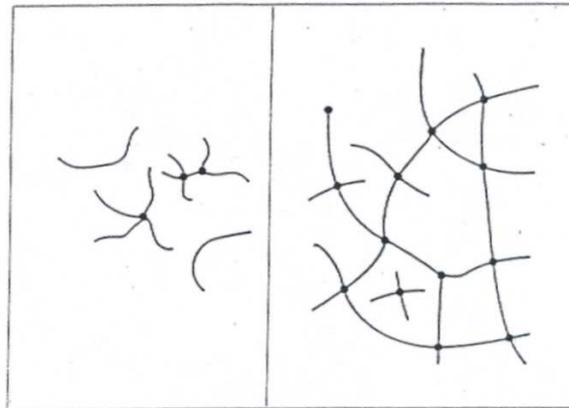
sion D (voir le Tab. 9.3). Tous les problèmes de percolation à deux dimensions forment une famille unique, de même à trois dimensions. Les exposants sont qualifiés d'universels, et l'on parle de *classe d'universalité*. Enfin, il existe des relations très générales entre les exposants, indépendantes de la dimension, appelées *lois d'échelle*, telle que $\gamma + 2\beta = \nu D$ et $D_f = D - \frac{\beta}{\nu}$.

On peut résumer les caractéristiques de la percolation dans les trois propriétés suivantes :

1. l'existence d'un seuil,
2. la divergence d'une longueur de corrélation,
3. les singularités de certaines grandeurs, caractérisées par des exposants critiques universels.

La puissance de la théorie de la percolation se trouve dans l'existence des exposants critiques qui décrivent les comportements de grandeurs géométriques ($\xi, \langle n \rangle, P$) ou de transport (σ). Ces exposants sont indépendants de la géométrie du système.

Percolation mécanique

FIGURE 9.23 – *Etat sol et état gel.*

La formation d'un gel (gélatine, yaourt, solidification du jaune d'œuf chauffé...) correspond à une réaction de polymérisation. Le phénomène de vulcanisation (pontage des longues chaînes

lien connecté	liaison chimique
p	fraction de liaisons formées
p_c	point de gel
amas fini	molécule de sol
amas infini	macromolécule de gel
ξ	poids moléculaire moyen
P	fraction de gel
σ	module élastique

TABLE 9.4 – Analogie entre percolation et transition sol-gel.

d'isoprène par le soufre) peut être décrit de manière analogue. Au début, la fraction de liaisons formées est faible et la solution est un liquide usuel (sol). Sa viscosité augmente au fur et à mesure qu'il se forme des molécules de plus en plus grosses, jusqu'à ce qu'il apparaisse un filet macromoléculaire seulement limité par la taille du récipient. La transition sol-gel est alors caractérisée par la divergence de la viscosité et l'apparition d'une rigidité mécanique. Mais cette armature élastique ne représente que quelques pourcents du volume ; il reste des molécules de taille finie et du liquide. Le gel est un solide élastique mou. En 1976, Stauffer et de Gennes se sont intéressés au comportement mécanique d'un gel, en développant une analogie entre un "filet macromoléculaire étendu" et un réseau aléatoire de résistances. Le même chemin transmet le courant et la force, et il y a une correspondance directe entre la loi d'Ohm reliant courant et potentiel et la loi de Hooke reliant déformation et contrainte¹⁶. La correspondance entre la transition sol-gel et la transition de percolation de connexité est résumée dans le Tab. 9.4.

16. Dans le réseau mécanique, on note u_i le déplacement du site i ; deux sites sont soit attachés par un ressort de raideur k ($k_{ij} = k$), soit libres ($k_{ij} = 0$). Chaque site sera au repos si $\sum_j k_{ij}(u_i - u_j) = 0$. De même dans le réseau électrique isomorphe au réseau précédent, en notant v_i le potentiel au site i et g_{ij} la conductance entre deux sites (égale à g ou 0 selon la présence d'une connexion), la condition de courant net nul en chaque noeud s'écrit $\sum_j g_{ij}(v_i - v_j) = 0$.

9.8 Exercices

Ex9-1 : Un modèle simple de transition liquide-gaz

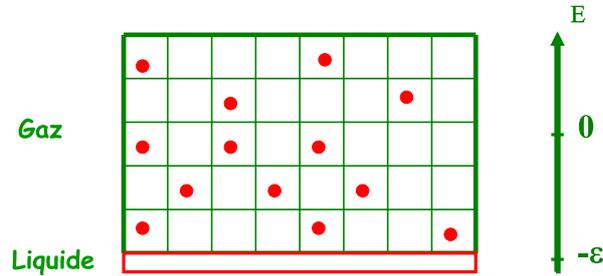


FIGURE 9.24 – *Modèle simple de transition liquide-gaz.*

On se propose d'étudier la transition liquide-gaz dans le cadre d'un modèle statistique très simple. Soit un système de N particules ($N \gg 1$) indiscernables, dont n dans la phase gazeuse. On néglige le volume occupé par le liquide devant celui occupé par le gaz. Les particules de gaz occupent une enceinte constituée de P cases ($P > N$). Chacune de ces cases peut contenir au plus une particule de gaz. Ce système est en équilibre avec un thermostat à la température T . On néglige les énergies cinétiques : les particules du gaz sont d'énergie nulle, tandis que celles du liquide ont une énergie constante négative $-\varepsilon$.

1 – Pour une valeur fixée de n , calculer l'énergie E puis le nombre de micro-états W . En déduire l'entropie S , puis l'énergie libre F .

2 – En réalité, le nombre n n'est pas fixé, mais s'ajuste lui-même, à l'équilibre, à une certaine valeur moyenne. Déterminer cette valeur moyenne, et représenter graphiquement le résultat en fonction de T .

3 – Sauf à de très hautes densités, le nombre P de cases disponibles pour la phase gazeuse doit être considéré comme très grand, en particulier, on a $P/2 > N$. Que se passe-t-il alors pour n au-delà d'une certaine température T_0 ?

Ex9-2 : Equation d'état de van der Waals

L'objet de cet exercice est d'étudier l'effet des interactions entre particules sur l'équation d'état d'un gaz. On va pour cela utiliser le formalisme de la fonction de partition. Tout d'abord, on va étudier le gaz parfait à l'équilibre thermique. Puis, on traitera l'effet des interactions dans le cadre de l'approximation de champ moyen, et on retrouvera ainsi l'équation d'état de van der Waals.

I - Gaz parfait à l'équilibre thermique

On considère une assemblée de N particules de masse m sans interactions occupant un volume V et à l'équilibre thermique à la température T .

I-1 – Calculer la fonction de partition $Z(N, V, T)$ du gaz parfait en remarquant qu'il s'agit d'une assemblée de particules indépendantes, identiques et indiscernables.

I-2 – Retrouver alors l'équation d'état du gaz parfait.

II - Effet des interactions - Approximation de champ moyen

On prend désormais en compte les interactions entre particules. La forme du potentiel d'interaction $U(r)$ entre deux particules a été discutée dans le cours : il est composé d'une partie fortement répulsive à courte portée et d'une partie attractive à moyenne portée. Le minimum du potentiel (distance d'équilibre) correspond à une distance r_0 et à une énergie $-U_0$. On utilise souvent le potentiel suivant, dit de Lennard-Jones :

$$U(r) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right].$$

r_0 est de l'ordre de quelques angströms et U_0 est de l'ordre de quelques centièmes d'électron-Volt.

II-1 – Montrer que la fonction de partition s'écrit sous la forme :

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!} \frac{Q(N, V, T)}{\lambda^{3N}(T)},$$

où $Q(N, V, T)$ est une *intégrale de configuration* portant sur les positions des N particules, et $\lambda(T)$ est la longueur d'onde thermique.

II-2 – Pour estimer l'intégrale de configuration, dont le calcul constitue une difficulté majeure, on adopte une approximation de champ moyen : on considère que chaque particule est soumise à un potentiel effectif U_{eff} qui lui interdit de s'approcher trop près des autres particules, et qui la confine dans le reste du volume. On propose la forme suivante :

$$\begin{aligned} U_{eff}(\vec{r}) &= +\infty \text{ pour } \vec{r} \in V_e, \\ U_{eff}(\vec{r}) &= U_m \text{ pour } \vec{r} \in V - V_e, \end{aligned}$$

où $V_e = Nb$ et $U_m = -aN/V$ sont le *volume exclu* et le potentiel moyen associés aux autres particules. Discuter cette approximation et proposer une estimation de a et de b .

II-3 – Calculer alors la fonction de partition $Z(N, V, T)$.

II-4 – Retrouver alors l'équation d'état du gaz de van der Waals.

II-5 – Calculer l'énergie moyenne et discuter.

Ex9-3 : Transition solide/liquide d'un système de disques durs¹⁷

On considère un système constitué de N disques identiques parfaitement rigides de diamètre σ , sans interactions, pouvant se mouvoir sur une surface d'aire A . Le but de ce problème est de montrer que ce système présente une transition de phase solide/liquide. Pour ce faire, on adopte un modèle simplifié. On considère que le système peut être représenté par un arrangement bidimensionnel dense de carrés et de triangles équilatéraux de côté $b \geq \sigma$ (voir figure 9.25). Les sommets de ce réseau (dit « de Bernal ») représentent les centres des disques. De nombreuses configurations équivalentes existent lorsque les proportions de carrés et de triangles sont fixées, d'où l'existence d'une entropie de configuration non nulle. Lorsque la proportion de carrés est nulle, on obtient un réseau hexagonal qui présente un ordre à longue distance ; les disques sont alors situés aux nœuds d'un réseau cristallin et le système est dans sa phase solide. Dans le cas contraire, la plupart des configurations ne présentent pas d'ordre à longue portée mais seulement à courte distance, une situation caractéristique de l'état liquide.

Seules quatre configurations locales autour d'un disque donné sont admissibles pour un réseau de Bernal. Ces configurations sont représentées sur la figure 9.26. Un disque entouré de six triangles compte six proches voisins et est qualifié de 6-disque. Un disque entouré de trois triangles et de deux carrés compte cinq proches voisins et est qualifié de 5α - ou de 5β -disque (en fonction du type d'arrangement local). Enfin, un disque entouré de quatre carrés et possédant quatre proches voisins est qualifié de 4-disque. Afin de simplifier les choses, nous ferons ici l'hypothèse que le nombre de 4-disques est égal à zéro.

1. On note N_r le nombre de disques de type r ($r = 5\alpha, 5\beta, 6$). Ecrire la conservation du nombre de disques en fonction de $n_r = N_r/N$.
2. On note a_r l'aire de la cellule de Voronoï¹⁸ d'un r -disque (les cellules de Voronoï correspondant à chaque configurations locales sont représentées sur la figure 9.27). Calculer les a_r et exprimer la conservation de la surface en fonction des quantités n_r , a_r , A et N .

En première approximation, la fonction de partition Z du système peut s'écrire comme le produit du nombre de façons W dont il est possible d'arranger N_6 6-disques, $N_{5\alpha}$ 5α -disques et $N_{5\beta}$ 5β -disques dans le plan, par une contribution Z_{vib} due à la vibration des disques autour des nœuds d'un réseau de Bernal donné : $Z = W Z_{\text{vib}}$.

3. Déterminer les configurations locales possibles pour chacun des proches voisins d'un r -disque (on distinguera les sites de type A , B et C sur la figure 9.26), sans tenir compte des

17. Exercice conçu par P-E. Peyneau.

18. Soit un ensemble de points $\{P_1, \dots, P_i, \dots\}$ du plan (ces points représentent les centres des disques dans le cas présent) : la cellule de Voronoï afférente au point P_i est définie comme l'ensemble des points du plan plus proches de P_i que de tout autre point $P_{j \neq i}$.

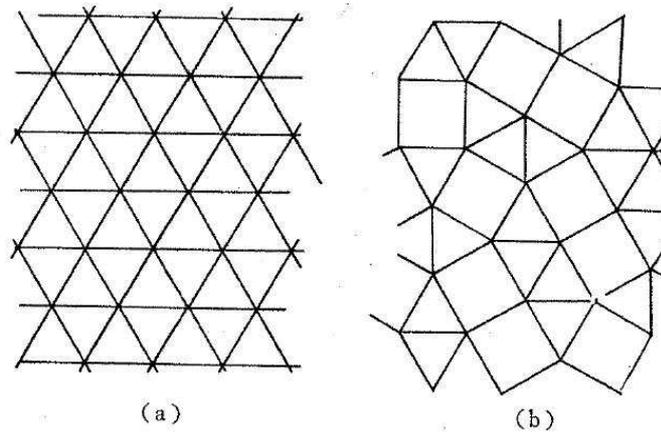


FIGURE 9.25 – Exemples de réseaux de Bernal. (a) correspond à l'état solide et (b) à l'état liquide.

contraintes supplémentaires imposées par la présence d'un r -disque sur un site proche voisin.

4. Justifier de manière heuristique l'estimation :

$$W \simeq \frac{N!}{N_6! N_{5\alpha}! N_{5\beta}!} (n_{5\alpha} + n_{5\beta})^{(4N_{5\alpha} + 6N_{5\beta})/2} (n_{5\alpha})^{N_{5\alpha}/2}$$

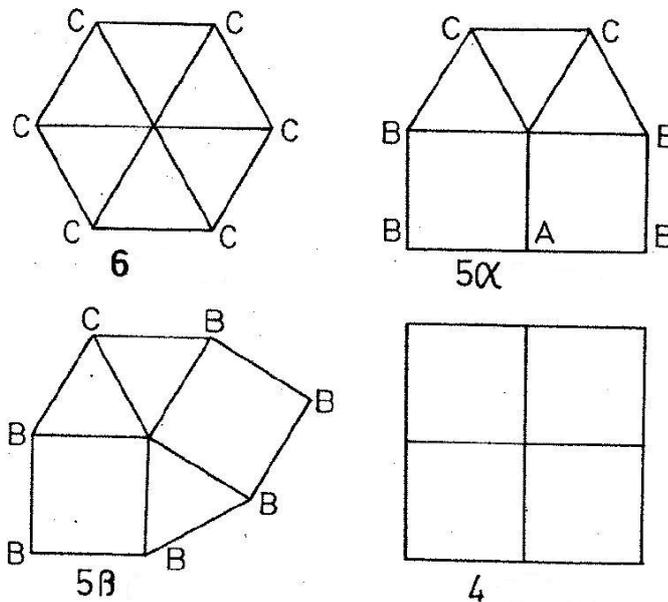


FIGURE 9.26 – Configurations locales possibles.

On pose

$$\begin{aligned} n_{5\alpha} + n_{5\beta} &= x, & n_6 &= 1 - x \\ n_{5\alpha} &= tx, & n_{5\beta} &= (1 - t)x \end{aligned}$$

5. En utilisant la formule de Stirling $\ln N! \simeq N \ln N - N$, montrer que

$$\frac{\ln W}{N} = -(1 - x) \ln(1 - x) - \frac{tx}{2} \ln(tx) - (1 - t)x \ln[(1 - t)x] + (3 - t)x \ln x$$

Evaluons maintenant la contribution vibrationnelle Z_{vib} à l'aide de l'approximation dite de volume libre. Dans le cadre de cette approximation, on considère que chaque particule est libre de se mouvoir dans une zone déterminée par la position de ses proches voisines, considérées comme fixes sur les nœuds du réseau de Bernal. On note v_5 l'aire libre d'un disque de type 5α ou 5β et v_6 l'aire libre d'un 6-disque. Si l'on note α la quantité $b/\sigma - 1$, on peut montrer qu'au voisinage de $\alpha = 0$, on a :

$$\begin{aligned} v_5 &= (2 + \sqrt{3})\alpha^2 \sigma^2 \\ v_6 &= 2\sqrt{3}\alpha^2 \sigma^2 \end{aligned}$$

6. En considérant que chacun des N disques peut se déplacer indépendamment des autres sur une surface d'aire \bar{v} déterminée, montrer que :

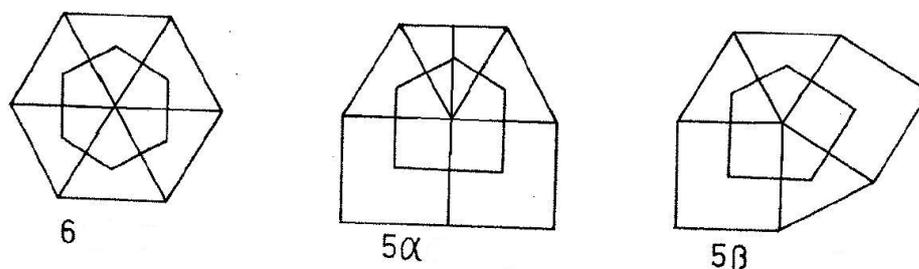


FIGURE 9.27 – Cellule de Voronoï pour chaque type de disque.

$$Z_{\text{vib}} = \left(2\sqrt{3}\alpha^2\sigma^2(1+Cx)\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^N$$

Donner l'expression de la constante numérique C et calculer l'énergie libre F du système.

7. Montrer à l'aide du résultat de la question 2. que l'aire A du système peut s'écrire

$$A = A_0(1 + \alpha)^2(1 + Cx)$$

et donner l'expression de A_0 .

8. Calculer l'enthalpie libre du système (à l'aide de la formule de la thermodynamique classique) en fonction des trois paramètres x , t et α .

9. Quelle propriété remarquable l'enthalpie libre vérifie-t-elle à l'équilibre thermodynamique ? En déduire l'expression de $t(x)$ et de $\alpha(x)$ à l'équilibre.

10. Les expressions précédentes permettent d'exprimer G comme une fonction de la seule variable x . Considérons la fonction $g(x)$ présentant la même variation avec x que $G/(Nk_B T)$ mais décalée selon la verticale de sorte que g s'annule lorsque $x = 0$ quelle que soit la valeur du paramètre $PA_0/(Nk_B T)$ (on ne demande pas de donner l'expression de g). L'allure de $g(x)$ est représentée sur la figure 9.28 pour différentes valeurs de $PA_0/(Nk_B T)$. Commenter (on s'attachera en particulier à montrer en quoi ces courbes prouvent l'existence d'une transition liquide/solide).

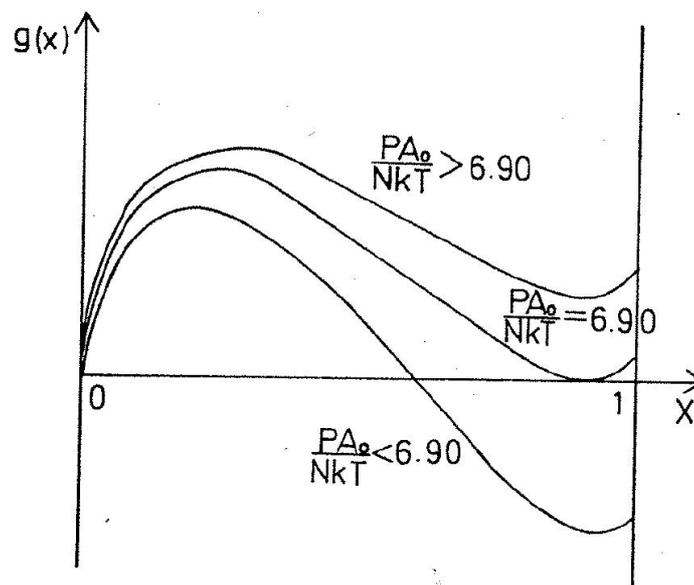


FIGURE 9.28 – Enthalpie libre normalisée $g(x)$ pour différentes valeurs de $PA_0/(Nk_B T)$.

Ex9-4 : Ségrégation dans les matériaux granulaires

Les matériaux granulaires (sables, poudres...) sont des assemblées de particules macroscopiques (taille supérieure à une dizaine de microns), interagissant par contact.

1. En comparant l'énergie thermique à l'énergie potentielle caractéristique d'un grain sphérique de diamètre d plongé dans le champ de gravité g , montrer que ces particules sont dénuées d'agitation thermique.

C'est ainsi que l'on peut réaliser des empilements granulaires (châteaux de sable...) dont la

stabilité est purement mécanique (équilibre des grains sous l'effet de la gravité et des forces de contact). La notion de température thermodynamique usuelle n'est pas pertinente pour de tels matériaux. Il a toutefois été proposé il y a une vingtaine d'années d'étendre les concepts de la physique statistique à ces systèmes. Considérons une assemblée de N grains identiques (on considèrera dans la suite des disques de diamètre d , en dimension 2). Un micro-état α est une configuration d'équilibre mécanique du matériau granulaire, qui occupe un volume V_α (en fait une surface en dimension 2). Dans la suite, tous les volumes sont mesurés en unité du volume élémentaire d'un grain (ici $\pi d^2/4$). On appelle W le nombre des micro-états¹⁹, et $S = \ln W$ l'entropie, qui est sans dimension ($k = 1$). De façon à permettre à ces matériaux d'explorer leurs micro-états, on les agite (comme lorsque l'on secoue un paquet de sucre). Après chaque agitation, le système revient au repos dans un des micro-états possibles. Pour un niveau d'agitation donné, le matériau occupe un volume moyen V (la moyenne des V_α). Ce volume joue le rôle fondamental occupé par l'énergie en physique statistique usuelle. Par analogie, on définit la *compactivité* X d'un matériau granulaire comme la grandeur qui s'égalise à l'équilibre lorsque deux sous systèmes d'un système isolé échangent du volume. Ainsi $\frac{1}{X} = \frac{\partial S}{\partial V}$. Dans les questions suivantes, on répondra par analogie avec les concepts développés en physique statistique usuelle, de façon concise.

2a. Exprimer Y , analogue de l'énergie libre, en fonction de V , S et X .

2b. Exprimer la probabilité p_α d'un micro-état de volume V_α pour un système de compactivité X , en précisant la fonction de partition $Z(X)$.

2c. Ecrire la relation entre Y et $Z(X)$.

Les grains, considérés comme rigides, interagissent à leur contact par une condition de non-interpénétration et par une loi de frottement de Coulomb : en chaque contact, les forces normale N et tangentielle T vérifient l'inégalité $|T| \leq \mu N$, où μ est le coefficient de frottement (l'égalité est vérifiée dans les situations de glissement). On conçoit aisément que plus μ est élevé, plus la compacité²⁰ d'un empilement granulaire est faible. A une assemblée de N disques identiques i est associée l'assemblée des N cellules de Voronoï²¹, chacune de volume v_i , qui réalise un découpage de l'espace : le volume V de l'assemblée s'écrit $V = \sum_i v_i$. v peut varier entre une valeur minimale v_{min} correspondant à l'empilement hexagonal compact de compacité maximale ($v_{min} = 2\sqrt{3}/\pi$) et une valeur maximale v_{max} , fonction croissante de μ . On fait l'hypothèse que la distribution de v est uniforme entre v_{min} et v_{max} . On pose $u = (v_{min} + v_{max})/2$ et $w = (v_{max} - v_{min})/2$. Par ailleurs, on néglige les corrélations entre les cellules de Voronoï voisines.

3a. Par analogie avec l'étude de l'équilibre thermique, en considérant que les micro-états sont définis par la valeur des volumes des cellules de Voronoï, montrer que :

19. Pour les systèmes microscopiques, le volume élémentaire d'un micro-état est fourni par la mécanique quantique. Pour les systèmes macroscopiques considérés ici, les micro-états restent non dénombrables.

20. Volume des grains divisé par le volume total.

21. Définies dans le problème 2.

$$Z(X, \mu) = z(X, \mu)^N,$$

avec :

$$z(X, u, w) = \frac{X}{w} \exp\left(-\frac{u}{X}\right) \sinh\left(\frac{w}{X}\right).$$

3b. Montrer alors que le volume moyen de chaque cellule de Voronoï vaut :

$$\langle v(X, \mu) \rangle = u + X - w \coth\left(\frac{w}{X}\right).$$

3c. Tracer qualitativement les dépendances de $\langle v \rangle$ en fonction de X pour deux valeurs de μ ($\mu_2 > \mu_1$) distinctes.

On considère maintenant un mélange de N grains de type A (fraction x) et B (fraction $1-x$), de même taille, et ne différant que par leur coefficient de frottement : on distinguera ainsi les coefficient de frottement μ_{IJ} entre les deux types de grains (I et J désignent A ou B). On s'intéresse dans la suite à la tendance de ce mélange à *ségréger*, dans l'esprit du modèle étudié en séances 7 et 8. On considère ainsi un modèle de particules sur réseau de coordinance c (pour distinguer de la fonction de partition z). Chaque cellule de Voronoï est découpée en c sous-cellules correspondants aux c contacts, de volume compris entre v_{min}/c et v_{max}/c , où v_{max} dépend du coefficient de frottement μ_{IJ} . On définira ainsi des grandeurs u_{IJ} et w_{IJ} .

4a. Partant de la fonction de partition, et en prenant garde à retrancher les contributions avant mélange, montrer que :

$$\frac{Y}{NX} = x \ln x + (1-x) \ln(1-x) + cx(1-x) \ln\left(\frac{\sqrt{z_{AA}z_{BB}}}{z_{AB}}\right),$$

avec :

$$z_{IJ} = z(X, u_{IJ}/c, w_{IJ}/c).$$

4b. Discuter alors qualitativement le diagramme de stabilité du matériau granulaire. Tracer le diagramme en fonction de x et d'un paramètre F à définir. Ecrire les équations de la limite de solubilité et de la spinodale.

4c. Considérer en particulier les limites $X \rightarrow 0$ et $X \rightarrow \infty$ (par développement limité). On discutera la stabilité avec les valeurs $w_{AA} = 0,05$, $w_{BB} = 0,01$ et $w_{AB} = 0,02$.

Chapitre 10

Phénomènes de transport - I

Introduction

Equilibre

Un système est à l'équilibre lorsque les grandeurs macroscopiques qui le caractérisent ne changent pas au cours du temps et qu'il n'est traversé par aucun flux. Ceci ne signifie naturellement pas qu'à l'échelle microscopique, les particules restent immobiles (à l'échelle macroscopique, les grandeurs observées sont des grandeurs moyennes stationnaires (on peut éventuellement accéder aux fluctuations si l'on dispose d'un appareil de mesure assez précis)). La notion d'équilibre n'a un sens que sur une certaine échelle de temps (cf. note 5 du chapitre 2). De façon schématique, on peut distinguer trois échelles de temps, le temps τ_r de *relaxation* du système (celui des phénomènes rapides), le temps d'observation τ_o , et celui τ_e associé au couplage avec l'environnement. On est en général dans la situation $\tau_r \ll \tau_o \ll \tau_e$.

Phénomènes de transport

On est aussi souvent confronté à des situations *hors-équilibre*. Il existe alors des inhomogénéités de concentration, de vitesse ou de température au sein du système, conduisant à des courants de particules, de quantité de mouvement et/ou d'énergie. Il faut alors décrire l'évolution temporelle du système, ce qui peut être envisagé à différentes échelles¹. Les problèmes sont extrêmement variés : on peut s'intéresser à des phénomènes de diffusion (polluants dans un fluide), de conduction électrique dans un composant électronique, de transport neutronique dans un réacteur nucléaire, ou de transport de photons dans une étoile...

On a déjà expliqué au chapitre 2 que le calcul des mouvements individuels des particules est parfaitement inaccessible, ne serait-ce que du fait de la sensibilité du système aux perturbations extérieures (voir exercice 2-1), et du nombre colossal de constituants d'un système macroscopique.

1. On peut aussi être dans un état hors-équilibre tout en étant dans un régime stationnaire (indépendant du temps).

A l'autre extrême, on peut décrire l'évolution du système à l'échelle macroscopique, où l'on considère l'évolution des grandeurs moyennes (densité, vitesse, température, pression) : c'est l'objet de l'hydrodynamique (si l'on ne considère pas d'effet thermique), ou plus généralement de la thermodynamique hors-équilibre. Ce niveau de description est le plus souvent suffisant. Toutefois, les lois de comportement qui apparaissent (relations entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement, entre le flux de particules et le gradient de concentration, entre le flux de chaleur et le gradient de température) restent phénoménologiques, et les *coefficients de transport* associés (respectivement viscosité, coefficient de diffusion, conductivité thermique) doivent être déterminés expérimentalement.

La physique statistique s'attache à un troisième niveau de description, en fournissant la distribution statistique de diverses grandeurs (densité, vitesse...), ce qui donne en particulier accès à leur valeur moyenne et leur variance. Comme pour les situations d'équilibre, nous verrons que cette approche permet de passer du niveau microscopique au niveau macroscopique, en démontrant les équations d'évolution macroscopiques et en fournissant l'expression des coefficients de transport qui y interviennent.

Annnonce du plan

On commence par la description macroscopique, au moyen de la thermodynamique hors-équilibre (Sec. 10.1). On s'intéresse ensuite à la relaxation vers l'équilibre (Sec. 10.2). Enfin, on étudie les phénomènes de diffusion et de mouvement brownien (Sec. 10.3).

10.1 Thermodynamique hors équilibre

La description macroscopique relève de la *thermodynamique hors équilibre* dite encore *des processus irréversibles*. On décrit le système par un ensemble de variables macroscopiques extensives X_i (nombre de particules, énergie, quantité de mouvement, volume...). Il leur est associé, via l'entropie S , des variables intensives conjuguées :

$$\gamma_i = \frac{\partial S}{\partial X_i}. \quad (10.1)$$

Les équations d'état du système expriment les relations entre les variables intensives et extensives. L'état instantané peut être décrit indifféremment par les variables extensives ou intensives.

Le système est dans une situation hors-équilibre. Il n'y a donc pas d'équilibre global (macroscopique). Par contre, si l'on peut supposer que le temps de mise à l'équilibre local (voir Sec. 10.2) est très court devant le temps caractéristique de l'ensemble, il y a équilibre local (microscopique). Les variables extensives ont alors des variations lentes, dans l'espace (position \vec{r}) et dans le temps (instant t), et l'on est ainsi amené à introduire leurs densités $\rho_i(\vec{r}, t)$. Il règne alors des transferts des grandeurs X_i qui tendent à restaurer l'équilibre global. Ces flux sont décrits par des courants $\vec{J}_i(\vec{r}, t)$, tels que :

$$\vec{J}_i \cdot d\vec{S} = \frac{dX_i}{dt}, \quad (10.2)$$

où $d\vec{S}$ et dt sont des surface et temps infinitésimaux, avec $\frac{d}{dt}$ l'opérateur de dérivation particulière défini comme $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}$, où $\vec{u}(\vec{r}, t)$ est la vitesse moyenne.

10.1.1 Equations de conservation

A partir d'une analyse globale et de résultats d'analyse vectorielle, on obtient l'équation de conservation de la grandeur extensive X_i s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = 0.} \quad (10.3)$$

On peut parfois trouver un *terme de source* au membre de droite.

Conservation de la masse

La grandeur considérée est le nombre de particules. On appelle $\rho(\vec{r}, t) = \rho_N(\vec{r}, t)$ la densité numérique de particules ($\rho_m = m\rho$ la masse volumique), et \vec{J}_N le courant de particules.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_N = 0. \quad (10.4)$$

aussi appelée équation de continuité.

Conservation de la quantité de mouvement

$$\rho_m \frac{d\vec{u}}{dt} - \vec{\nabla} \cdot \vec{\Sigma} = \rho_m \vec{f}, \quad (10.5)$$

où $\vec{f}(\vec{r}, t)$ est la force volumique par unité de masse, et $\vec{\Sigma}(\vec{r}, t)$ est le tenseur des contraintes.

Conservation de l'énergie

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q = 0. \quad (10.6)$$

où $e = \rho_E$ désigne la densité volumique d'énergie, et \vec{J}_Q est le flux de chaleur.

10.1.2 Coefficients de transport

La thermodynamique permet de prédire les caractéristiques de l'équilibre mais ne dit rien sur la dynamique des transferts (on devrait parler de thermostatique!). L'écart à l'équilibre est caractérisé par les gradients des γ_i que l'on appelle *affinités* ou *forces thermodynamiques*. A l'équilibre, les γ_i s'égalisent et les flux sont nuls. Dans la limite de faibles inhomogénéités, on peut considérer que l'on se trouve dans un régime de *réponse linéaire*. Les lois phénoménologiques expriment alors la réponse du système à l'écart à l'équilibre sous la forme d'une relation linéaire entre les causes (gradient de concentration, de vitesse ou de température) et l'effet : courant de particules, contrainte de cisaillement et courant de chaleur.

Conductivité thermique

La loi de Fourier exprime la proportionnalité entre le courant de chaleur et le gradient de température, lorsque le courant de particules est nul :

$$\boxed{\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T.} \quad (10.7)$$

où κ est la conductivité thermique ($J/m^2/s$). La chaleur va ainsi du chaud vers le froid². On définit aussi la diffusivité thermique $K = \kappa/(\rho_m C_p)$, où C_v la capacité thermique massique. Compte tenu que $e = C_v T$:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \Delta T. \quad (10.8)$$

C'est l'équation de la chaleur ou équation de Fourier.

Courant de particules

La loi de Fick (1855) relie le flux de particules au gradient de densité, à température uniforme :

$$\boxed{\vec{J}_N = -D \vec{\nabla} \rho.} \quad (10.9)$$

D est le coefficient de diffusion (m^2/s - même dimension que K). Cette loi, valable dans le cas des faibles gradients de concentration, s'applique aussi bien dans les fluides (gaz, liquides) que dans les solides. Si D est uniforme, on obtient la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \Delta \rho. \quad (10.10)$$

Viscosité

Dans un fluide newtonien, le tenseur des contraintes s'exprime :

2. Une expérience récente (Wang et al., Physical Review Letters 89, 050601 (2002)) a montré qu'il s'agit d'une notion statistique : sur des durées assez courtes, l'énergie peut aller du système froid vers le système chaud.

$$\vec{\Sigma} = (P - \eta_v \nabla \vec{u}) \vec{I} - 2\eta \vec{S}, \quad (10.11)$$

où $P = (\Sigma_{xx} + \Sigma_{yy} + \Sigma_{zz})/3$ est la pression, \vec{S} est la partie déviatorique du tenseur des taux de déformation, \vec{I} est le tenseur identité. η_v et η sont respectivement la viscosité en volume et la viscosité dynamique ($kg/m/s$). On considère une situation de cisaillement simple où la vitesse est dirigée selon x et le gradient selon y . Le gradient de vitesse $\frac{\partial u_x}{\partial y}$, aussi appelé taux de cisaillement, est noté $\dot{\gamma}$, et la contrainte de cisaillement Σ_{xy} est notée S . Dans une telle situation, la contrainte de cisaillement est proportionnelle au taux de cisaillement :

$$S = -\eta \dot{\gamma}. \quad (10.12)$$

L'équation de conservation de la quantité de mouvement donne alors :

$$\rho_m \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho_m \vec{f} - \vec{\nabla} P + \eta \Delta \vec{u} + (\eta_v + \eta/3) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}). \quad (10.13)$$

Si le fluide est incompressible ($\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$), on obtient l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho_m \frac{d\vec{u}}{dt} = \rho_m \vec{f} - \vec{\nabla} P + \eta \Delta \vec{u}. \quad (10.14)$$

Enfin, en l'absence de force volumique et de pression :

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{u}. \quad (10.15)$$

où $\nu = \eta/\rho_m$ est la viscosité cinématique (m^2/s - même dimension que K et D).

L'analyse des solutions des trois équations de diffusion (température, concentration, vitesse) qui viennent d'apparaître constitue en soi un sujet intéressant de mathématiques appliquées. Nous donnons juste la solution élémentaire pour la diffusion de concentration lorsque l'état initial est localisé ($\rho_0 \delta(\vec{r})$) (en dimension \mathcal{D}) :

$$\rho(\vec{r}, t) = \frac{\rho_0}{(4\pi Dt)^{\mathcal{D}/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (10.16)$$

Il en résulte un étalement proportionnel à la racine carrée du temps t : $\Delta r^2 = 2\mathcal{D}Dt$.

10.1.3 Mobilité et relation d'Einstein

En présence d'un champ de force extérieur \vec{F} , les particules acquièrent une vitesse moyenne *de dérive ou de convection* \vec{u} telle que

$$\vec{u} = \mu_{ob} \vec{F}, \quad (10.17)$$

où μ_{ob} s'appelle la *mobilité*. Ceci est la conséquence de forces de *frottement* des particules au sein du milieu qu'elles traversent. Un premier exemple est donné par la conduction électrique

dans les solides (loi d'Ohm). Un deuxième exemple est donné par le mouvement d'une sphère dans un fluide visqueux (loi de Stokes - 1850)³. En régime stationnaire, il résulte de ces frottements une proportionnalité entre la force et la vitesse moyenne, et non l'accélération comme dans la relation fondamentale de la dynamique écrite à chaque instant.

Si la force motrice dérive d'un potentiel ($\vec{F} = -\vec{\nabla}V$), la distribution de densité vérifie à l'équilibre thermique (cf. Chapitre 3) :

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp(-\beta V(\vec{r})) \quad (10.18)$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla}\rho = -\beta\rho\vec{\nabla}V = \beta\rho\vec{F}. \quad (10.19)$$

Le courant de particules est la superposition des termes de diffusion et de dérive :

$$\vec{J}_N = -D\vec{\nabla}\rho + \rho\vec{u}. \quad (10.20)$$

$$\Rightarrow \vec{J}_N = -D\vec{\nabla}\rho + \rho\mu_{ob}\vec{F}. \quad (10.21)$$

A l'équilibre :

$$\vec{J}_N = \vec{0} = -\beta D\rho\vec{F} + \rho\mu_{ob}\vec{F}. \quad (10.22)$$

Ceci conduit à la *relation d'Einstein* (1905) exprimant la proportionnalité entre D et μ_{ob} :

$$\boxed{D = \mu_{ob}kT}. \quad (10.23)$$

Il en résulte dans un fluide l'expression de Stokes-Einstein du coefficient de diffusion :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}. \quad (10.24)$$

Remarquons que la masse de la particule n'intervient pas (absence d'effets inertiels). A température ambiante, la viscosité de l'eau vaut $10^{-3}kg/m/s$. Ainsi, pour une particule de $1\mu m$, on trouve $D \simeq 10^{-13}m^2/s$, et pour une molécule (1\AA), $D \simeq 10^{-9}m^2/s$. La taille caractéristique au-dessus de laquelle les effets de la gravité (sédimentation) l'emportent sur la diffusion (mouvement brownien, voir ci-dessous) s'appelle la limite *colloïdale*. Elle est de l'ordre du micron (voir l'exercice Ex3-3 sur la sédimentation).

3. Une sphère de rayon R plongée dans un fluide de viscosité η est soumise à une force de frottement visqueux $-\Gamma\vec{v}$ où $\Gamma = 6\pi\eta R$. Si la sphère est de masse m , la relation fondamentale de la dynamique indique alors que sa vitesse décroît exponentiellement sur un temps *visqueux* $\tau = m/\Gamma$. Pour une sphère de $R \approx 1\mu m$ et $m \approx 10^{-14}kg$ dans de l'eau $\eta \approx 10^{-3}kg/ms$ à température ambiante, on trouve $\tau \approx 1\mu s$.

10.2 Relaxation vers l'équilibre

Le système considéré est une assemblée de particules identiques, des sphères de diamètre d , de masse volumique ρ_p , de masse m . On ne prend pas en compte la rotation éventuelle des particules. Ces particules sont soumises à une force extérieure \vec{F} (par exemple leur poids $m\vec{g}$). A chaque instant t , chaque particule est repérée par sa position \vec{r} et sa vitesse \vec{v} . Les particules sont animées d'un mouvement d'agitation thermique ($\delta\vec{v}$ désigne la fluctuation de vitesse) et interagissent entre elles lors de collisions élastiques (conservant l'énergie). La température $T(\vec{r}, t)$ est définie par $kT = \frac{mv_{th}^2}{3}$, où la vitesse thermique $v_{th} = \sqrt{\langle \delta\vec{v}^2 \rangle}$. Enfin $e = 3\rho kT/2$ désigne la densité volumique d'énergie.

On étudie dans ce paragraphe comment un système, placé dans un état hors-équilibre, *relaxe* vers l'équilibre. Les mouvements des particules et les transferts de quantité de mouvement et d'énergie lors des collisions tendent à ramener le système à l'équilibre, avec un temps caractéristique τ_r appelé temps de relaxation.

Une question fondamentale à laquelle on pourra chercher à apporter des éléments de réponse est celle de l'irréversibilité de l'évolution des systèmes. Ce constat que nous faisons à l'échelle macroscopique (second principe de la thermodynamique) est un paradoxe du point de vue de la description microscopique, où l'équation d'évolution de chaque particule constituant le système est réversible dans le temps. En première analyse, on s'attendrait à ce qu'une évolution macroscopique soit elle aussi réversible dans le temps. Il n'en est rien : un système écarté de sa position d'équilibre thermodynamique y revient invariablement.

10.2.1 Collisions

On a expliqué rapidement le rôle des collisions dans la *thermalisation* d'un gaz dans la Sec. 1.3.3. Dans un gaz dilué, la distance moyenne entre les particules est donnée par $l = \rho^{-1/3}$. La distance moyenne parcourue entre deux collisions, ou *libre parcours moyen*, vaut $\ell \simeq 1/(\rho\sigma)$ (un calcul plus complet donne un facteur $\sqrt{2}$ au dénominateur), où $\sigma = \pi d^2$ est la *section efficace* de collision. Le temps moyen entre deux collisions, ou *temps de collision*, vaut $\tau_c = \ell/v_{th}$. Les grandeurs microscopiques τ_c et ℓ étant très petites devant les grandeurs macroscopiques, on peut parler d'équilibre local. Si l_o est l'échelle d'observation, on peut distinguer deux limites : sans collision (si $\ell \gg l_o$ - régime de Knudsen) et hydrodynamique (si $\ell \ll l_o$).

10.2.2 Equation maîtresse

On postule que l'évolution du système est décrite par une équation d'évolution des probabilités des micro-états $p_i(t)$. On introduit les probabilités (positives) T_{ij} de transition par unité de temps d'un état i vers un état j . Si l'évolution est *markovienne* ($p(t+dt)$ ne dépend que de $p(t)$), l'évolution est décrite par l'*équation maîtresse* :

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{j \neq i} (T_{ij} p_j(t) - T_{ji} p_i(t)). \quad (10.25)$$

Notons que cette équation n'est pas invariante par renversement du temps, et explique ainsi l'irréversibilité de l'évolution d'un système physique (voir exercices 10-2 et 3). Notons aussi qu'elle préserve la conservation de la probabilité ($\sum_i p_i(t) = 1$).

Considérons une distribution d'équilibre p_i^{eq} . Ainsi $dp_i^{eq}/dt = 0$. Ceci conduit à la condition dite de *bilan détaillé* $T_{ij} p_j^{eq} = T_{ji} p_i^{eq}$. Dans le cas d'un système isolé $p_i^{eq} = p_j^{eq} = 1/W$, donc $T_{ij} = T_{ji}$ (*micro-réversibilité*). Pour un système à l'équilibre thermique, $p_i^{eq} = \exp(-\beta E_i)/Z$, d'où $T_{ij} = T_{ji} e^{\beta(E_j - E_i)}$ (la micro-réversibilité n'intervient que si l'on considère des micro-états du système global, i.e. y compris le thermostat).

Étudions maintenant l'évolution vers l'équilibre d'un système isolé. L'entropie vaut :

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i. \quad (10.26)$$

En conséquence :

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_i \left(\frac{dp_i}{dt} (1 + \ln p_i) \right). \quad (10.27)$$

On utilise le fait que $\sum_i p_i = 1 \Rightarrow \sum_i \frac{dp_i}{dt} = 0$, l'équation maîtresse et le principe de micro-réversibilité :

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_i \sum_j T_{ij} (p_i - p_j) \ln p_i. \quad (10.28)$$

En échangeant les indices i et j et en sommant les deux équations, il vient :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_i \sum_j T_{ij} (p_i - p_j) (\ln p_i - \ln p_j). \quad (10.29)$$

Le produit $(p_i - p_j)(\ln p_i - \ln p_j)$ est toujours positif. En conséquence, par positivité des éléments de matrice T_{ij} :

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (10.30)$$

On retrouve ainsi le deuxième principe de la thermodynamique (c'est une version du fameux *théorème H de Boltzmann*).

10.3 Diffusion et mouvement brownien

On a vu à la Sec. 10.1 l'équation de la diffusion. On en donne maintenant une interprétation microscopique, avant de faire le lien avec le mouvement brownien.

10.3.1 Interprétation microscopique de la diffusion

L'idée élémentaire est que les particules animées d'une vitesse \vec{v} (éventuellement distribuée selon une loi de type Maxwell) subissent des collisions sur des obstacles plus ou moins régulièrement répartis dans l'espace (*marche aléatoire*).

Le modèle le plus simple est à une dimension et régulier. A chaque pas de temps $i\tau$, une particule fait un saut x_i de longueur λ vers la droite ($x_i = \lambda$ avec une probabilité p) ou vers la gauche ($x_i = -\lambda$ avec une probabilité $1 - p$). On se place dans le cas $p = 1/2$ (sinon, la marche aléatoire est dite biaisée). La longueur λ peut s'interpréter comme le libre parcours moyen ℓ et le temps τ comme le temps de collision τ_c . Au bout d'un temps $t = N\tau$, la particule a parcouru une distance $X = \sum_i x_i = \lambda(N - 2n)$, où n désigne le nombre de sauts vers la gauche. Les sauts successifs sont indépendants. Les x_i étant des variables aléatoires indépendantes telles que $\langle x_i \rangle = 0$ et $\langle x_i^2 \rangle = \lambda^2$, $\langle X \rangle = 0$ et $\langle X^2 \rangle = N\lambda^2$, soit en fonction du temps :

$$\langle X^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{\tau} t = 2Dt. \quad (10.31)$$

Ceci fournit une interprétation microscopique du coefficient de diffusion $D = \frac{\lambda^2}{2\tau}$.

On sait (voir chapitre 1) que la distribution de probabilité $P(n)$ tend vers une gaussienne quand $N \rightarrow \infty$:

$$P(n) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp \left[-\frac{(n - n_0)^2}{N} \right], \quad (10.32)$$

avec $n_0 = N/2$. On en déduit que la distribution de probabilité $P(X, t)$ tend vers une gaussienne :

$$P(X, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{X^2}{4Dt} \right]. \quad (10.33)$$

Ce modèle peut ensuite être généralisé à trois dimensions. Dans ce cas, la particule se déplace sur un réseau cubique régulier de pas λ . Il y a alors six directions équiprobables. Le problème est analogue à celui d'une macromolécule 3D (exercice 1-7). On a alors :

$$P(\vec{R}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp \left[-\frac{R^2}{4Dt} \right], \quad (10.34)$$

avec $D = \frac{\lambda^2}{6\tau}$ et $\langle R^2 \rangle = 6Dt$.

10.3.2 Généralisation

Cependant, en réalité, la particule ne se déplace pas à vitesse constante sur un réseau régulier : l'intervalle de temps entre deux sauts et la longueur des sauts ne sont pas constants. Nous discuterons le problème à une dimension.

Nous commençons par la présentation du modèle proposé par Einstein en 1905 (la même année que la Relativité Restreinte et l'explication de l'effet photo-électrique!). L'intervalle de temps entre deux sauts est constant, égal à τ , mais la longueur des sauts, indépendants et équiprobables à droite et à gauche, est distribuée avec la probabilité $P(\lambda)$, telle que :

$$\int d\lambda P(\lambda) = 1, \quad (10.35)$$

$$\int d\lambda \lambda P(\lambda) = \langle \lambda \rangle = 0, \quad (10.36)$$

$$\int d\lambda \lambda^2 P(\lambda) = \langle \lambda^2 \rangle. \quad (10.37)$$

Alors la densité $\rho(x, t)$ vérifie l'équation :

$$\rho(x, t + \tau) = \int d\lambda \rho(x - \lambda, t) P(\lambda). \quad (10.38)$$

On effectue un développement limité :

$$\Rightarrow \rho(x, t) + \tau \frac{\partial \rho}{\partial t} + \dots = \sum_{\lambda} \left[\rho(x, t) - \lambda \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\lambda^2}{2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \dots \right] P(\lambda), \quad (10.39)$$

soit en gardant les termes dominants :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\langle \lambda \rangle}{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\langle \lambda^2 \rangle}{2\tau} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (10.40)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (10.41)$$

On retrouve ainsi l'équation de diffusion avec $D = \frac{\langle \lambda^2 \rangle}{2\tau}$ ⁴.

On considère alors un modèle plus général (mouvement brownien mathématique), présenté à une dimension, celui d'un processus *markovien* où les sauts δx_i sont indépendants (décorrélés) et équidistribués (de même loi de probabilité) sur un pas de temps δt tel que :

$$\langle \delta x_i \rangle = 0, \quad (10.42)$$

et :

$$\langle (\delta x_i)^2 \rangle = 2D\delta t, \quad (10.43)$$

4. Il se peut que $\int d\lambda \lambda^2 P(\lambda)$ n'existe pas (loi large, par exemple lorentzienne, ou plus généralement loi de Lévy), auquel cas D est infini : c'est le symptôme d'une diffusion *anormale*, où $\Delta x^2 \propto t^\alpha$ avec $\alpha > 1$ (surdiffusion). Ceci est observé pour des marches aléatoires dans des milieux eux-mêmes aléatoires : on observe une succession de zones de diffusion normale séparées par des sauts de grande longueur.

où $D \simeq \langle v^2 \rangle \tau$: τ est le temps de décorrélation de la vitesse. Alors si on considère les Δx_i sur $\Delta t = N\delta t$, on a aussi :

$$\langle \Delta x_i \rangle = 0, \quad (10.44)$$

et :

$$\langle (\Delta x_i)^2 \rangle = 2D\Delta t \quad (10.45)$$

Le théorème de convergence vers la loi de Gauss indique que pour N assez grand, les δx_i étant indépendants et équidistribués, les Δx_i sont indépendants et gaussiens, c'est à dire qu'ils admettent la densité de probabilité :

$$p(\Delta x) = \frac{1}{(4\pi D\Delta t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(\Delta x)^2}{4D\Delta t}\right). \quad (10.46)$$

10.3.3 Diffusion versus convection

Les échelles microscopiques de longueur $\lambda \simeq \ell$ et de temps $\tau \simeq \tau_c$ sont mises en relation de façon très différente dans les phénomènes diffusifs où le coefficient de diffusion vaut :

$$D \propto \frac{\lambda^2}{\tau}, \quad (10.47)$$

et dans les phénomènes propagatifs, où la vitesse de propagation vaut :

$$c \propto \frac{\lambda}{\tau}. \quad (10.48)$$

La diffusion est ainsi peu efficace aux grandes distances et tend alors à être supplantée par les mécanismes de convection, assurés par un mouvement fluide. La comparaison des contributions de la diffusion et de la convection définit un nombre sans dimension, appelé nombre de Péclet, rapport entre les temps caractéristiques de diffusion L^2/D et de convection L/V à une échelle spatiale L et pour une vitesse de convection V :

$$Pe \propto \frac{VL}{D}. \quad (10.49)$$

10.3.4 Mouvement brownien

Dès 1785, Ingenhousz observe les mouvements erratiques de particules microniques en suspension dans un liquide. Mais c'est aux observations du botaniste Brown en 1827 que l'on attribue cette découverte. C'est seulement dans les années 1900 que ce *mouvement brownien* est interprété comme dû au choc des molécules du liquide sur les particules (de masse m) :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \sum \text{forces dues aux collisions}. \quad (10.50)$$

Cependant, un grand nombre de chocs sont nécessaires pour déplacer une particule macroscopique, et ces chocs sont en moyenne équidistribués autour de la particule. La contribution

cohérente des collisions est la force visqueuse de Stokes. Ce sont les fluctuations autour de la valeur moyenne qui créent une force aléatoire. Il faut adopter une approche probabiliste pour caractériser ce déplacement erratique. On introduit ainsi une force aléatoire $\vec{b}(t)$. La relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\Gamma \vec{v} + \vec{b}(t). \quad (10.51)$$

Le fait que $\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{v}_0 e^{-t/\tau}$ indique que $\langle \vec{b}(t) \rangle = 0$. Si l'on suppose que ces forces ne sont pas corrélées $\langle \vec{b}(t) \cdot \vec{b}(t+s) \rangle = \langle \vec{b}(t) \rangle \cdot \langle \vec{b}(t+s) \rangle = \vec{0}$, il n'y a alors aucune dispersion de la vitesse, or on observe bien une vitesse d'agitation thermique d'ordre kT/m . On est alors amené à supposer une corrélation des collisions à une échelle de temps microscopique (ps) :

$$\langle \vec{b}(t) \cdot \vec{b}(t+s) \rangle = A(s) = A\delta(s). \quad (10.52)$$

La combinaison de (10.51) et (10.52) constitue l'équation de Langevin (1908). Son étude relève du domaine de l'intégration stochastique⁵. Les trajectoires sont fractales (elles vérifient des propriétés d'invariance d'échelle). On montre que :

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{A\tau}{2} + \text{termes en } e^{-t/\tau}, \quad (10.53)$$

et :

$$\langle x^2(t) \rangle = A\tau^2 t + \text{termes en } e^{-t/\tau}. \quad (10.54)$$

Il y a thermalisation en un temps τ , et :

$$A = \frac{2kT}{m\tau}, \quad (10.55)$$

ce qui conduit au coefficient de diffusion :

$$D = \frac{A\tau^2}{2} = \frac{kT\tau}{m} = \frac{kT}{\Gamma}, \quad (10.56)$$

ce qui n'est autre que la relation d'Einstein formulée en 1905⁶.

L'étude expérimentale détaillée du mouvement brownien (en variant la taille des particules, la viscosité du liquide, la température, et en mesurant la position de 500 particules toutes les 30 s) a été menée par Perrin en 1908 (voir son livre *Les atomes*). Il mesura D et, utilisant la relation d'Einstein et la loi de Stokes, en déduisit N_A , ce qui lui valut le prix Nobel en 1926. L'observation du mouvement brownien constitue ainsi l'une des confirmations de l'existence des atomes.

5. voir le cours *MOPSI* du département IMI en deuxième année.

6. C'est une illustration du *théorème fluctuations-dissipation* qui sera étudié plus en détail dans le cadre du cours *Physique Quantique et Statistique* de deuxième année.

10.4 Résumé des idées essentielles

Lorsqu'il existe des inhomogénéités d'une variable extensive (nombre de particules, énergie, vitesse...) caractérisée par sa densité $\rho_i(\vec{r}, t)$, il apparaît un courant $\vec{J}_i(\vec{r}, t)$ de cette grandeur tendant à restaurer l'équilibre. On a l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = 0. \quad (10.57)$$

La réponse du système à l'écart à l'équilibre s'exprime sous la forme d'une relation linéaire entre les causes et l'effet, lois de Fourier, de Fick et de Newton, faisant apparaître des coefficients de transport (conductivité thermique, de diffusion, viscosité) :

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T, \quad (10.58)$$

$$\vec{J}_N = -D \vec{\nabla} \rho, \quad (10.59)$$

$$S = -\eta \dot{\gamma}, \quad (10.60)$$

ce qui conduit à des équations de diffusion pour la concentration, la température et la vitesse, et ainsi un phénomène d'étalement proportionnel à la racine du temps.

En présence d'une force extérieur \vec{F} , les particules acquièrent une vitesse moyenne $\vec{u} = \mu_{ob} \vec{F}$, et la relation d'Einstein exprime la proportionnalité entre la mobilité μ_{ob} et le coefficient de diffusion D :

$$D = \mu_{ob} kT. \quad (10.61)$$

La relaxation d'un système vers l'équilibre est décrit par l'effet des collisions. Les équations maîtresses font intervenir les probabilités de transitions entre micro-états par unité de temps. Utilisant la microréversibilité, on en déduit le théorème H de Boltzmann, c'est à dire la croissance de l'entropie d'un système isolé.

Microscopiquement, la diffusion s'interprète par l'effet des collisions des particules sur des obstacles plus ou moins régulièrement répartis dans l'espace. Un modèle de marche aléatoire (libre parcours moyen λ , temps de collision τ) permet de retrouver l'équation de diffusion et d'exprimer le coefficient de diffusion comme $D = \frac{\lambda^2}{6\tau}$. La connexion avec le mouvement brownien peut être faite au moyen de l'équation de Langevin :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\Gamma \vec{v} + \vec{b}(t), \quad (10.62)$$

où les collisions produisent une force de freinage visqueux cohérente et une force aléatoire, dont les corrélations temporelles vérifient $\langle \vec{b}(t) \cdot \vec{b}(t+s) \rangle = A \delta(s)$. On retrouve alors la relation d'Einstein.

10.5 Complément : Phénomènes couplés

De manière générale, les courants sont des fonctions de toutes les affinités, de sorte que les différents types de transport sont couplés :

$$\vec{J}_i(\vec{r}) = \sum_j L_{ij}(\vec{r}) \vec{\nabla} \gamma_j(\vec{r}). \quad (10.63)$$

Les L_{ij} sont des fonctions des γ_i à déterminer par l'expérience ou par un modèle microscopique.

On montre que l'évolution de l'entropie vérifie :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{\nabla} \gamma_i. \quad (10.64)$$

Le taux de variation de l'entropie, forme quadratique des affinités, doit être positive d'après le second principe :

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{ij} \vec{\nabla} \gamma_i \cdot L_{ij} \cdot \vec{\nabla} \gamma_j > 0. \quad (10.65)$$

Il en résulte la positivité des coefficients de transport. Dans le cas d'un régime hors-équilibre permanent, il y a création continue d'entropie en chaque point, et transfert de cette entropie créée.

La *relation de réciprocité d'Onsager* (1931) indique que la matrice L est symétrique⁷ :

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (10.66)$$

Considérons le cas où les grandeurs extensives sont le nombre de particules N et l'énergie E , dont les densités volumiques sont $\rho = \rho_N$ et $e = \rho_E$, qui dépendent de l'espace et du temps. Les grandeurs intensives conjuguées font intervenir la température T et le potentiel chimique μ :

$$\gamma_N = \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad (10.67)$$

$$\gamma_E = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (10.68)$$

On a donc :

$$\vec{J}_N = L_{NE} \vec{\nabla} \frac{1}{T} + L_{NN} \vec{\nabla} \frac{-\mu}{T}, \quad (10.69)$$

$$\vec{J}_E = L_{EE} \vec{\nabla} \frac{1}{T} + L_{EN} \vec{\nabla} \frac{-\mu}{T}. \quad (10.70)$$

7. En présence de champ magnétique, elle est antisymétrique.

Courant de chaleur

La loi de Fourier ($\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T$) s'obtient en calculant le courant d'énergie \vec{J}_E lorsque le courant de particules est nul ($\vec{J}_N = \vec{0}$). On trouve alors :

$$\kappa = \frac{L_{EE}L_{NN} - L_{EN}^2}{L_{NN}T^2}. \quad (10.71)$$

Courant de particules

La loi de Fick ($\vec{J}_N = -D \vec{\nabla} \rho$) s'obtient en calculant le courant de particules lorsque la température est uniforme ($\vec{\nabla} T = \vec{0}$). On trouve alors :

$$\vec{J}_N = -\frac{L_{NN}}{T} \vec{\nabla} \mu. \quad (10.72)$$

$$\vec{\nabla} \mu = \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \vec{\nabla} \rho. \quad (10.73)$$

$$\Rightarrow D = \frac{L_{NN}}{T} \frac{\partial \mu}{\partial \rho}. \quad (10.74)$$

Transport électrique

Si les particules portent une charge q , on doit de plus tenir compte de la distribution de charge à l'intérieur du système et de l'effet d'un champ électrique $\vec{E} = -\vec{\nabla} V_e$. Le potentiel chimique μ doit alors être remplacé par le potentiel électro-chimique μ^* , somme du potentiel chimique μ et du potentiel électrique macroscopique qV_e :

$$\mu^*(\vec{r}) = \mu(\rho, T) + qV_e(\vec{r}). \quad (10.75)$$

Les équations (10.69) (10.70) se généralisent en remplaçant μ par μ^* , de sorte que :

$$\vec{J}_N = -\frac{L_{NN}}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \vec{\nabla} \rho - q \vec{E} \right). \quad (10.76)$$

La loi d'Ohm exprime la proportionnalité entre le courant électrique $\vec{J}_{elec} = q \vec{J}_N$ et le champ électrique, à travers la conductivité électrique σ (pour un matériau à température uniforme et macroscopiquement neutre) :

$$\vec{J}_{elec} = \sigma \vec{E}. \quad (10.77)$$

En l'absence de densité de charge macroscopique, ρ est uniforme, de sorte que :

$$\sigma = \frac{q^2 L_{NN}}{T}. \quad (10.78)$$

Phénomènes thermo-électrique

Ils consistent en la création d'un courant électrique par un gradient de température ou inversement en un transfert d'énergie (autre que par effet Joule) lors du passage d'un courant électrique. Ces écoulements simultanés de charge et d'énergie ont été analysés par Kelvin en 1854.

Le pouvoir thermo-électrique (ou coefficient Seebeck) S est défini comme le gradient de potentiel électro-chimique engendrée en circuit ouvert par un gradient de température :

$$\vec{\nabla}\mu^* = -qS\vec{\nabla}T \Rightarrow S = \frac{1}{qT} \left(\frac{L_{NE}}{L_{NN}} - \mu^* \right). \quad (10.79)$$

Ceci constitue le principe des couples thermo-électriques.

Si l'on fait passer un courant électrique dans une jonction AB isotherme, on observe un échauffement ou un refroidissement selon le sens du courant. Le coefficient Peltier est défini comme la chaleur générée par seconde et par unité de courant électrique de A vers B :

$$\Pi_{AB} = \frac{J_Q^A - J_Q^B}{qJ_N} = T(S_B - S_A). \quad (10.80)$$

Cet effet peut être utilisé pour construire des réfrigérateurs (exemple de la climatisation de la ligne SNCF Paris-Strasbourg dans les années 1980).

10.6 Exercices

Ex10-1 : Recombinaison dans un semi-conducteur

Un matériau semiconducteur peut être considéré comme un mélange de deux gaz de particules chargées, les électrons (charge $-e$) et les trous (charge $+e$). En première approximation, ces deux gaz s'ignorent et évoluent séparément sous l'effet des collisions très rapides (τ_c de l'ordre de 10^{-13} s). En réalité, il y a constamment création (génération) et destruction (recombinaison) de paires électron-trou, même à l'équilibre thermique. Le temps caractéristique de ces processus, appelé temps de recombinaison (τ_r) est lui, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-8} s. On appelle $\rho_n(\vec{r}, t)$ et $\rho_p(\vec{r}, t)$ les densités numériques d'électrons et de trous, $\vec{J}_n(\vec{r}, t)$ et $\vec{J}_p(\vec{r}, t)$ les courants associés.

1. Interpréter alors les équations de bilan suivantes ($i = n$ ou p) :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i = \frac{\rho_i - \rho_i^0}{\tau_r}.$$

2. Ecrire l'expression générale du courant de particules de charge q en présence d'un gradient de densité et d'un champ électrique \vec{E} . Retrouver la relation d'Einstein entre le coefficient de diffusion D et la conductivité électrique σ .

3. On considère une région où le champ électrique est négligeable, et l'on est en régime permanent. Montrer qu'un écart à l'équilibre de la densité de charges minoritaires relaxe exponentiellement sur une longueur $L = \sqrt{D\tau_r}$. Montrer que cette longueur s'exprime aussi comme $\sqrt{\frac{\tau_r}{\tau_c}} \ell$, où ℓ est le libre parcours moyen, et interpréter ce résultat en terme de marche au hasard.

Ex10-2 : Exploration de l'espace des phases

On observe à notre échelle macroscopique que les systèmes évoluent de façon irréversible, bien que l'évolution du système soit régie par des équations réversibles à l'échelle microscopique. Ainsi, si l'on confine toutes les particules d'un gaz dans un demi-volume, et qu'on laisse le système évoluer, on va rapidement observer une répartition équilibrée des particules dans les deux demi-volume, sans retour à l'état initial.

Considérons une mole de gaz dans les conditions usuelles.

1. Estimer le nombre W de micro-états accessibles.
2. Estimer le nombre w de micro-états explorés en une minute et comparer à W .

Ex10-3 : Modèle des urnes d'Ehrenfest⁸

Afin de comprendre comment la marche vers l'équilibre est compatible avec la réversibilité des équations du mouvement, nous allons étudier un processus à deux niveaux, proposé pour la première fois en 1907 par Paul et Tatiana Ehrenfest. Deux urnes, notées A et B, contiennent respectivement $N + m$ et $N - m$ billes numérotées de 1 à $2N$. Pour modéliser l'agitation moléculaire, on tire un numéro au hasard à chaque seconde et on change d'urne la bille portant ce numéro, modifiant de ce fait la répartition des billes dans les urnes.

1. Pour quelle raison la courbe $m(s)$ (m et s sont des entiers) correspondant à une expérience donnée est-elle réversible ?
2. Calculer $\langle m(s) \rangle$ ainsi que la distribution de probabilité $P(m)$ pour $s \rightarrow \infty$. En déduire la valeur des fluctuations relatives $\Delta m(s)/N$.
3. En déduire que la courbe $m(s)$ est récurrente (c'est-à-dire qu'étant donnée une condition initiale m_0 , $m(s)$ redeviendra égal à m_0 à une date s ultérieure, et ce avec probabilité 1), et estimer le temps de récurrence en fonction de m_0 .
4. Considérons une situation initiale m_0 peu probable ($m_0/N = 0.9$ par exemple). Par réversibilité de $m(s)$, celle-ci coupe autant de fois $m = m_0$ dans le sens croissant que dans le sens décroissant, ce qui semble indiquer que m a autant de chances de croître que de décroître à partir de m_0 . La marche vers l'équilibre semble donc compromise. Pour résoudre cette contradiction apparente, calculer les probabilités qu'a m de croître ou de décroître à partir de m_0 et montrer que la situation la plus fréquente pour la courbe $m(s)$ au voisinage de m_0 n'est ni la croissance, ni la décroissance, mais l'atteinte d'un maximum.
5. Nous allons maintenant chercher à attribuer une probabilité pour chaque pas de temps du processus. Ceci revient à faire une moyenne, pour chaque valeur de s , sur un grand nombre d'expériences. On note $P_s(m|m_0)$, la probabilité pour que l'urne A compte $N + m$ billes au temps s , sachant qu'elle en comptait $N + m_0$ à $s = 0$. Montrer que cette probabilité est gouvernée par l'équation maîtresse

$$P_{s+1}(m|m_0) = \frac{N + m + 1}{2N} P_s(m + 1|m_0) + \frac{N - m + 1}{2N} P_s(m - 1|m_0)$$

avec la condition initiale $P_0(m|m_0) = \delta_{m,m_0}$. Vérifier que l'expression de la distribution stationnaire pour les temps longs établie à la question 2. est solution de l'équation maîtresse stationnaire.

6. Montrer que dans la limite

$$\Delta \rightarrow 0 \quad \tau \rightarrow 0 \quad N \rightarrow +\infty \quad \frac{\Delta^2}{2\tau} = D \quad \frac{1}{N\tau} \rightarrow \gamma$$

8. Exercice conçu par P-E. Peyneau.

$$s\tau \rightarrow t \quad m_0\Delta \rightarrow x_0 \quad m\Delta \rightarrow x$$

la probabilité $P_s(m|m_0) \equiv P_{\tau s}(\Delta m|\Delta m_0)$ vérifie l'équation (dite de Schmoluchowski)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \gamma \frac{\partial(xP)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

(On notera que la transformation $t \leftrightarrow -t$ ne laisse pas cette équation invariante.)

Chapitre 11

Phénomènes de transport - II

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons chercher l'origine microscopique des coefficients de transport (viscosité, conductivité thermique, coefficient de diffusion...), ainsi que des équations de conservation. On utilisera les notations introduites au chapitre précédent. Nous commençons par rappeler les modèles élémentaires, proposés par Maxwell en 1860, qui fournissent une compréhension physique des dépendances en température ou densité des coefficients de transport (Sec. 11.1). Nous décrivons ensuite une approche plus complète de la théorie cinétique, à savoir l'équation de Boltzmann (Sec. 11.2). L'application aux gaz denses est discuté en complément (Sec. 11.4).

11.1 Modèles élémentaires

On se place dans le cas d'un gaz dilué (c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen ℓ est grand devant la taille d des particules). La pression est alors donnée par l'équation d'état des gaz parfaits $P = \rho kT$. Les transferts sont dominés par la contribution *cinétique* (transport de quantité de mouvement et d'énergie cinétique fluctuante au cours du mouvement des particules entre deux collisions successives). On cherche alors à exprimer les coefficients de transport en fonction de la température T et la densité ρ . Au niveau de simplification de ces modèles, les préfacteurs numériques sont indicatifs.

Le milieu est considéré comme homogène suivant x et il règne des gradients (de concentration, vitesse ou température) selon la direction y . On considère un plan fictif perpendiculaire à y , et on analyse les transferts de particules, quantité de mouvement ou énergie qui ont lieu à travers ce plan. On considère qu'avant de traverser le plan vers les $y > 0$ ou les $y < 0$, les particules ont subi leur précédente collision à une distance ℓ du plan. Par ailleurs, le flux de particules traversant le plan est estimé par $\rho v_{th}/6$. On considérera les gradients comme constants à l'échelle de ℓ .

Le coefficient de diffusion D relie le courant de particules J_N au gradient de concentration

$\nabla\rho$: $J_N = -D\nabla\rho$. Il vient (en l'absence de gradient de température) :

$$J_N(y) \simeq \frac{v_{th}}{6} (\rho(y - \ell) - \rho(y + \ell)). \quad (11.1)$$

$$\Rightarrow D = \frac{v_{th}\ell}{3} = \frac{\ell^2}{3\tau_c}, \quad (11.2)$$

ce qui est cohérent avec la description de la diffusion comme marche aléatoire vue au chapitre précédent.

La viscosité η relie la contrainte de cisaillement S au gradient de vitesse $\dot{\gamma}$: $S = -\eta\dot{\gamma}$. La contrainte de cisaillement est égale au transfert de quantité de mouvement par unité de surface et par unité de temps. Il vient :

$$S(y) \simeq \frac{\rho v_{th}}{6} (m u_x(y - \ell) - m u_x(y + \ell)). \quad (11.3)$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{\rho v_{th}\ell m}{3}. \quad (11.4)$$

Comme $v_{th} = \sqrt{3kT/m}$ et $\ell \simeq \frac{1}{\rho\sigma}$, il vient :

$$\eta \simeq 0.5 \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma}. \quad (11.5)$$

La viscosité d'un gaz est ainsi indépendante de ρ ou de P et augmente avec T .

La conductivité thermique κ relie le courant de chaleur J_Q au gradient de température ∇T : $J_Q = -D\nabla T$. Il vient, en l'absence de courant de particules (d'où $\rho v_{th} = cte$), et en notant $\langle \epsilon \rangle$ l'énergie cinétique fluctuante moyenne par particule (égale à $3kT/2$) :

$$J_Q(y) \simeq \frac{\rho v_{th}}{6} (\langle \epsilon \rangle (y - \ell) - \langle \epsilon \rangle (y + \ell)). \quad (11.6)$$

Ainsi :

$$\kappa = \frac{\rho v_{th}\ell k}{2}. \quad (11.7)$$

$$\Rightarrow \kappa \simeq 0.5 \frac{\sqrt{k^3 T/m}}{\sigma}. \quad (11.8)$$

On en déduit une relation de proportionnalité entre κ et η :

$$\Rightarrow \frac{\kappa}{\eta} \simeq \frac{3k}{2m}. \quad (11.9)$$

11.2 Equation de Boltzmann

En tenant compte de la distribution statistique des particules, on peut retrouver à la fois les lois de conservation et les lois de comportement, et déterminer exactement les préfacteurs.

11.2.1 Fonction de distribution à une particule

Au Chapitre 1, nous avons introduit la distribution des vitesses de Maxwell $p(\vec{v})d\vec{v}$ qui décrit la proportion de particules dont la vitesse vaut \vec{v} à $d\vec{v}$ près, à l'équilibre thermique :

$$p(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \exp(-\beta m v^2/2). \quad (11.10)$$

La distribution du module de la vitesse $p(v)$ s'en déduit (avec $\int p(v)dv = 1$) :

$$p(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \exp(-\beta m v^2/2). \quad (11.11)$$

On définit la densité de particules avec une vitesse \vec{v} à $d\vec{v}$ près (l'indice 0 fait référence à l'équilibre) :

$$f_0(\vec{v}) = \rho \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \exp(-\beta m v^2/2), \quad (11.12)$$

où ρ est la densité numérique de particules.

Plus généralement, dans un système hors équilibre, où les grandeurs peuvent dépendre de l'espace \vec{r} et du temps t , la fonction de distribution à une particule, notée $f^1(\vec{v}, \vec{r}, t)$, représente le nombre de particules, par unité de volume et de vitesse, ayant au temps t une position \vec{r} à $d\vec{r}$ près et une vitesse \vec{v} à $d\vec{v}$ près. Par souci de simplification, on notera f au lieu de f^1 (tant que cela est possible). En intégrant f par rapport à la vitesse \vec{v} , on obtient la densité numérique de particules :

$$\int f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v} = \rho(\vec{r}, t). \quad (11.13)$$

Ceci revient à remplacer la description statistique des N particules par une approche de champ moyen à une particule. Ceci sous-entend que le volume élémentaire d'espace $d\vec{r}$ est à la fois petit à l'échelle macroscopique mais aussi assez grand pour contenir un nombre suffisant de particules.

La valeur moyenne d'une quantité $\psi(\vec{v}, \vec{r}, t)$, s'exprime alors par :

$$\langle \psi(\vec{r}, t) \rangle = \frac{1}{\rho(\vec{r}, t)} \int \psi(\vec{v}, \vec{r}, t) f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v}. \quad (11.14)$$

Ainsi, quand ψ est respectivement égal à \vec{v} et $\epsilon = \frac{1}{2}m\delta v^2$, $\langle \psi \rangle$ est égal à la vitesse moyenne des particules \vec{u} et à $3kT/2 = e$.

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho(\vec{r}, t)} \int \vec{v} f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v}, \quad (11.15)$$

$$e(\vec{r}, t) = \frac{1}{\rho(\vec{r}, t)} \int \epsilon f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v}. \quad (11.16)$$

On peut aussi calculer les courants de particules et d'énergie :

$$\vec{J}_N(\vec{r}, t) = \int \vec{v} f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v} = \rho(\vec{r}, t) \vec{u}(\vec{r}, t), \quad (11.17)$$

$$\vec{J}_E(\vec{r}, t) = \int \vec{v} \epsilon f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v} = \rho(\vec{r}, t) e(\vec{r}, t). \quad (11.18)$$

11.2.2 Equation d'évolution

On cherche maintenant l'équation satisfaite par f . On considère les particules occupant la position \vec{r} à $d\vec{r}$ près, avec une vitesse \vec{v} à $d\vec{v}$ près. Le nombre de ces particules est $f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v} d\vec{r}$. Pendant le temps infinitésimal dt , les particules se déplacent de $d\vec{r} = \vec{v} dt$ et, soumise à la force extérieure \vec{F} voient leur vitesse varier de $d\vec{v} = \frac{\vec{F}}{m} dt$. Le *théorème de Liouville* montre que le jacobien de cette transformation est égal à l'unité, de sorte que le volume de l'espace des phases est conservé. C'est-à-dire que la fonction de distribution est conservée le long des trajectoires, ou encore que sa dérivée particulaire est nulle (équation de Liouville à une particule) :

$$\mathcal{D}f = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = 0, \quad (11.19)$$

où l'on a introduit l'opérateur différentiel \mathcal{D} que l'on retrouvera plus loin.

En présence de collisions, la vitesse \vec{v} peut varier et des particules peuvent apparaître ou disparaître dans l'élément de volume $d\vec{r} d\vec{v}$. On doit donc tenir compte d'un terme de collision $\mathcal{C}(f)$ non nul au membre de droite :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \mathcal{C}(f)}. \quad (11.20)$$

11.2.3 Intégrale de collision

Afin de simplifier le problème, on fait plusieurs hypothèses fondamentales. Les collisions sont supposées binaires (hypothèse vérifiée lorsque le milieu est suffisamment dilué), et nous nous restreignons aux collisions élastiques (conservant l'énergie).

Section efficace

Considérons deux particules 1 et 2 qui entrent en collision. Le milieu étant dilué, on ne distinguera pas les positions des centres des deux particules, considérés toutes les deux en \vec{r} . Ces particules possèdent les vitesses \vec{v}_1 et \vec{v}_2 avant le choc, et \vec{v}'_1 et \vec{v}'_2 après le choc. On notera $\vec{v}_{12} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ et $\vec{v}'_{12} = \vec{v}'_1 - \vec{v}'_2$ les vitesses relatives. Il y a conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie lors du choc. On a ainsi $|\vec{v}'_{12}| = |\vec{v}_{12}| = v_{rel}$, de sorte que dans le référentiel du centre de masse, la collision est décrite par les angles de diffusion (θ, ϕ) associés à l'angle solide Ω dans la direction de \vec{v}'_{12} , qui dépend du *paramètre d'impact*. On définit alors la *section efficace différentielle de collision* $\sigma(\Omega)$ comme le nombre de particules diffusées par unité de temps et par élément d'angle solide $d\Omega$ autour de \vec{v}'_{12} pour un flux incident uniforme unité de particules de vitesse \vec{v}_{12} . La section efficace totale vaut :

$$\sigma_T = \int \sigma(\Omega) d\Omega. \quad (11.21)$$

Dans le cas de sphères dures de diamètre d , $\sigma(\Omega) = \frac{d^2}{4}$, et $\sigma_T = 4\pi\sigma(\Omega) = \pi d^2$.

Considérons alors la fonction de distribution à deux particules $f^2(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{r}, t)$. L'intégrale de collision s'écrit :

$$\mathcal{C}(f) = \int d\vec{v}_2 d\Omega \sigma(\Omega) v_{rel} \left[f^2(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2, \vec{r}, t) - f^2(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{r}, t) \right]. \quad (11.22)$$

On suppose alors qu'il n'y a pas de corrélation entre les vitesses des particules incidentes (hypothèse fondamentale de *chaos moléculaire*, formulée par Boltzmann en 1872) :

$$\boxed{f^2(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{r}, t) = f^1(\vec{v}_1, \vec{r}, t) f^1(\vec{v}_2, \vec{r}, t)}. \quad (11.23)$$

On obtient l'équation d'évolution suivante pour f , appelée équation de Boltzmann :

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int d\vec{v}_2 d\Omega \sigma(\Omega) v_{rel} \left[f(\vec{v}'_1, \vec{r}, t) f(\vec{v}'_2, \vec{r}, t) - f(\vec{v}_1, \vec{r}, t) f(\vec{v}_2, \vec{r}, t) \right]}. \quad (11.24)$$

La perte d'invariance par renversement du temps, introduite par l'hypothèse de chaos moléculaire, se retrouve dans cette équation, qui est ainsi apte à décrire des processus irréversibles.

11.2.4 Equations de conservation

En multipliant l'équation de Boltzmann par une grandeur ψ quelconque, puis en intégrant sur les vitesses, on obtient, au prix de diverses intégrations par partie, l'équation d'Enskog :

$$\frac{\partial(\rho \langle \psi \rangle)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \langle \vec{v} \psi \rangle) - \rho \langle \mathcal{D} \psi \rangle = \mathcal{C}(\psi) \quad (11.25)$$

Le terme de droite correspond à la variation de $\langle \psi \rangle$ sous l'effet des collisions dans le volume élémentaire \vec{dr} . Cette variation vaut $\Delta\psi = \psi'_1 + \psi'_2 - \psi_1 - \psi_2$ au cours d'une collision. Ainsi :

$$\mathcal{D}(\psi) = \frac{1}{4} \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2 \sigma(\Omega) v_{rel} \left[f(\vec{v}'_1, \vec{r}, t) f(\vec{v}'_2, \vec{r}, t) - f(\vec{v}_1, \vec{r}, t) f(\vec{v}_2, \vec{r}, t) \right] \Delta\psi. \quad (11.26)$$

Quand ψ est une quantité qui se conserve au cours des collisions, $\Delta\psi = 0$ et $\mathcal{D}(\psi) = 0$. On obtient alors les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie en remplaçant ψ dans l'équation (11.25) respectivement par m , $m\vec{v}$ et $\frac{1}{2}m\delta v^2$.

Conservation de la masse

Pour $\psi = m$, on retrouve l'équation de conservation de la masse (10.4).

Conservation de la quantité de mouvement

Pour $\psi = m\vec{v}$, on retrouve l'équation de conservation de la quantité de mouvement (10.5) (équation d'Euler) si l'on définit $\vec{f} = \vec{F}/m$ et le tenseur des pressions :

$$\vec{\Sigma} = \rho m \langle \delta\vec{v} \otimes \delta\vec{v} \rangle. \quad (11.27)$$

Conservation de l'énergie

Pour $\psi = \frac{1}{2}m\delta v^2$, on obtient l'équation de conservation de l'énergie $e = \rho 3kT/2$:

$$\frac{de}{dt} = - \vec{\Sigma} : \vec{\nabla} \vec{u} - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q. \quad (11.28)$$

Au membre de droite, le premier terme décrit la génération d'énergie interne par cisaillement du milieu (travail des contraintes). Le deuxième terme est le flux de chaleur des régions les plus agitées (ou "chaudes") vers les régions les moins agitées (ou "froides") :

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{2} \rho m \langle \delta v^2 \delta\vec{v} \rangle. \quad (11.29)$$

11.2.5 Approximations

L'équation de Boltzmann est une équation intégro-différentielle non linéaire, dont les solutions sont très complexes, (on utilise essentiellement des méthodes numériques). On est aussi conduit à des approximations consistant à linéariser l'équation, fondées sur une hypothèse d'équilibre local.

La méthode de Chapman et Enskog consiste à supposer que f est voisin de sa valeur d'équilibre f_0 , où les grandeurs ρ , \vec{u} et T dépendent de la position et du temps :

$$f_0(\vec{v}, \vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) \left(\frac{m}{2\pi kT(\vec{r}, t)} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m(\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t))^2}{2kT(\vec{r}, t)} \right). \quad (11.30)$$

A l'ordre zéro, on trouve alors les équations de conservation précédentes avec $\vec{\Sigma} = \rho kT \vec{I}$ et $\vec{J}_Q = \vec{0}$. C'est l'hydrodynamique d'un fluide non visqueux, sans transport de chaleur et non dissipatif.

Une autre méthode (*approximation du temps de relaxation*) consiste à écrire que f relaxe vers f_0 sur un temps de relaxation τ . On écrit alors l'intégrale de collision comme :

$$\mathcal{C}(f) = \frac{f_0(\vec{v}, \vec{r}, t) - f(\vec{v}, \vec{r}, t)}{\tau}. \quad (11.31)$$

On en déduit, cette fois-ci à l'ordre 1 :

$$f \simeq f_0 - \tau \mathcal{D}f_0. \quad (11.32)$$

Au prix de quelques calculs, on trouve l'hydrodynamique d'un fluide visqueux (10.11) avec transfert de chaleur, et l'expression suivante de la viscosité et de la conductivité thermique :

$$\eta = \tau \rho kT = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma}, \quad (11.33)$$

$$\kappa = \frac{5\tau \rho k^2 T}{2m} = \frac{5}{2\sqrt{3}} \frac{\sqrt{k^3 T/m}}{\sigma}. \quad (11.34)$$

A titre d'exemple, faisons le calcul de la conductivité électrique σ . Le gaz de particules de charge q est plongé dans un champ électrique uniforme E selon x . La densité de courant électrique (selon x) vaut :

$$J_{elec} = q \int f v_x d\vec{v}. \quad (11.35)$$

On fait l'hypothèse que f_0 est uniforme (donc ρ , T et \vec{u}) et que $\vec{u} = 0$. On a :

$$f \simeq f_0 - \frac{q\tau E}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}. \quad (11.36)$$

La contribution du premier terme au courant est nul par symétrie. Par ailleurs :

$$\frac{\partial f_0}{\partial v_x} = -\frac{mv_x}{kT} f_0. \quad (11.37)$$

Donc :

$$J_{elec} = \frac{q^2 \tau E}{kT} \int f_0 v_x^2 d\vec{v} = \frac{q^2 \tau E}{kT} \rho \langle v_x^2 \rangle = \frac{q^2 \tau E}{kT} \frac{\rho kT}{m}. \quad (11.38)$$

D'où alors :

$$\sigma = \frac{\rho q^2 \tau}{m}. \quad (11.39)$$

C'est la formule de Drude (voir exercice 11-1).

11.2.6 Collision sur des centres diffuseurs

Dans diverses situations, les processus qui dominent l'intégrale de collision sont, non pas les collisions entre les particules elle-mêmes, mais les collisions des particules sur des centres diffuseurs très lourds par rapports aux particules et disposés aléatoirement. C'est ainsi le cas des électrons dans un solide qui interagissent avec les défauts ou les vibrations du cristal, des photons au sein d'une étoile (voir exercice 11-2), des neutrons au sein d'un réacteur nucléaire (voir exercice 11-3). On parle alors d'équation de Boltzmann-Lorentz (1905). La collision d'une particule incidente sur le centre diffuseur avec une vitesse \vec{v} se traduit par un changement de la direction de la vitesse qui devient \vec{v}' . Ceci peut être décrit par la section efficace différentielle $\sigma(\Omega)$ du centre diffuseur. L'intégrale de collision a une forme similaire à celle déjà discutée, mais elle ne fait intervenir la fonction de distribution que la particule incidente, et ρ_d la densité numérique de centres diffuseurs :

$$\mathcal{C}f = \rho_d \int d\Omega \sigma(\Omega) v \left[f(\vec{v}', \vec{r}, t) - f(\vec{v}, \vec{r}, t) \right]. \quad (11.40)$$

On en déduit la probabilité totale de transition par unité de temps :

$$\frac{1}{\tau} = \rho_d \sigma_T \langle v \rangle. \quad (11.41)$$

11.3 Résumé des idées essentielles

Les coefficients de transport peuvent être estimés par des modèles élémentaires consistant à analyser les transferts de masse, quantité de mouvement et énergie à travers un plan fictif perpendiculaire au gradient de la grandeur considérée (concentration, vitesse ou température).

La prise en compte la distribution statistique des particules permet de retrouver à la fois les lois de conservation et les lois de comportement, et de déterminer exactement les préfacteurs. On introduit la fonction de distribution à une particule, notée $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$, à partir de laquelle on peut calculer la valeur moyenne d'une quantité $\psi(\vec{v}, \vec{r}, t)$ quelconque :

$$\langle \psi(\vec{r}, t) \rangle = \frac{1}{\rho(\vec{r}, t)} \int \psi(\vec{v}, \vec{r}, t) f(\vec{v}, \vec{r}, t) d\vec{v}. \quad (11.42)$$

En l'absence de collision, la fonction de distribution est conservée le long des trajectoires :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = 0, \quad (11.43)$$

mais les collisions sont une cause supplémentaire de modification de la vitesse \vec{v} , pouvant faire apparaître ou disparaître des particules dans l'élément de volume $d\vec{r}d\vec{v}$. Les collisions sont supposées binaires et élastiques. La probabilité de collision est décrite par une section efficace différentielle de collision $\sigma(\Omega)$. L'hypothèse fondamentale de *chaos moléculaire* conduit à l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int d\vec{v}_2 d\Omega \sigma(\Omega) v_{rel} \left[f(\vec{v}_1', \vec{r}, t) f(\vec{v}_2', \vec{r}, t) - f(\vec{v}_1, \vec{r}, t) f(\vec{v}_2, \vec{r}, t) \right]. \quad (11.44)$$

On retrouve alors les équations de conservation, avec dans la limite diluée (régime cinétique) une expression du tenseur des contraintes :

$$\vec{\Sigma} = \rho m \langle \delta \vec{v} \otimes \delta \vec{v} \rangle, \quad (11.45)$$

et du flux de chaleur :

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{2} \rho m \langle \delta v^2 \delta \vec{v} \rangle. \quad (11.46)$$

L'approximation du temps de relaxation consiste à écrire que f relaxe vers f_0 sur un temps de relaxation τ . L'intégrale de collision s'écrit alors :

$$\mathcal{C}(f) = \frac{f_0(\vec{v}, \vec{r}, t) - f(\vec{v}, \vec{r}, t)}{\tau}. \quad (11.47)$$

On trouve alors l'hydrodynamique d'un fluide visqueux avec transfert de chaleur, et les expressions de la viscosité et de la conductivité thermique.

Lorsque les processus qui dominent l'intégrale de collision sont, non pas les collisions entre les particules elle-mêmes, mais les collisions des particules sur des centres diffuseurs fixes, on obtient l'équation de Boltzmann-Lorentz :

$$\mathcal{C}f = \rho_d \int d\Omega \sigma(\Omega) v \left[f(\vec{v}', \vec{r}, t) - f(\vec{v}, \vec{r}, t) \right]. \quad (11.48)$$

où ρ_d désigne la densité numérique de centre diffuseur.

11.4 Complément : Théorie cinétique des gaz denses

L'équation de Boltzmann pour les gaz dilués a été généralisée aux gaz denses par Chapman et Cowling dans les années 1920, et aux liquides de *sphères dures* dans les années 1950. De façon générale, les dépendances en compacité s'écrivent comme la somme de deux contributions, cinétique (régime dilué) et collisionnelle (régime dense). Dans un gaz dense, la distance moyenne s entre particules devient comparable, voire inférieure à leur diamètre d . On appelle compacité ν le volume de matière divisé par le volume total ($= \rho_m/\rho_p$). Elle devient voisine de la compacité maximale d'empilement ν_m . On s'attend alors naturellement à des effets spécifiques, liés aux fortes corrélations spatiales. Si $s \leq d$, les particules sont confinées par leurs voisines au centre d'une *cage*. La relation entre s et ν se trouve en écrivant qu'une particule occupe un volume proportionnel à $(s+d)^3$ et que pour $s=0$, on a $\nu = \nu_m$. On trouve alors :

$$\frac{\nu}{\nu_m} = \frac{1}{(1+s/d)^3} \Rightarrow s \simeq \frac{d}{3\nu_m}(\nu_m - \nu). \quad (11.49)$$

Modèle élémentaire

Les composantes du tenseur des contraintes sont égales à l'échange de quantité de mouvement par unité de surface et par unité de temps. La quantité de mouvement a pour ordre de grandeur mv_{th} pour P et $m\dot{\gamma}d$ pour S , l'unité de temps $\tau_c \simeq s/v_{th}$ et l'unité d'aire d^2 .

$$P \simeq \frac{mv_{th}}{\tau_c d^2} \simeq \frac{mv_{th}^2}{sd^2} \Rightarrow P \simeq A_P F(\nu) \rho kT. \quad (11.50)$$

$$S \simeq \frac{m\dot{\gamma}dv_{th}}{sd^2} \Rightarrow \eta = A_S F(\nu) \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma} \quad (11.51)$$

$$\kappa = A_Q F(\nu) \frac{\sqrt{k^3 T/m}}{\sigma}, \quad (11.52)$$

où $A_{P,S,Q}$ sont des constantes sans dimension et $F(\nu) = \frac{1}{\nu_m - \nu}$. La fonction $F(\nu)$ diverge au voisinage de la compacité maximale, ce qui correspond à une situation de blocage de l'écoulement, observée dans les fluides particuliers macroscopiques (matériaux granulaires, mousses, émulsions), où toutefois la description des interactions entre les particules ne se résume pas à des collisions binaires non corrélées et non dissipatives !

Corrélations spatiales

On fait toujours l'hypothèse de collisions binaires entre les particules. $\mathcal{C}\psi$ s'exprime à l'aide de la fonction de distribution à deux particules f^2 dont l'intégrale

$$\int f^2(\vec{v}_1, \vec{r}_1, \vec{v}_2, \vec{r}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = \rho^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (11.53)$$

représente le nombre de couples de particules $\rho^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ situées dans les éléments de volumes $d\vec{r}_1$ et $d\vec{r}_2$ respectivement centrés en \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . On distingue cette fois-ci le centre de la particule 1 en \vec{r} et le centre de la particule 2 en $\vec{r} + d\vec{k}$, \vec{k} étant le vecteur unitaire reliant le centre de la particule 1 au centre de la particule 2. Dans une assemblée de sphères dures, les positions de deux particules juste avant une collision ne sont pas quelconques du fait de la contrainte de non-interpénétrabilité. Afin de tenir compte de ces corrélations à faible distance, on introduit la *fonction de corrélation de paire* $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, utilisée pour caractériser la structure des liquides, et définie comme

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\rho^2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}. \quad (11.54)$$

Lorsque les particules sont éloignées, leurs positions ne sont pas corrélées donc

$$\lim_{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\| \rightarrow \infty} g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1. \quad (11.55)$$

Dans l'hypothèse de *chaos moléculaire*, la fonction de distribution à deux particules s'écrit en fonction de la fonction de corrélation de paire et de la fonction de distribution à une particule (*approximation d'Enskog*) :

$$f^2(\vec{v}_1, \vec{r}_1, \vec{v}_2, \vec{r}_2) = g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f^1(\vec{v}_1, \vec{r}_1) f^1(\vec{v}_2, \vec{r}_2). \quad (11.56)$$

Dans l'hypothèse d'un milieu homogène, isotrope et à l'équilibre, la fonction de corrélation de paire ne dépend plus que de la distance $r = \|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|$ entre deux particules. Dans ce cas, $g = g_0(r)$ est appelée la *fonction de distribution radiale*. Pour un fluide de sphères dures, son expression en fonction de la compacité ν vaut pour une distance $r = d$ (particules en contact) :

$$\begin{cases} g_0^{2D}(\nu) = \frac{(16-7\nu)}{16(1-\nu)^2}, \\ g_0^{3D}(\nu) = \frac{(2-\nu)}{2(1-\nu)^3}. \end{cases} \quad (11.57)$$

En particulier $g_0(\nu) \rightarrow 1$ quand $\nu \rightarrow 0$.

Lois de comportement

Le tenseur des contraintes $\vec{\Sigma}$ et le flux de chaleur \vec{J}_Q peuvent être décomposés en deux contributions, cinétique et collisionnelle :

$$\vec{\Sigma} = \vec{\Sigma}_{cin} + \vec{\Sigma}_{col}, \quad (11.58)$$

$$\vec{J}_Q = \vec{J}_{Qcin} + \vec{J}_{Qcol}. \quad (11.59)$$

Les contributions cinétiques ont déjà été obtenues dans le cadre de l'équation de Boltzmann des gaz dilués :

$$\vec{\Sigma}_{cin} = \rho m \langle \vec{\delta v} \otimes \vec{\delta v} \rangle, \quad (11.60)$$

$$\vec{J}_{Qcin} = \frac{1}{2} \rho m \langle \delta v^2 \vec{\delta v} \rangle. \quad (11.61)$$

Les contributions collisionnelles s'obtiennent en utilisant l'approximation d'Enskog pour la fonction f^2 , puis une approximation de f^1 par rapport à sa valeur d'équilibre f_0 . Ainsi :

$$P = f_P(\nu) \frac{kT}{d^3}, \quad (11.62)$$

$$\eta = f_\eta(\nu) \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma}, \quad (11.63)$$

$$\kappa = f_\kappa(\nu) \frac{\sqrt{k^3 T/m}}{\sigma}, \quad (11.64)$$

avec dans la limite diluée (cinétique) où $\nu \rightarrow 0$:

$$f_P(\nu) \rightarrow \nu, \quad (11.65)$$

$$f_{\eta,\kappa}(\nu) \rightarrow \text{ctes}, \quad (11.66)$$

et dans la limite dense (collisionnelle) où $\nu \rightarrow \nu_m$:

$$f_i(\nu) \rightarrow A_i g_0(\nu). \quad (11.67)$$

Les constantes intervenant dans ces expressions sont parfaitement déterminées par les calculs.

11.5 Exercices

Ex11-1 : Transport dans les métaux : Loi de Wiedemann-Franz

Les métaux sont de très bons conducteurs, à la fois du courant électrique et de la chaleur. La conductivité électrique σ décroît en $1/T$ avec la température, alors que la conductivité thermique κ varie très peu avec T . Par ailleurs, ces deux coefficients de transport varient beaucoup et de paire (d'un facteur 100) d'un métal à l'autre. En 1853, Wiedemann et Franz montrent que leur rapport vérifie une loi simple, indépendante du métal, qui porte leur nom :

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT,$$

où la constante de Lorentz L vaut environ $2,5 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega\text{K}^{-2}$. Nous proposons une démonstration de cette loi dans le cadre du modèle classique de Drude.

Peu après la découverte de l'électron (Thomson 1897), Drude propose une description phénoménologique de la conduction en 1900. s'agit d'un modèle d'électrons libres : chaque atome libère ses électrons de valence qui sont confinés dans le cristal par le potentiel attractif des ions. Les électrons sont supposés obéir à la statistique de Maxwell-Boltzmann. Drude leur applique les résultats de la théorie cinétique des gaz, dans sa version élémentaire.

1. Lorsque les électrons (de charge $-e$) sont accélérés par un champ électrique \vec{E} on suppose qu'ils sont soumis à un mécanisme de relaxation sous la forme de collisions sur les ions. Ces collisions sont supposées suivre une loi exponentielle, ramener la vitesse \vec{v} à zéro, ne favoriser aucune direction, ne dépendre ni de la position ni de la vitesse. La probabilité de collision est supposée indépendante du temps : pendant la durée dt , la probabilité qu'un électron subisse une collision est supposée égale à dt/τ , où τ est appelé *temps de relaxation*. On note $p(t)$ la probabilité qu'un électron n'ait pas subi de collision avant la date t et $P(t)$ la probabilité pour qu'un électron n'ayant pas subi de collision durant un temps t , en subisse une entre t et $t + dt$. Calculer $p(t)$ et $P(t)$. Montrer que τ est le temps moyen entre collisions.

2. Calculer alors la vitesse moyenne d'entraînement des électrons \vec{v}_{moy} , puis la conductivité électrique σ . Estimer τ si la conductivité est de l'ordre de 10^5SI à l'ambiante.

3. Le parallélisme entre conduction électrique et thermique suggère que l'agent porteur du courant électrique est aussi l'agent porteur de la chaleur. Utilisant l'expression de la conductivité thermique donnée par la théorie cinétique des gaz, montrer que :

$$L = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2.$$

Faire l'application numérique.

Ex11-2 : Marche aléatoire des photons au cœur du Soleil¹

La lumière émise par le Soleil est due à la chaleur produite au sein du cœur par des réactions de fusion thermonucléaire impliquant majoritairement des atomes d'hydrogène. L'énergie est ensuite transportée vers la surface, principalement par transfert radiatif de photons, émis, absorbés et diffusés par la matière.

Une théorie microscopique est requise pour quantifier précisément ce phénomène. La diffusion et la thermalisation de particules dans la matière est décrite par une équation de Boltzmann-Lorentz portant sur la densité particulaire dans l'espace des phases à un corps $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = \mathcal{I}(f) \quad (1)$$

Pour des photons (dont l'énergie vaut $h\nu = cp$), il est de coutume d'utiliser plutôt la quantité

$$\Lambda_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) \equiv \frac{h^4 \nu^3}{c^2} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

où $\mathbf{u} = \mathbf{p}/|p|$ est un vecteur unitaire codant la direction et le sens de la propagation. L'équation cinétique (1) peut donc se réécrire

$$\frac{\partial \Lambda_\nu}{\partial t} + c\mathbf{u} \cdot \nabla \Lambda_\nu = \mathcal{I}_c + \mathcal{I}_s - \mathcal{I}_a \quad (2)$$

Le terme \mathcal{I}_c est le terme de collision – déjà rencontré dans le cas des gaz – décrivant la diffusion élastique ou inélastique des photons sur la matière. \mathcal{I}_s est le terme source associé à l'émission atomique, tandis que \mathcal{I}_a est un terme d'absorption par les atomes. On ne considère aucune interaction entre photons.

1. Sachant que le Soleil est majoritairement constitué d'hydrogène et que la température de son cœur est de l'ordre de 2×10^6 K, dans quel état se trouve alors la matière ? à votre avis, de \mathcal{I}_c , \mathcal{I}_s et \mathcal{I}_a , quel est le terme dominant ?

2. La distribution $\Lambda_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ est proche de celle du corps noir L_ν^0 . Cette différence est néanmoins responsable de l'établissement d'une densité de courant d'énergie $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ pour les photons. Montrer que

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \int d^2\mathbf{u} d\nu \mathbf{u} \Lambda_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$$

(Rappel : $p = h\nu/c$ pour un photon.)

3. Au sein du Soleil, la matière est complètement ionisée et le principal processus radiatif est la diffusion *élastique*, dite de Thomson, des photons par les particules chargées (électrons et protons principalement). La section efficace différentielle de ce processus est isotrope et vaut :

1. Exercice conçu par P-E. Peyneau.

$$\frac{d\sigma_{\text{Th}}^{e,p}}{d\omega} = \frac{\sigma_{\text{Th}}^{e,p}}{4\pi} = \frac{2}{3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_{e,p} c^2} \right)^2$$

où les indices e et p désignent respectivement les quantités relatives aux électrons et aux protons. Pour quelle raison la diffusion induite par les protons est-elle négligeable devant celle des électrons ?

4. On pose $\sigma_{\text{Th}}^e = \sigma_{\text{Th}}$. Montrer que

$$\mathcal{I}_c = cn_e \int d^2\mathbf{u}' \frac{d\sigma_{\text{Th}}}{d\omega} [\Lambda_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{u}', t) - \Lambda_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)]$$

où n_e est la densité d'électrons.

5. Montrer qu'en remplaçant Λ_ν par L_ν^0 dans le terme de gauche de l'équation (2), puis en multipliant cette équation par \mathbf{u} et en intégrant sur la direction de \mathbf{u} , on obtient :

$$\int d^2\mathbf{u} \mathbf{u} (\mathbf{u} \cdot \nabla L_\nu^0) = -n_e \sigma_{\text{Th}} \int d^2\mathbf{u} \mathbf{u} \Lambda_\nu \quad (3)$$

(Indication : on rappelle que L_ν^0 ne dépend pas de \mathbf{u} et que $\int d^2\mathbf{u} = 4\pi$, $\int d^2\mathbf{u} \mathbf{u} = 0$.)

6. Montrer que l'intégration sur ν de l'équation (3) conduit à une expression du type

$$\mathbf{J} = -\frac{c}{3\rho\kappa} \nabla u_\gamma$$

où $u_\gamma = \int d^3\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) cp \simeq \frac{1}{c} \int d^2\mathbf{u} d\nu L_\nu^0(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{c} \int d\nu L_\nu^0(\mathbf{r})$ est la densité d'énergie des photons et ρ la densité massique de matière. (Indication : on donne $\int d^2\mathbf{u} u_i u_j = 4\pi\delta_{ij}/3$.)

Le coefficient κ est un coefficient de transport appelé *opacité* ; montrer qu'il vaut

$$\kappa = \frac{\sigma_{\text{Th}}}{m_p}$$

et faire l'application numérique.

7. L'équation locale exprimant la conservation de l'énergie s'écrit

$$\frac{\partial u_\gamma}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J} = q,$$

$q(\mathbf{r})$ étant la densité volumique de puissance produite par les réactions thermonucléaires. établir alors l'équation de diffusion régissant l'évolution de u_γ :

$$\frac{\partial u_\gamma}{\partial t} - \frac{c}{3\rho\kappa} \Delta u_\gamma = q$$

Si l'on suppose les photons tous concentrés au centre du Soleil à l'instant $t = 0$, comment évolue l'écart quadratique moyen $\langle r^2 \rangle$ de la distribution spatiale des photons en fonction

de t ? Sachant que $\rho_{\odot} = 1.4 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et $R_{\odot} = 7 \times 10^8 \text{ m}$, calculer le temps mis par $\langle r^2 \rangle$ pour atteindre R_{\odot}^2 . Comparer avec le temps que mettraient les photons si le Soleil était transparent. Calculer le libre parcours moyen et le nombre moyen de collisions que subit un photon durant son trajet entre le cœur et la surface de notre étoile.

Ex11-3 : Transport neutronique dans les réacteurs nucléaires ²

La conception d'un réacteur nucléaire demande une maîtrise aussi précise que possible de la distribution spatiale et énergétique des neutrons produits par la fission du combustible (de l'uranium 235 typiquement). Un même noyau fissile peut, par fission, engendrer de nombreux produits finaux. La fission induite d'un noyau d'uranium 235 par un neutron conduit à la formation d'un nombre moyen $\bar{\nu} = 2,47$ de neutrons. étant donné que $\bar{\nu} > 1$, on pourrait s'attendre à ce que la fission d'un seul noyau conduise à une réaction en chaîne et donc à la combustion nucléaire totale de toute la matière fissile. Ce n'est pas le cas, car tous les neutrons de fission ne sont pas en mesure de provoquer une nouvelle réaction nucléaire : certains subiront notamment des captures radiatives (l'absorption d'un neutron donne lieu à l'émission d'un photon) et ne fissionneront donc aucun noyau.

Dans cet exercice, nous nous plaçons dans les conditions suivantes : le milieu est considéré comme statique, les collisions des neutrons entre eux sont supposées négligeables et on ne tient pas compte de la désintégration des neutrons (un neutron seul est en effet instable). On désigne par $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ la densité réduite à un corps décrivant la distribution des neutrons. Elle satisfait à une équation de Boltzmann-Lorentz :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = \mathcal{C}(f)$$

où $\mathcal{C}(f)$ est un terme de "collision" généralisé.

1. Montrer que le terme de collision s'écrit

$$\mathcal{C}(f) = K - v\sigma_a\rho_a f + Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

avec

$$K = \rho_D \int d^3\mathbf{p}' \left[\frac{p'}{m} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) \sigma_D(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \frac{p}{m} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \sigma_D(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) \right]$$

et Q un terme de source. σ_a est la section efficace d'absorption, ρ_a la densité de centres absorbants, $\sigma_D(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p})$ la section efficace différentielle de collision et ρ_D la densité des diffuseurs.

En déduire l'équation d'évolution de la densité de neutrons $\rho(\mathbf{r}, t) \equiv \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3\mathbf{p}$.

2. On suppose que les neutrons sont monoénergétiques, de sorte que $\mathbf{p} = p_0 \mathbf{u} = mv_0 \mathbf{u}$ où \mathbf{u} est un vecteur unitaire suivant la direction de la quantité de mouvement. On pose alors

2. Exercice conçu par P-E. Peyneau.

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{mp_0} g(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) \delta(\epsilon - \epsilon_0)$$

avec $\epsilon = p^2/2m$.

Montrer que la densité de neutrons et la densité de courant valent :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= \int d^2\mathbf{u} g(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) \\ \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= \int d^2\mathbf{u} v_0 g(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) \mathbf{u} \end{aligned}$$

où $d^2\mathbf{u}$ est l'angle solide élémentaire.

En supposant que le terme de source est monoénergétique et isotrope, il vient :

$$Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{mp_0} \delta(\epsilon - \epsilon_0) \frac{1}{4\pi} Q(\mathbf{r}, t)$$

De plus, en admettant que les collisions sont élastiques (les noyaux sont lourds par rapport aux neutrons) :

$$\sigma_D(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) = \frac{1}{p^2} \delta(p - p') \sigma_D(\mathbf{u}' \rightarrow \mathbf{u})$$

écrire l'équation d'évolution de g résultant de ces approximations.

3. Un développement limité de g au premier ordre en \mathbf{u} s'écrit $g(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = h(\mathbf{r}, t) + \mathbf{u} \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$. Donner l'expression des fonctions h et \mathbf{H} en fonction de ρ et \mathbf{J} . En utilisant le développement précédent et l'équation d'évolution de g , ainsi qu'en supposant l'isotropie des diffusions associées aux collisions, montrer que \mathbf{J} vérifie

$$\frac{1}{v_0} \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + (\sigma_a \rho_a + \sigma_D \rho_D) \mathbf{J} = -\frac{v_0}{3} \nabla \rho$$

(Indication : $\int d^2\mathbf{u} = 4\pi$, $\int d^2\mathbf{u} \mathbf{u} = 0$ et $\int d^2\mathbf{u} u_i u_j = 4\pi \delta_{ij}/3$.)

Compte tenu des ordres de grandeur des différents termes de cette équation, on peut montrer que le terme en $\partial \mathbf{J} / \partial t$ est négligeable devant les deux autres. Montrer que l'équation précédente se réduit alors à une loi de Fick et donner le coefficient de diffusion D associé.

4. En utilisant le résultat de la question **1.**, établir l'équation d'évolution de la densité ρ .

5. On se place maintenant dans une géométrie unidimensionnelle, le réacteur s'étendant entre 0 et z_0 . Le terme de source est donné par :

$$Q(z, t) = \bar{\nu} v_0 \sigma_{\text{F}} \rho_{\text{F}}(z, t) ,$$

ρ_f étant la densité du combustible fissile et σ_f la section efficace de la réaction. Chercher une solution de la forme $e^{-\gamma t} \sin(qz)$ à l'équation d'évolution de $\rho(z, t)$, en précisant les valeurs de q et de γ possibles. Comment se comporte $\rho(z, t)$ pour t grand ?

6. Le fonctionnement d'un réacteur est dit *critique* lorsque la production d'énergie est stationnaire. Etablir la condition de fonctionnement critique en supposant que la densité de neutrons est nulle aux bords du réacteur. Montrer que pour des valeurs données des densités et des sections efficaces, un réacteur doit avoir une dimension z_c minimale. Discuter.

Chapitre 12

Surfaces

Introduction

Ce chapitre n'aborde pas un sujet de physique statistique. Il constitue en revanche une petite introduction à la physique des surfaces, domaine important, aussi bien dans la vie quotidienne que dans divers problèmes environnementaux et applications industrielles. Les exemples de phénomènes influencés par les surfaces sont extrêmement nombreux : adsorption, catalyse, fissuration, adhésion, frittage, corrosion, croissance... Cela concerne particulièrement les milieux divisés qui présentent une grande *surface spécifique* (rapport surface sur volume)¹ : les mousses, les émulsions (lait, vinaigrette, mayonnaise...), les poudres, les milieux poreux, les suspensions colloïdales (encre, peinture, ciment frais, boue...). Ces notions seront utiles pour le cours *Nanomatériaux* de deuxième année.

Nous commençons par introduire la notion d'énergie superficielle (Sec. 12.1). Nous décrivons ensuite les phénomènes de capillarité (Sec. 12.2), puis les problèmes de mouillage (Sec. 12.3). Deux sujets connexes (adhésion et nucléation) sont discutés en complément.

12.1 Energie superficielle

12.1.1 Définition

Les particules (atomes, molécules) constitutives de la matière interagissent entre elles par un potentiel interatomique décrit au chapitre 2. Ce potentiel admet un minimum de profondeur $V_0 < 0$, à une distance d'équilibre r_0 . Lorsque les particules se trouvent au cœur de la matière, il en résulte une énergie de cohésion E_{coh} , d'ordre $-zV_0$ si z désigne le nombre moyen de voisins. En revanche, pour une particule située à la surface, le nombre moyen de voisin est divisé par 2, et il en est de même pour l'énergie de cohésion. Les particules "préferent" ainsi être dans le volume plutôt qu'à la surface. On définit alors l'énergie superficielle γ comme l'énergie de cohésion superficielle par unité de surface. L'ordre de grandeur de la surface occupée par une particule à la surface est r_0^2 , de sorte que :

1. Pour une particule sphérique de rayon R , elle vaut $3/R$.

$$\boxed{\gamma \approx \frac{E_{coh}}{2r_0^2}}. \quad (12.1)$$

Remarquons que $\gamma \geq 0$, sinon la matière condensée serait instable.

L'énergie superficielle dépend de la nature de l'interface mise en jeu. Il sera donc nécessaire de distinguer les interfaces liquide/solide (LS), liquide/gaz (LG) et solide/gaz (SG).

On peut estimer γ sachant que $r_0 \approx$ quelques \AA et $E_{coh} \approx 0,01$ eV (liaisons faibles) à 1 eV (liaisons fortes). Pour $r_0 = 3\text{\AA}$, on trouve $\gamma \approx$ quelques $0,01\text{J/m}^2$ à 1J/m^2 .

Voici quelques valeurs de l'énergie superficielle (pour une interface avec de l'air) (en mJ/m^2) : 2,3 pour l'hydrogène, 13 pour l'argon, 16 pour de l'huile (pentane), 22 pour l'éthanol, 73 pour l'eau, 485 pour le mercure, quelques milliers pour les métaux. Une autre valeur utile est celle de l'interface eau-huile : 50 (cette valeur peut permettre d'estimer l'énergie nécessaire pour fabriquer une émulsion). Notons que l'énergie superficielle décroît avec la température (pour l'eau, de 75 à 0°C à 59 à 100°C).

12.1.2 Exemple

A titre d'exemple, nous considérons le problème de la *flaque d'eau* : on renverse un liquide sur une surface plane. Il se forme une flaque, considérée comme circulaire (rayon R , surface $A = \pi R^2$). Il s'agit d'en estimer l'épaisseur h .

Deux types d'énergies interviennent dans ce problème : une énergie en volume E_v , gravitationnelle :

$$E_v = A \int_0^h \rho g z dz = A \rho g \frac{h^2}{2}, \quad (12.2)$$

(où ρ désigne la masse volumique du liquide, et g la gravité), et une énergie de surface E_s , proportionnelle à la surface A et à l'énergie superficielle γ . Il faut distinguer trois types d'interfaces : liquide/solide (γ_{LS}), liquide/gaz (γ_{LG}) et solide/gaz (γ_{SG}), puisqu'une interface SG a été remplacée par deux interfaces SL et LG :

$$E_s = A(\gamma_{LS} + \gamma_{LG} - \gamma_{SG}) + O(2\pi R h \gamma_{LG}), \quad (12.3)$$

où le dernier terme correspond au bord, que l'on négligera (car $h \ll R$). L'énergie totale :

$$E_{Tot} \approx A \left(\rho g \frac{h^2}{2} + \gamma_{LS} + \gamma_{LG} - \gamma_{SG} \right). \quad (12.4)$$

On définit $S = -\gamma_{LS} - \gamma_{LG} + \gamma_{SG}$.

Comme on doit raisonner à volume $V = Ah$ fixé,

$$E_{Tot}(h) \approx V \left(\rho g \frac{h}{2} - \frac{S}{h} \right) \quad (12.5)$$

La minimisation de l'énergie donne alors l'épaisseur de la flaque :

$$h \simeq \sqrt{\frac{-2S}{\rho g}}, \quad (12.6)$$

en supposant $S \leq 0$ (on verra plus loin que c'est la condition pour qu'une goutte se forme).

En considérant de l'eau ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$), on trouve ainsi : h de l'ordre du mm pour $|S| \simeq 0,01 \text{ J/m}^2$ et du cm pour $|S| \simeq 1 \text{ J/m}^2$. L'expérience courante nous incite donc à penser que $|S| \simeq 0,01 \text{ J/m}^2$ (liaisons faibles). De fait, dans les liquides, les liaisons sont en général des liaisons de van der Waals ou des liaisons hydrogène.

12.2 Capillarité

Cette section concerne les situations où les interfaces sont déformables (ménisques, bulles, gouttes). On va alors chercher à calculer leur forme d'équilibre.

12.2.1 Tension superficielle

L'énergie superficielle apparaît aussi comme le travail nécessaire pour créer une unité d'aire. Considérons un film de savon de largeur l et de surface A , que l'on allonge de dx (voir Fig. 12.1). Dans ce cas, on a deux interfaces (de chaque côté du film de savon). On définit alors la *tension superficielle* comme la force F à exercer par unité de longueur. $dW = Fdx = 2\gamma dA$ et $dA = ldx$, d'où $\gamma = F/(2l)$. Ainsi dans les liquides, l'énergie superficielle est égale à la tension de surface². Ces deux grandeurs s'expriment respectivement en J/m^2 ou en N/m .

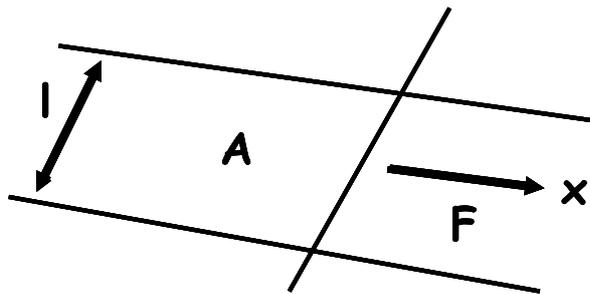


FIGURE 12.1 – Tension superficielle.

2. C'est faux dans les solides, car les atomes ne sont pas mobiles.

12.2.2 Loi de Young-Laplace

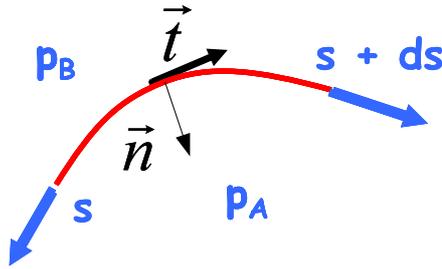


FIGURE 12.2 – Interface 2D entre deux phases.

Considérons une interface entre deux phases, tout d'abord en 2D (voir Fig. 12.2). L'interface est une courbe repérée par une abscisse curviligne s et un repère (\vec{n}, \vec{t}) . Considérons un élément d'interface situé entre s et $s + ds$. On a $\frac{d\vec{t}}{ds} = \frac{\vec{n}}{R}$, où R est le rayon de courbure. On note p_A et p_B les pressions de part et d'autre de l'interface. Le bilan des forces s'écrit :

$$(p_B - p_A) \vec{n} ds = \gamma(\vec{t}(s) - \vec{t}(s + ds)) = -\gamma \frac{\vec{n}}{R} ds. \quad (12.7)$$

Ainsi, les pressions ne sont pas égales de chaque côté d'une interface courbée! En notant $\Delta p = (p_A - p_B)$, il vient la loi de Young-Laplace (1805) :

$$\boxed{\Delta p = \frac{\gamma}{R}}. \quad (12.8)$$

La pression la plus élevée est du côté de la courbure.

En 3D, on a deux courbures principales R_1 et R_2 ³. On peut montrer que la courbure moyenne $C = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ ne dépend pas du système de plans choisis. La loi de Young-Laplace s'écrit alors :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (12.9)$$

12.2.3 Exemples

Bulles

Nous considérons une bulle de gaz sphérique de rayon R ($R_1 = R_2 = R$) dans un liquide. La loi de Young-Laplace s'écrit alors :

3. En 3D, on peut définir le vecteur normal à une surface suffisamment régulière. Considérons un plan tournant autour de l'axe ainsi défini. L'intersection du plan avec la surface est une première courbe dont le rayon de courbure est noté R_1 , tandis que l'intersection d'un plan orthogonal au plan précédent avec la surface est une seconde courbe dont le rayon de courbure est noté R_2 .

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R}, \quad (12.10)$$

où Δp est l'écart entre les pressions p_b dans la bulle et p_l dans le liquide. La pression est ainsi d'autant plus grande dans la bulle que celle-ci est petite. Ce résultat peut aussi être démontré par la minimisation de l'énergie libre lors d'une variation infinitésimale du rayon R . Ceci donne lieu à des variations $dV_b = 4\pi R^2 dR$ et $dA = 8\pi R dR$ du volume et de l'aire de la bulle. La minimisation de l'énergie libre donne $-p_b dV_b - p_l dV_l + \gamma dA = 0$ (où V_l désigne le volume de liquide) et la conservation du volume $dV_b + dV_l = 0$. Ainsi, pour $R = 1\mu m$, on trouve $\Delta p \approx 1 atm$.

Si l'on considère une assemblée de bulles connectées par des canaux, la pression étant la plus grande dans les bulles les plus petites, celles-ci se vident dans les grosses et l'écart de pression tend à s'accroître. C'est ainsi que dans une mousse où une certaine diffusion de gaz est possible à travers les membranes, on observe un *mûrissement* de la mousse sous la forme d'une augmentation du rayon moyen des bulles.

Dans le cas d'une bulle de savon, on a deux interfaces gaz/liquide (à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle). La loi de Young-Laplace s'écrit alors :

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{R}, \quad (12.11)$$

où Δp est l'écart entre les pressions dans et hors la bulle. La bulle explose donc si on la perce.

Forme d'un film de savon

Cette fois-ci, la pression est égale de part et d'autre du film de savon, de sorte que la courbure est nulle. Les films de savon adoptent ainsi ce que l'on appelle des *surfaces minimales*.

Effet de la gravité

Nous considérons une bulle de gaz sphérique de rayon R plongée dans un liquide, l'ensemble étant soumis à la gravité. Pour déterminer la forme de la bulle, on doit comparer les forces de Laplace et d'Archimède, ce qui peut se faire au moyen d'un nombre sans dimension appelé *nombre de Bond* :

$$B = \frac{\Delta p^A}{\Delta p^L} = \frac{2\Delta\rho g R}{2\gamma/R} = \left(\frac{R}{\lambda_c}\right)^2, \quad (12.12)$$

où l'on a fait apparaître une longueur caractéristique, appelée *longueur capillaire* λ_c :

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}. \quad (12.13)$$

Ainsi, pour une interface eau/air, on trouve $\lambda_c \approx 2,7 mm$, ce qui est à comparer à l'épaisseur de la flaque.

C'est cette longueur qui définit la forme d'une goutte d'eau déposée sur un plan (voir Fig. 12.3). Si R désigne le rayon de la goutte sphérique, alors si $R \ll \lambda_c$, la goutte est sphérique, alors que si $R \gg \lambda_c$, la goutte a la forme d'un crêpe plane.

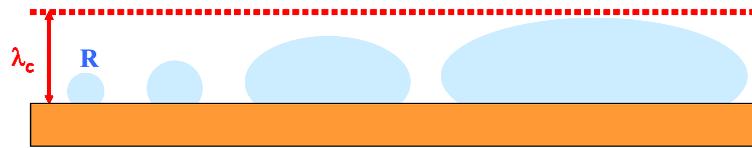


FIGURE 12.3 – *Forme d'une goutte soumise à la gravité.*

12.3 Mouillage

Nous considérons une goutte de liquide posée sur un solide, l'ensemble étant plongé dans un gaz. On trouve ainsi trois types d'interface : solide/liquide (SL), solide/gaz (SG) et liquide/gaz (LG), et une ligne de séparation des trois phases (voir Fig. 12.4), où l'interface LG est inclinée par rapport à la surface solide d'un angle θ appelé *angle de contact*. L'équilibre des forces au niveau de cette interface s'écrit (relation de Young-Dupré) :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta. \quad (12.14)$$

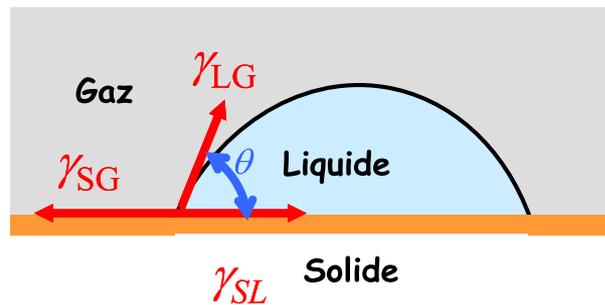


FIGURE 12.4 – *Angle de contact.*

Cet angle de contact vaut ainsi 0° pour le couple air/eau ou air/huile, 30° pour le couple eau/huile et 140° pour le couple air/mercure.

On définit alors le *pouvoir d'étalement* $S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$, tel que $\cos \theta = 1 + \frac{S}{\gamma_{LG}}$.

– Si $S \geq 0$: il y a mouillage total (la surface est hydrophile). $\theta = 0^\circ$ (l'étalement est limité par la *pression de disjonction*, c'est à dire qu'il faut prendre aussi en compte les effets d'interaction entre les deux surfaces - voir le complément sur l'adhésion).

– Si $S \leq 0$: il y a mouillage partiel (la surface est hydrophobe).

- Le liquide est mouillant si $\cos \theta \geq 0$ soit $0 \leq \theta \leq \pi/2$ (cas de l'eau). Ceci correspond à $\gamma_{SG} \geq \gamma_{SL}$.
- Le liquide est non mouillant si $\cos \theta \leq 0$ soit $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$ (cas du mercure). Ceci correspond à $\gamma_{SG} \leq \gamma_{SL}$.

Le mouillage est favorisé par un γ_{SG} élevé et des γ_{SL} et γ_{LG} faibles. C'est le cas des liaisons fortes (verre, métal). Au contraire les solides à liaisons faibles ne seront pas mouillés.

Le contrôle du mouillage des surfaces peut être réalisé au moyen d'un tapis moléculaire ou d'une rugosité artificielle (*effet Lotus*). On peut ainsi fabriquer des surfaces *super-hydrophobes*, qui trouvent des applications dans les pare-brise d'automobile, les carlingues d'avion, les matériaux de construction, ou encore les fibres textiles.

12.3.1 Ménisques

Dans un tube

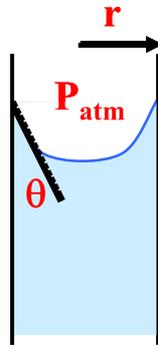


FIGURE 12.5 – *Ménisque dans un tube.*

On considère un tube cylindrique de rayon r . La pression extérieure est P_{atm} . Le tube contient un liquide d'énergie superficielle γ et l'angle de contact vaut θ . On s'interroge sur la forme du ménisque (voir Fig. 12.5). On doit comparer les deux échelles de longueur r et λ_c . Si $r \ll \lambda_c$, le ménisque est quasi-sphérique, et l'on peut calculer la pression dans le ménisque :

$$r = R \cos \theta \Rightarrow \Delta p = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}. \quad (12.15)$$

Si $r \gg \lambda_c$, on observera une petite courbure près des parois.

Près d'un plan

On considère une paroi plane verticale (axe z), et l'on note x l'axe perpendiculaire à cette paroi. On cherche la forme du ménisque $z(x)$ (voir Fig. 12.6). La loi de Laplace donne en chaque point du ménisque d'altitude z (où le rayon de courbure vaut R) :

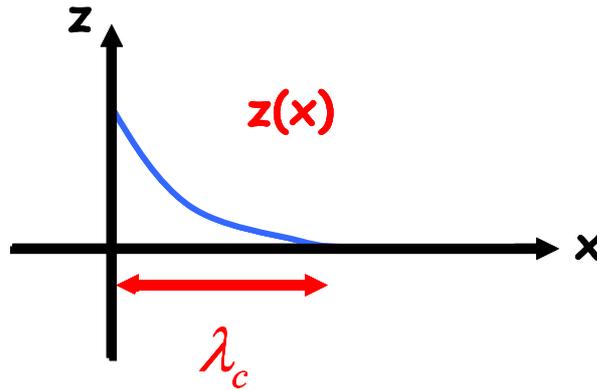


FIGURE 12.6 – Ménisque près d'un plan.

$$\frac{\gamma}{R} = \rho g z. \quad (12.16)$$

Le rayon de courbure s'écrit (où un prime désigne une dérivation par rapport à x) :

$$\frac{1}{R} = \frac{z''}{(1 + z'^2)^{3/2}}. \quad (12.17)$$

Si $z'^2 \ll 1$, l'équilibre s'écrit :

$$z'' \approx \rho g z, \quad (12.18)$$

dont la solution est :

$$z(x) = z_{\max} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_c}\right). \quad (12.19)$$

Un calcul complet donne :

$$z_{\max} = \lambda_c \sqrt{2(1 - \sin \theta)}. \quad (12.20)$$

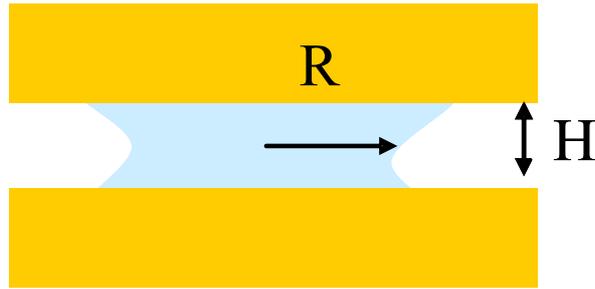
Ainsi pour de l'eau, avec un angle de contact $\theta = 0$, on trouve $z_{\max} = 3,8 \text{ mm}$.

Entre deux plans

On considère un ménisque entre deux plans distants de H . On note R le rayon du ménisque entre les deux plans (voir Fig. 12.7). On peut alors écrire :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R} - \frac{\cos \theta}{H/2} \right) \approx -\frac{2\gamma \cos \theta}{H} \text{ pour } H \ll R. \quad (12.21)$$

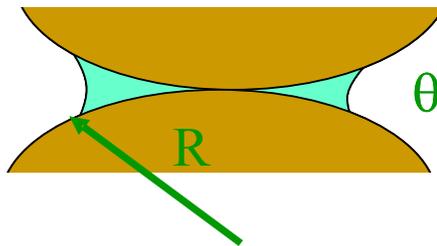
Ceci conduit à une force attractive si $\theta \leq \pi/2$:

FIGURE 12.7 – *Ménisque entre deux plans.*

$$F = \pi R^2 \frac{2\gamma \cos \theta}{H}. \quad (12.22)$$

Ainsi, pour $R = 1\text{cm}$, $H = 5\mu\text{m}$ et $\theta = 0$, on trouve $F = 10\text{N}$ (!).

Entre deux sphères

FIGURE 12.8 – *Ménisque entre deux sphères.*

La force capillaire entre deux sphères de rayon R au contact vaut (voir Fig. 12.8) :

$$F^{cap} = 2\pi R\gamma \cos \theta. \quad (12.23)$$

Elle dépend de l'angle de contact θ , mais non du volume du ménisque (ce qui pose question dans la limite d'un volume nul!).

Une application concrète est l'intensité de la cohésion dans un tas de grains humides. Modélisons les grains comme des sphères de rayon R et de masse $m = 4\pi\rho R^3/3$ (ρ est la masse volumique, d'ordre 2500 kg/m pour la silice). La force de cohésion entre grains est F^{cap} , à comparer au poids d'un grain mg . L'intensité de la cohésion peut être quantifiée par le nombre sans dimension η , rapport de ces deux forces, environ égal à $3\gamma/(2\rho g R^2) \approx 4/R^2$ si R est exprimé en mm (avec $\gamma_{eau} = 0,07 J/m^2$). Cette estimation indique que la cohésion devrait commencer à dominer pour $R \leq 2mm$, alors que l'on s'attendrait à une taille critique beaucoup plus petite. L'explication de ce désaccord tient à l'effet de la rugosité des grains (voir le complément sur l'adhésion).

12.4 Résumé des idées essentielles

L'énergie superficielle γ est le travail nécessaire pour créer une unité d'aire. Son ordre de grandeur est donné par $-zV_0/r_0^2$, où z , V_0 et r_0 désignent la coordonnée, l'énergie d'interaction et la distance entre particules. Dans les liquides, elle est égale à la tension de surface.

La loi de Young-Laplace exprime la relation entre la différence de pression de part et d'autre d'une interface de courbure C entre deux fluides :

$$\Delta p = \gamma C. \quad (12.24)$$

En présence de gravité, il apparaît une longueur caractéristique, appelée *longueur capillaire* :

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}. \quad (12.25)$$

Dans une situation triphasique solide/liquide/gaz, l'interface liquide/gaz est inclinée par rapport à la surface solide d'un angle θ appelé *angle de contact*. L'équilibre des forces au niveau de cette interface s'exprime par la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta. \quad (12.26)$$

12.5 Complément 1 : Adhésion

L'interaction $w(r)$ à courte portée entre molécules est attractive, en C/r^n . Elle est souvent de type van der Waals ($n = 6$ et $C \approx 10^{-79} Jm^6$). On supposera l'additivité des interactions entre molécules, et on négligera la répulsion à courte portée des nuages électroniques.

Calculons alors l'énergie potentielle d'interaction $W(D)$ d'une molécule à la distance D d'une surface macroscopique plane composée de molécules identiques (en densité numérique ρ). On note z la direction orthogonale au plan et r la distance radiale à l'axe z passant par la molécule :

$$W(D) = -2\pi C\rho \int_D^\infty dz \int_0^\infty \frac{r dr}{(z^2 + r^2)^{n/2}}, \quad (12.27)$$

$$\Rightarrow W(D) = -\frac{2\pi C\rho}{(n-2)(n-3)} \frac{1}{D^{n-3}}. \quad (12.28)$$

On peut ensuite calculer l'interaction entre un plan d'épaisseur dz constitué de ces mêmes molécules et la surface, et l'on trouve (par unité de surface) :

$$W(D) = -\frac{2\pi C\rho^2}{(n-2)(n-3)} \frac{dz}{D^{n-3}}. \quad (12.29)$$

Intégrant enfin sur z , on peut calculer le potentiel d'interaction $W(D)$ entre deux surfaces planes identiques à la distance D :

$$W(D) = -\frac{2\pi C\rho^2}{(n-2)(n-3)(n-4)} \frac{1}{D^{n-4}}. \quad (12.30)$$

La dépendance est en $n-4$, ce qui signifie que la portée de l'interaction effective est augmentée.

En particulier, pour l'interaction de van der Waals ($n = 6$), on trouve :

$$W(D) = -\frac{A}{12\pi D^2}, \quad (12.31)$$

en notant $A = C\pi^2\rho^2 \approx 10^{-19} J$ (pour une distance entre molécule de $1,6\text{\AA}$), appelée constante de Hamaker. La force correspondante est $F(D) = \frac{A}{6\pi D^3}$. Ainsi, si l'on crée une surface à l'intérieur d'un solide, on obtient une estimation de l'énergie superficielle en choisissant $D = 3\text{\AA}$: $\gamma \approx 15 mJ/m^2$.

On peut de la même façon calculer l'interaction entre une sphère de rayon R et un plan à la distance D : $W(D) = -\frac{AR}{6D}$ et $F(D) = \frac{AR}{6D^2}$, et enfin l'interaction entre deux sphères de rayon R à la distance D : $W(D) = -\frac{AR}{12D}$ et $F(D) = \frac{AR}{12D^2}$.

Une application concrète est l'intensité de la cohésion dans un tas de grains. On sait qu'elle est négligeable dans un sable sec, mais forte dans une poudre fine, comme de la farine où

les grains tendent à se rassembler en agrégats. Modélisons les grains comme des sphères de rayon R et de masse $m = 4\pi\rho R^3/3$ (ρ est la masse volumique, d'ordre 2500 kg/m pour la silice). La force de cohésion entre grains est $F(D) = \frac{AR}{12D^2}$, à comparer au poids d'un grain mg . L'intensité de la cohésion peut être quantifiée par le nombre sans dimension η , rapport de ces deux forces, environ égal à $A/(16\pi\rho g D^2 R^2) \approx 1/R^2$ si R est exprimé en mm, en choisissant $D = 3\text{Å}$. Cette estimation indique que la cohésion devrait commencer à dominer pour $R \leq 1\text{mm}$, alors que l'on s'attendrait à une taille critique beaucoup plus petite. L'explication de ce désaccord tient à l'effet de la rugosité des grains : les surfaces ne sont pas lisses mais recouvertes de micro-aspérités, dont la taille caractéristique est $R_a \approx 1\mu\text{m}$. Les forces de van der Waals agissent plutôt entre ces micro-aspérités, ce qui réduit la force de cohésion d'un facteur R_a/R . On prédit alors que l'effet de la cohésion devient significatif pour des grains rugueux de rayon inférieur à 100 microns, ce qui est plus conforme à l'observation courante.

12.6 Complément 2 : Nucléation

Ce complément s'inspire directement d'un passage du cours *Physique des états de la matière* d'O. Coussy et F. Chevoir, Ecole des Ponts - ParisTech (2007), auquel on renvoie pour plus de précision.

Considérons une situation d'équilibre entre deux phases 1 et 2 (liquide/solide ou gaz-liquide). On suppose que les conditions d'équilibre permettant la coexistence des deux phases sont remplies.

Soit $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1$ la différence de potentiel chimique entre les deux phases (appelée *sur-saturation*). Lorsque $\Delta\mu > 0$, la phase 1 de plus faible énergie est stable. En revanche, lorsque $\Delta\mu < 0$, la phase 1 de plus haute énergie devient instable. Une transition de phase peut alors se déclencher par la formation de *noyaux* de la phase 2 au sein de la phase 1 initialement homogène. Si l'on assimile ces noyaux à des sphères de rayon r , l'équilibre mécanique de la surface des sphères est gouverné par la loi de Laplace :

$$p_2 - p_1 = \frac{2\gamma_{21}}{r} \quad (12.32)$$

où γ_{21} représente l'énergie de surface de l'interface, p_1 et p_2 les pressions dans les phases 1 et 2. Les conditions d'équilibre thermodynamique se mettent sous la forme :

$$\Delta\mu = -v_2 (p_2 - p_1), \quad (12.33)$$

où v_2 est le volume d'une particule de la phase 2. En écrivant que les deux relations d'équilibre, mécanique (12.32) et thermodynamique (12.33), sont simultanément satisfaites, le rayon critique r_{cr} de nucléation est déterminé par la relation de Gibbs-Thomson :

$$r_{\text{cr}} = -\frac{2\gamma_{21}v_2}{\Delta\mu}. \quad (12.34)$$

Estimons maintenant le coût en énergie de la formation d'un noyau de rayon r . Il est donné par la différence d'enthalpie libre $\Delta G(r)$ entre les particules de la phase formant le noyau et celles de la phase qui leur ont donné naissance. Elle se décompose en une contribution de volume et une contribution de surface, et s'exprime sous la forme :

$$\Delta G(r) = \left(\frac{4}{3}\pi r^3/v_2\right) \Delta\mu + 4\pi r^2\gamma_{21}, \quad (12.35)$$

qui peut se réécrire sous la forme :

$$\Delta G(r) = \Delta G_{\text{cr}} \left[3 \left(\frac{r}{r_{\text{cr}}}\right)^2 - 2 \left(\frac{r}{r_{\text{cr}}}\right)^3 \right], \quad (12.36)$$

où :

$$\Delta G_{\text{cr}} = \Delta G(r_{\text{cr}}) \frac{16\pi v_2^2 \gamma_{21}^3}{3 \Delta\mu^2}. \quad (12.37)$$

ΔG_{cr} est donc un maximum de la fonction $\Delta G(r)$ (voir Fig. 12.9). Un noyau de rayon r_{cr} est donc instable, car il ne peut que disparaître ($r < r_{\text{cr}}$) ou croître ($r > r_{\text{cr}}$). ΔG_{cr} représente la hauteur de la barrière d'énergie de nucléation et est d'autant plus faible que la sursaturation $\Delta\mu$ est importante.

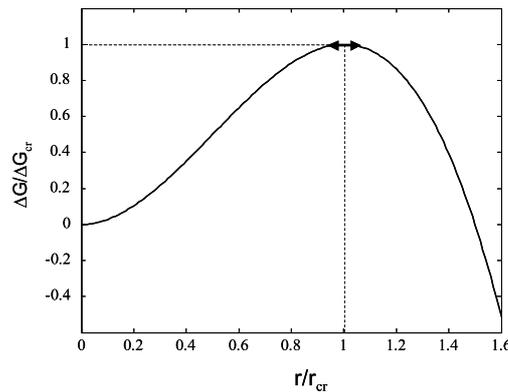


FIGURE 12.9 – $\Delta G(r)$.

Cependant l'analyse précédente, restreinte à la formation d'un seul noyau considérée du point de vue énergétique, n'a pas pris en compte l'aspect entropique, qui peut favoriser la nucléation à haute température, par un effet de mélange, qui a déjà été discuté pour d'autres situations. On doit calculer la probabilité pour que se forment à température T et sursaturation $\Delta\mu$ données des noyaux de taille critique r_{cr} . Soit ainsi n_{cr} le nombre de noyaux de taille critique

r_{cr} et N le nombre de particules restant de la phase 1. La variation totale d'enthalpie libre $\Delta\mathcal{G}$, attachée à cet état par rapport à l'état sans noyaux a pour expression :

$$\Delta\mathcal{G} = (n_{\text{cr}} + N)(x\Delta G_{\text{cr}} + kT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]), \quad (12.38)$$

où l'on a noté

$$x = \frac{n_{\text{cr}}}{n_{\text{cr}} + N}. \quad (12.39)$$

Le terme $k(n_{\text{cr}} + N)[x \ln x + (1 - x) \ln x]$ du membre de droite de (12.38) correspond à l'entropie de mélange des noyaux et des particules de la phase 1. La valeur x^{eq} de x correspondant à l'état d'équilibre minimise $\Delta\mathcal{G}$. Avec $x \ll 1$, la condition d'extremum $\partial\mathcal{G}/\partial x = 0$ conduit à la valeur d'équilibre de Boltzmann-Gibbs :

$$x^{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta G(r_{\text{cr}})}{kT}\right). \quad (12.40)$$

Le nombre $n_{\text{cr}}^{\text{eq}}$ de noyaux critiques par unité de volume à l'équilibre s'en déduit (v_1 est le volume d'une particule de la phase 1) :

$$n_{\text{cr}}^{\text{eq}} = \frac{N_{\text{A}}}{v_1} \exp\left(-\frac{\Delta G(r_{\text{cr}})}{kT}\right). \quad (12.41)$$

On constate que la valeur de $n_{\text{cr}}^{\text{eq}}$ demeure extrêmement faible⁴ si bien que la nucléation homogène demeure en général peu probable. Le déclenchement des transitions de phase intervient plutôt par un processus de nucléation hétérogène (en présence d'une paroi ou d'impuretés solides)⁵.

4. Ainsi, pour la transition de phase de l'eau liquide en glace, adoptant $\gamma_{\text{SL}} = 0.04\text{J}/\text{m}^2$, on trouve $n_{\text{cr}}^{\text{eq}} \simeq 2 \times 10^{-26}/\text{m}^3$ (!) pour la sursaturation correspondant à la limite de métastabilité $T = -45^\circ\text{C}$ de l'eau.

5. Voir *Physique des états de la matière* d'O. Coussy et F. Chevoir, Ecole des Ponts - ParisTech (2007).

12.7 Exercices

Ex12-1 : Imbibition dans un milieu poreux

Lorsque l'on plonge un matériau poreux dans un liquide, on constate généralement que le liquide imprègne le matériau. C'est le phénomène d'imbibition capillaire. Dans la suite, on considère un milieu poreux modèle sous la forme d'un tube plongé verticalement dans un récipient infini de liquide. On note z l'altitude ($z = 0$ correspond à la surface du liquide). On note γ_{SG} et γ_{SL} les énergies superficielles du tube sec ou mouillé. Le liquide a une densité ρ , une viscosité η , une énergie superficielle γ et un angle de mouillage θ . Dans les applications numériques, on choisira le cas de l'eau : $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, $\eta = 10^{-3} \text{ Pas}$, $\gamma = 73 \text{ mJ/m}^2$. La pression extérieure est prise nulle. On note g la gravité.

1 – Faire un schéma de l'expérience.

2 – On note $I = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$. Justifier l'appellation de paramètre d'imprégnation pour I . Exprimer I en fonction de γ et θ et exprimer le critère d'imprégnation en fonction de θ .

3 – Ecrire les deux contributions à l'énergie E de la colonne de liquide en fonction du rayon r du tube et de la hauteur h de la colonne. En déduire la hauteur H de la montée capillaire (loi de Jurin). Commenter qualitativement et quantitativement.

4 – Quelle est la condition sur r pour que le ménisque puisse être considéré comme une portion de sphère? Quel est son rayon de courbure? Ecrire la loi de Laplace au niveau du ménisque. En déduire la pression P dans le liquide au niveau de l'interface. Retrouver alors l'expression de H obtenue à la question précédente. Qui porte le poids de liquide soulevé?

5 – On s'intéresse maintenant à la dynamique de l'ascension capillaire, c'est à dire à la variation de la position du ménisque en fonction du temps $h(t)$. On note $M(t)$ la masse de la colonne, $V(t) = dh/dt$ sa vitesse. Quelles sont les forces en présence? On n'oubliera pas la force visqueuse, dont on donne l'expression $F_v = 8\pi\eta Vh$ (loi de Poiseuille). Ecrire l'équation du mouvement.

6 – Considérer tout d'abord la situation limite où la progression est très lente, de sorte que l'inertie peut être négligée. On s'intéressera plus particulièrement au cas où le poids de la colonne peut être négligé. A quelles situations cela correspond-il? En déduire alors la loi $h(t)$ (loi de Washburn). Commenter ce résultat.

7 – Considérer ensuite la situation limite où le ménisque s'approche lentement de sa position d'équilibre H , de sorte que l'on négligera toujours l'inertie. En approximant la force visqueuse, montrer que la fin de la montée est une relaxation exponentielle, dont on donnera le temps caractéristique, que l'on estimera.

Perspectives

Ce cours constitue une introduction à la physique statistique. Il est naturellement très loin d'en épuiser le sujet. Nous indiquons ici quelques prolongements possibles, dont certains seront abordés en deuxième année (projet de méthodes de simulations numériques en Physique Statistique du département IMI et Cours *Nanomatériaux* du département GMM).

Ce cours a permis d'explicitier le fondement d'un certain nombre de grandeurs fondamentales de la thermodynamique. En revanche, nous ne nous sommes pas aventurés dans (ou n'avons fait qu'effleurer) des sujets tels que la thermo-mécanique, la thermodynamique des mélanges, la description macroscopique des changements d'états, ou encore la thermodynamique des processus irréversibles.

Un autre sujet qui mériterait plus de développement est celui de la description des états de la matière. Nous avons beaucoup insisté sur l'étude du gaz parfait, qui constitue un modèle fondamental pour toute la physique. Nous avons un peu discuté du gaz de van der Waals, et du gaz dense de sphères dures. Nous avons évoqué très succinctement le cristal parfait, et fait allusion à la présence de défauts dans les cristaux. Les macromolécules (sans interaction) et les cristaux liquides ont constitué deux exemples de matière molle. En revanche, nous n'avons pas parlé des liquides, des matériaux amorphes, et d'autres états de la matière complexe, tels que les gels, les milieux colloïdaux, les fluides particuliers (émulsions, mousses, poudres...).

Nous n'avons fait qu'effleurer le domaine des transitions de phase, tant du point de vue des méthodes théoriques, dont certaines évoquées dans les compléments du chapitre 8, que de celui de leur application à certains états de la matière (colloïdes, transition *vitreuse*, percolation, supraconductivité ou superfluidité...), voire à d'autres systèmes complexes d'agents en interaction, comme les réseaux de neurones, les phénomènes de mode, les marchés financiers, le trafic routier (embouteillages) ou les comportements collectifs d'animaux (bancs de poissons, essaims d'oiseaux).

Annexe A

Unités et constantes physiques

(d'après les ouvrages de R. Balian, B. Diu et P. Papon)

Unités fondamentales du système international (SI)

- le mètre (m),
- le kilogramme (kg),
- la seconde (s),
- l'ampère (A),
- le kelvin (K),
- la mole (mol).

Unités dérivées

- le hertz ($Hz = s^{-1}$),
- le newton ($N = mkg s^{-2}$),
- le pascal ($Pa = Nm^{-2}$),
- le joule ($J = Nm$),
- le watt ($W = Js^{-1}$),
- le coulomb ($C = As$),
- le volt ($V = WA^{-1}$),
- l'ohm ($\Omega = VA^{-1}$),
- le tesla ($T = Vsm^{-2}$).

Les multiples et sous-multiples sont désignés par les préfixes : déca ($da = 10$), hecto ($h = 10^2$), kilo ($k = 10^3$), méga ($M = 10^6$), giga ($G = 10^9$), téra ($T = 10^{12}$), péta ($P = 10^{15}$), exa ($E = 10^{18}$), déci ($d = 10^{-1}$), centi ($c = 10^{-2}$), milli ($m = 10^{-3}$), micro ($\mu = 10^{-6}$), nano ($n = 10^{-9}$), pico ($p = 10^{-12}$), femto ($f = 10^{-15}$), atto ($a = 10^{-18}$).

Equivalences

- 1\AA (angström) = $10^{-10}m$
- $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19}J$
- $1\text{ poise} = 10^{-1}Nsm^{-1}$ (unité de viscosité)
- $1\text{ bar} = 10^5Pa$
- $1\text{ cal} = 4,184J$ (chaleur massique de 1 g d'eau)

Constantes physiques

Constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34}Js$ - $\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}Js$

Vitesse de la lumière : $c = 299792458ms^{-1} \simeq 3 \cdot 10^8ms^{-1}$

Constantes électromagnétiques :

- $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}NA^{-2}$ (définit l'ampère)
- $\epsilon_0 = 1/(\mu_0c^2)$
- $1/(4\pi\epsilon_0) \simeq 9 \cdot 10^9Nm^2C^{-2}$

Charge élémentaire : $e \simeq 1,6 \cdot 10^{-19}C$

Masse de l'électron : $m \simeq 9,1 \cdot 10^{-31}kg$

Masse du nucléon (neutron ou proton) : $m_n \simeq 1,67 \cdot 10^{-27}kg$ ($m_n/m \simeq 1840$)

Atome d'hydrogène :

- Rayon de Bohr : $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \simeq 0,53 \text{ \AA}$
- Energie de Rydberg : $E_0 = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \simeq 13,6 \text{ eV}$
- Magnéton de Bohr : $\mu_B = e\hbar/2m \simeq 9,31 \cdot 10^{-24}J/T$

Constante de gravitation : $G \simeq 6,67 \cdot 10^{-11}m^3kg^{-1}s^{-2}$

Accélération de la pesanteur : $g \simeq 9,8ms^{-2}$

Constante de Boltzmann : $k \simeq 1,38 \cdot 10^{-23}JK^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}mol^{-1}$

Constante molaire des gaz : $R = N_Ak \simeq 8,31JK^{-1}mol^{-1}$

$kT \simeq 25meV$ à température ordinaire ($T \simeq 300K$)

Conditions normales :

- Pression : $1atm = 1,013 \cdot 10^5Pa$

- Température : $273,16K$ (point triple de l'eau - définition du Kelvin)
- Volume molaire : $22,4 \cdot 10^{-3} m^3 mol^{-1}$

Annexe B

Notations

Notations latines

- A^α : grandeur α
- b : volume exclu
- c : concentration molaire de soluté
- $c_{v,p}, C_{v,p}$: chaleur spécifique d'un gaz à volume ou pression constante
- $C(N)$: volume élémentaire d'un micro-état
- $C_f(\vec{R})$: fonction de corrélation de f
- d : distance moyenne entre particules
- $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$: élément de volume dans l'espace des quantités de mouvement
- $d\vec{r} = dx dy dz$: élément de volume
- D_f : dimension fractale
- E : énergie - E_c : énergie cinétique - E_p : énergie potentielle
- eq : équilibre
- f : force
- \mathbf{f} : densité de force massique
- F : énergie libre - F_f : énergie libre de l'état ferromagnétique - $F(T, m)$: énergie libre de Landau
- g : enthalpie libre massique
- g : gravité
- G : enthalpie libre
- GP : Gaz Parfait
- h : constante de Planck
- h : champ externe - h' : champ effectif
- h_R : humidité relative
- i : numéro d'une particule ou d'un micro-état
- $J = L, V, S, s, W$: composant : Liquide, Vapeur, Solide, soluté, eau liquide
- J : amplitude de l'interaction entre spins
- $J(\beta, \mu)$: grand potentiel (équilibre thermique et osmotique)
- k : constante de Boltzmann

- k : conductivité thermique
- K : module de compressibilité
- ℓ : libre parcours moyen
- m : masse
- m : aimantation moyenne
- M : masse molaire
- n : nombre de mole - nombre d'objets dans un amas
- n_i : variable d'occupation d'un site i
- N : nombre de particules
- N_A : nombre d'Avogadro
- $N_{A,B}, N_{AA, BB, AB}$: nombre de sites, de paires
- p, P : pression - p_{atm} : pression atmosphérique - p_{VS} : pression de vapeur saturante
- p : fraction de lien présent en percolation - p_c : fraction de lien critique
- $p(\vec{v})$: distribution de probabilité de la vitesse
- p_i : probabilité d'un micro-état i
- \vec{p}_i : impulsion de la particule i
- P : probabilité d'appartenir à l'amas infini
- Q : chaleur
- $Q(N, V, T)$: intégrale de configuration
- $r = c_p - c_v$
- r_0 : distance d'équilibre (Lennard-Jones)
- \vec{r}_i : position de la particule i
- R : constante des gaz parfaits
- s : paramètre caractérisant l'ordre global (Bragg-Williams)
- s_i : spin
- S : entropie - $\Delta_m S$: entropie de mélange
- S : surface - ΔS : élément de surface
- t : temps - Δt : intervalle de temps
- th : thermostat
- T : température - T_f : température de fusion - T_c : température critique
- v : volume molaire
- \vec{v}_i : vitesse de la particule i
- v_{th} : vitesse thermique
- V : volume
- $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$: potentiel d'interaction
- $V(r_{ij})$: potentiel d'interaction de paire
- $V^{LJ}(r)$: potentiel de Lennard-Jones
- V_0 : minimum de potentiel (Lennard-Jones)
- V_{eff} : potentiel effectif
- V_e : volume exclu
- V_m : potentiel moyen
- $w_{AA, BB, AB}$: énergie d'interaction entre sites
- W : demi énergie de substitution d'une paire AA et d'une paire BB par deux paires AB
- W : travail

- $W(N, V, E)$: nombre de micro-états
- x : fraction molaire - x_J : fraction molaire du composant J
- x_{cr} : limite de stabilité
- x^* : limite entre instabilité et métastabilité
- z : nombre de sites voisins
- z_α : fonction de partition pour la composante α
- Z : fonction de partition, fonction des multiplicateurs λ^α

Notations grecques

- α : composante microscopique
- $\beta = 1/kT$
- χ : susceptibilité
- γ : énergie de surface
- η : viscosité dynamique
- κ : viscosité volumétrique
- λ : longueur d'onde thermique
- λ^α : multiplicateur associé à la grandeur A^α
- μ : potentiel chimique
- ν : viscosité cinématique
- ν, β, γ, t : exposants critiques
- θ : angle de mouillage
- ρ : masse volumique
- ρ : densité numérique
- σ : paramètre caractérisant l'ordre local (Bragg-Williams)
- σ : conductivité
- σ : section efficace de collision
- $\Sigma(N, V, E)$: région accessible de l'espace des phases
- τ : temps moyen entre deux collisions
- ξ : longueur de corrélation

Notations mathématiques

- ∇ : opérateur divergence
- $\frac{d}{dt}$: dérivée matérielle
- $\mathbf{1}$: tenseur identité de composantes δ_{ij}
- $\langle A \rangle$: valeur moyenne de la grandeur A
- A_0 : valeur la plus probable de la grandeur A
- ΔA^2 : écart quadratique moyen de la grandeur A

Annexe C

Mathématiques

Gaussienne

On appelle gaussienne de moyenne x_0 et d'écart type σ la fonction

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{C.1})$$

Intégrales remarquables :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{2n} e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} a^{-n} \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \quad (\text{C.2})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{C.3})$$

Formule de Stirling

Elle donne une approximation de $n!$ pour $n \gg 1$:

$$n! \simeq (n/e)^n \sqrt{2\pi n}, \quad (\text{C.4})$$

soit :

$$\ln n! \simeq n \ln n - n + \ln(\sqrt{2\pi n}) + o(1), \quad (\text{C.5})$$

Les deux premiers termes suffisent :

$$\ln n! \simeq n \ln n - n, \quad (\text{C.6})$$

avec une erreur au plus d'ordre $\ln n$. On peut le démontrer en réalisant des encadrements de $\int_1^n \ln x dx$ par la méthode des rectangles et par la méthode des trapèzes (avec les sécantes puis

avec les tangentes). Pour n respectivement égal à 50, 10^3 et 10^{23} , l'erreur est respectivement de 10^{-2} , 6.10^{-4} et 10^{-23} .

Probabilités

Voir le Cours de B. Jourdain pour plus de détails.

Loi des grands nombres - Théorème de la limite centrale

Soit $F_N = f_1 + f_2 + \dots + f_N$, où les f_i sont N exemplaires indépendants d'une même variable aléatoire f , de moyenne $\langle f \rangle$ et d'écart quadratique moyen Δf . Alors $\langle F_N \rangle = N \langle f \rangle$ et $\Delta F_N = \sqrt{N} \Delta f$, de sorte que $\Delta F_N / \langle F_N \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta f}{\langle f \rangle}$. On montre que, dans la limite $N \gg 1$, la distribution de probabilité de F_N tend vers une gaussienne.

Loi binomiale

Si l'on prend pour f la variable aléatoire valant 1 avec probabilité p et 0 avec probabilité $q = 1 - p$. Il vient $P(F_N = k) = C_N^k p^k q^{N-k}$, qui tend vers une gaussienne de moyenne np et d'écart type \sqrt{Npq} .

Multiplicateurs de Lagrange

Soit une fonction F de plusieurs variables x_1, x_2, \dots, x_n . On cherche un extremum de $F(\vec{x})$ vérifiant N contraintes $G_1(\vec{x}) = 0, G_2(\vec{x}) = 0, \dots, G_N(\vec{x}) = 0$. La méthode consiste à introduire N paramètres α_i (*paramètres de Lagrange*) et à chercher un extrêmu de : $(F + \sum_i \alpha_i G_i)(\vec{x})$.

Pour cela, on écrit que toutes les dérivées partielles par rapport aux x_j sont nulles :

$$\frac{\partial F}{\partial x_j} + \sum_i \alpha_i \frac{\partial G_i}{\partial x_j} = 0 \quad (\text{C.7})$$

On se trouve donc avec un système de n équations avec N inconnues. Les valeurs des α_i sont obtenues à la fin du calcul.

Surface d'une hypersphère

La surface d'une hypersphère de rayon R dans un espace de dimension M est :

$$\Phi(R, M) = MK(M)R^{M-1} \text{ avec } K(2p) = \frac{\pi^p}{p!} \text{ et } K(2p+1) = \frac{2^{2p+1}\pi^p p!}{(2p+1)!}. \quad (\text{C.8})$$

Fonction Gamma¹

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^{\infty} e^{-x} x^{z-1} dx \quad (z > 0) \quad (\text{C.9})$$

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \quad (\text{C.10})$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \quad (\text{C.11})$$

$$\Gamma(n+1) = n! \text{ pour } n \text{ entier positif} \quad (\text{C.12})$$

Intégrales remarquables

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^n}{e^x - 1} dx = n! \xi(n+1) \quad (\text{C.13})$$

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^n}{e^x + 1} dx = (1 - 2^{-n}) n! \xi(n+1) \quad (\text{C.14})$$

avec $\xi(3) \simeq 1,202$, $\xi(4) \simeq \pi^4/90$.

1. extension de $n!$ pour n non entier

Annexe D

Bibliographie

Nous indiquons des ouvrages (dont certains, repérés par *, sont consultables à la bibliothèque de l'Ecole des Ponts - ParisTech), des articles (A) à caractère pédagogique (dont une photocopie peut vous être transmise par l'équipe enseignante), et des sites internet (I).

Aspects historiques

A. Barberousse, *La mécanique statistique, de Clausius à Gibbs*, Belin (2002). *

J.C. Boudenot, *Histoire de la physique et des physiciens*, Ellipses (2001). *

Ph. Depondt, *L'entropie et tout ça, le roman de la thermodynamique*, Cassini (2001).

D. Lindley, *Boltzmann's atom* (2001).

M-S. Longair, *Theoretical concepts in physics*, Cambridge University Press (1984). *

J. Perrin, *Les atomes*, Champs Flammarion (1991). *

A : M. Atten et D. Pestre, *Les ondes fragiles de monsieur Hertz*, La Recherche (juillet 2002).

A : A. Barberousse, *Ludwig Boltzmann, les théories physiques et les atomes*, Images de la physique, CNRS (2007).

A : P. Costabel, *Boltzmann*, Encyclopedia Universalis.

A : G. Dammien, *Les réfrigérateurs d'Einstein et de Szilard*, Pour la Science (mars 1997).

A : H. Kubbinga, *A tribute to Boltzmann*, Europhysics News, Vol. 37, n°. 6, pp. 28-29 (2006).

A : *Des corps célestes aux molécules*, Pour la Science, Les génies de la science : Maxwell (août-novembre 2005).

A : *Le démon de Maxwell*, Pour la Science, Les génies de la science : Maxwell (août-novembre 2005).

I : <http://history.hyperjeff.net/statmech>

Etats de la matière

O. Coussy et F. Chevoir, *Physique des Etats de la Matière*, Polycopié de l'Ecole des Ponts - ParisTech (2007). *

J-M. di Meglio, *Les états de la matière*, Dunod (2001).

A. Guinier, *La matière à l'état solide*, Hachette (1980). *

A. Guinier, *Structure de la matière*, Hachette (1987). *

P. Jensen, *Entrer en matière*, Seuil (2001). *

P. Papon et J. Leblond *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann (1990). *

D. Tabor, *Gases, liquids and solids*, Cambridge University Press (1991). *

R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, Wiley (1983).

A : E. Guyon et S. Roux, *Les matériaux hétérogènes*, La Recherche (sept. 1987).

Physico-chimie

P.W. Atkins, *Physical chemistry, Fourth Edition*, Oxford University Press (1990). *

B. Cabane et S. Hénon, *Liquides, solutions, dispersions, emulsions, gels*, Belin (2003). *

J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, second edition, Academic Press (1991). *

Physique statistique

R. Balian, *Cours de physique statistique*, Ecole Polytechnique (2000). *

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, Hermann (1989). *

R. Hakim, *Introduction à la mécanique statistique*, Masson (1996). *

F. Reif, *Fundamental of statistical and thermal physics*, McGraw Hill (1965). *

G. Wannier, *Statistical physics*, Dover (1987). *

A : R. Balian, *Entropie, information : un concept protéiforme*, Université de tous les savoirs, Odile Jacob (2000). *

A : J-Ph. Bouchaud, *Les lois des grands nombres*, La Recherche (juillet-août 1995).

A : F. Dyson, *Qu'est ce que la chaleur ?*, Pour la Science.

A : A. Fuchs, *La loi normale, reine des statistiques*, Pour la Science.

A : P. Glansdorff et A. Grecos, *Entropie*, Encyclopedia Universalis.

A : L. Saint-Raymond, *Le comportement des gaz : d'une limite à l'autre*, Pour la science (octobre 2004).

A : B. Cabane et S. Hénon, *Le droit au mélange*, Pour la Science (novembre 2000).

I : <http://sky.net.co/physics/termo.html>

I : <http://ocw.mit.edu/OcwWeb/Physics/index.htm>

Physique quantique

J-N. Roux, S. Rodts et G. Stoltz, *Physique Quantique et Statistique*, Polycopié de l'Ecole des Ponts - ParisTech (2007). *

Le monde quantique, Les Dossiers de la Recherche, n° 29, (novembre 2007).

S. Weinberg, *Les trois premières minutes de l'univers*, Point Science.

A : S. Balibar, *La superfluidité*, Université de tous les savoirs, Odile Jacob (2000).

A : S. Balibar, *L'hélium, un liquide exemplaire*, La Recherche (juillet-août 1993).

A : C. Cohen-Tannoudji, *Le refroidissement des atomes par laser*, Université de tous les savoirs - Odile Jacob (2000).

A : G. Collins, *D'étranges objets quantiques*, Pour la Science (octobre 2001).

A : E. Cornell et C. Wieman, *La condensation de Bose-Einstein*, Pour la Science (mai 1998).

A : E. Giacobino, *Les lasers*, Université de tous les savoirs, Odile Jacob (2000).

A : D. Guéry-Odelin, *La superfluidité des condensats*, Pour la Science (juin 2002).

A : F. Laloë, *Les gaz quantiques polarisés*, Pour la Science (juin 1988).

A : O. Lounasma et al., *Les états superfluides de l'hélium 3*, Pour la Science (août 1990).

A : G. Vauclair, *Les naines blanches*, Pour la Science (janvier 2001).

A : N. Vittorio et al., *Le fond diffus cosmologique*, Pour la Science (décembre 1990).

Transition de phase

P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer, *Physique des transitions de phase. Concepts et applications*, Dunod (2002). *

P. Papon, *La matière dans tous ses états*, Fayard (2001). *

A : P. Papon, *D'un état de la matière à l'autre*, Pour la Science (déc. 2006).

A : B. Hayes, *Un monde de spins*, Pour la Science (février 2001).

A : J. Texeira, *L'étrange comportement de l'eau ultra-froide*, Pour la Science (juillet 2001).

A : J.-M. Courty et E. Kierlik, *Les mélanges du froid*, Pour la Science (décembre 2002).

I : *Modèle d'Ising* : <http://bartok.ucsc.edu/peter/java/ising/keep/ising.html>

Phénomènes de transport

A. Einstein, *Investigations on the theory of the brownian motion*, Dover (1956).

N. Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre - Processus irréversibles linéaires*, EDP sciences : collection savoirs actuels (2007).

A : B. Lavenda, *Le mouvement brownien*, Pour la Science (avril 1985).

Physique des surfaces (et des milieux divisés)

D.H. Everett, *Basic Principles of colloid science*, Royal Society of Chemistry (1988). *

P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions Belin (2002). *

A : D. Quéré, *L'ensimage*, Pour la Science (décembre 1999).

Irreversibilité

A : E. Klein, *Le temps, son cours et sa flèche*, Université de tous les savoirs, Odile Jacob (2000). *

A : J. Lebowitz, *Boltzmann's entropy and time's arrow*, Physics Today (sept. 1993).

Chaos, Désordre, Complexité

J. Gleick, *La théorie du chaos*, Champs Flammarion (1991). *

P. Bergé, Y. Pomeau, Ch. Vidal, *L'ordre dans le chaos*, Hermann (1984). *

Le chaos, Dossier Spécial - Pour la Science (Janvier 1995).

L'ordre du chaos, Bibliothèque Pour la Science (1987).

La Science du désordre, Numéro spécial de La Recherche (mai 1991).

A : E. Milotti, *Le bruit en 1/f*, Pour la Science (avril 1998).

A : R. Robert, *L'effet papillon n'existe plus*, Pour la Science (mai 2001).

A : E. Guyon, *Gels, milieux poreux et sable*, Pour la Science (octobre 2002).

A. P.W. Anderson, *More is different*, Science, vol. 177, 393-396 (août 1972).

Percolation

D. Stauffer, *Introduction to percolation theory*, Taylor and Francis (1985).

A : P.G. de Gennes, *Continu et discontinu : l'exemple de la percolation*, Encyclopedia Universalis. *

Polymères

J. des Cloizeaux et G. Jannink, *Les polymères en solution*, Editions de Physique (1987).

P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press (1979).

S. Etienne et L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod (2002).

J-F. Tassin, *De la macromolécule aux matières plastiques*, in Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton, Editions de Physique (2001). *

A : J-F. Allemand et al., *l'ADN, ressort moléculaire*, Pour la Science, (juin 1996).

A : B. Deloche, *Au coeur du caoutchouc : une méléée compacte*, La Recherche (août 1989).