

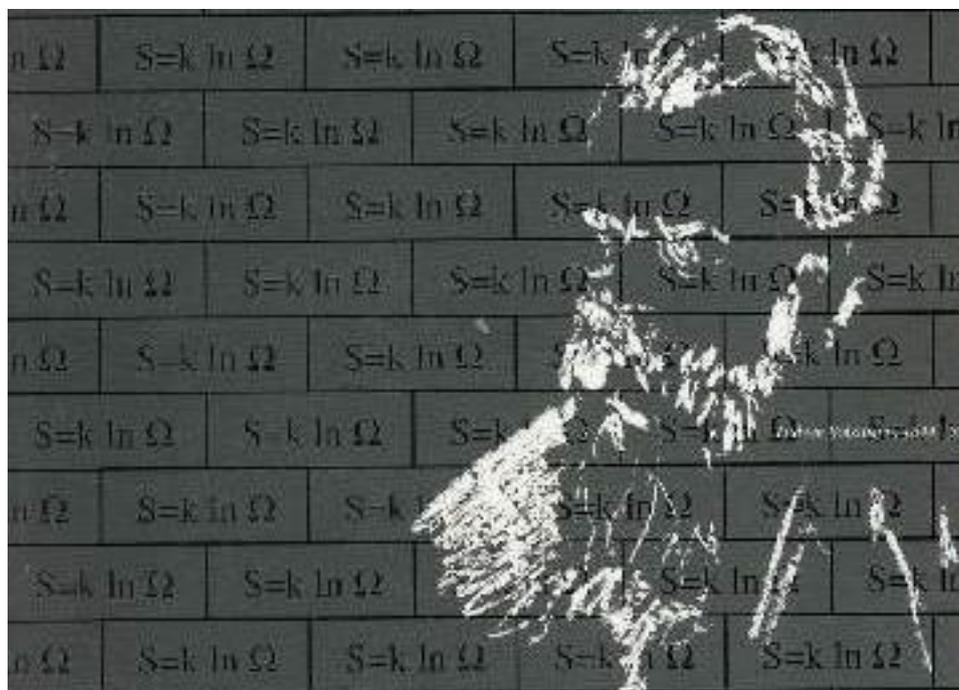
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



**Université de Tissemsilt**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département des Sciences de la Matière**  
**3<sup>ème</sup> LMD : Physique Fondamentale**

# **INTRODUCTION A LA PHYSIQUE STATISTIQUE**

**Cours et Exercices Résolus**



**Dr. Fatiha BESAHAOUI**

# TABLE DES MATIERES

## AVANT PROPOS

## CHAPITRE I INTRODUCTION AUX METHODES STATISTIQUES

Introduction.....	05
1. Nécessité d'une notion de probabilité .....	05
2. Quelques éléments de la théorie des probabilités.....	05
2.1. Variable aléatoire.....	06
2.2. Loi de probabilité d'une variable aléatoire.....	06
2.3. Condition de normalisation.....	06
2.4. Densité de probabilité.....	06
2.5. Moyenne ou espérance d'une variable aléatoire.....	07
2.6. Variance d'une variable aléatoire.....	07
2.7. Ecart-type d'une variable aléatoire.....	07
3. Variables aléatoires indépendantes.....	08
4. Loi binomiale.....	09
5. Marche aléatoire et la loi binomiale.....	10
Conclusion.....	11

## CHAPITRE II PRINCIPES DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE

Introduction.....	11
1. Particules discernables.....	11
2. Particules indiscernables.....	11
3. Description quantique d'un système de N particules identiques.....	12
3.1. Système de particules discernables.....	12
3.2. Système de particules discernables.....	12
3.3. Description quantique d'un système de particules.....	13
3.4. Notion de microétat.....	13
3.5. Notion de macroétat.....	14
4. Espace des phases.....	15





## AVANT-PROPOS

Ce polycopié de cours constitue une introduction aux concepts de base et aux méthodes de la physique statistique, dont l'objet est de déduire les propriétés macroscopiques d'un système (incluant un très grand nombre de particules) à partir des lois microscopiques qui régissent le comportement de ses constituants. Il se limite à présenter un résumé des différentes théories et postulats introduits pour décrire l'évolution des systèmes physiques à l'échelle microscopique. La tournure didactique de ce polycopié convient parfaitement au programme pédagogique destiné aux étudiants de troisième année Licence LMD de spécialité physique fondamentale du domaine sciences de la matière (SM). Il devrait être très apprécié par les étudiants du domaine sciences et technologie (ST) et les étudiants de spécialité chimie des matériaux qui désirent, néanmoins, de connaître cette discipline scientifique. Ce polycopié constitue un effort personnel fait en vue de comprendre la mécanique statistique élémentaire et d'expliquer son articulation avec la mécanique quantique et la thermodynamique.

Dans le premier chapitre, nous introduisons la notion de probabilité dont nous expliquons la nécessité d'une approche probabiliste pour étudier les systèmes statistiques à grand nombre de constituants. Les différents paramètres de la théorie de probabilité sont ainsi définis, dans ce chapitre, tels que la variable aléatoire, l'espérance, la variance, l'écart-type et la loi binomiale.

Les principes de la physique statistique sont décrits dans le deuxième chapitre dont nous commençons par une description quantique des microétats et macroétats dans les systèmes possédant beaucoup de degrés de liberté. Cependant, à l'échelle microscopique, des comportements collectifs inattendus peuvent apparaître sur le fait que certains ordres de grandeur sont grands. Ce qui limite la description quantique, mais l'introduction de la notion de probabilité statistique peut rendre cette étude faisable et concrète. Ainsi, un système statistique peut être décrit selon un espace des phases, densité des phases dont le calcul de ses différentes grandeurs dynamiques est justifié suivant l'approximation continue de leur moyenne.

Le troisième chapitre consiste à présenter les postulats et les théories la physique statistique. Les ensembles microcanoniques sont ainsi définis en précisant leurs paramètres extérieurs et leurs variables internes. Le paradoxe de GIBBS est introduit également dans la dernière partie de ce chapitre.

L'ensemble canonique est bien décrit dans le quatrième chapitre dont on a déterminé la majorité des grandeurs thermodynamiques en fonction de la fonction de partition canonique.

À la fin, je souhaite bien que ce polycopié serve comme un outil de travail précieux pour les étudiants.

*Dr. Fatiha Besahraoui*

# Chapitre. I. Introduction aux méthodes statistiques

## Introduction

La physique statistique est considéré l'une des plus importantes branches des sciences physiques. Ses formules classiques ont été mises en évidence dans la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle par les physiciens Clausius, Maxwell, Boltzmann & Gibbs. Puis elles sont modifiées lors de développement de la mécanique quantique, au cours de la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, en tenant compte de l'indiscernabilité des particules au niveau quantique (principe d'exclusion de PAULI).

L'objectif de la physique statistique est de déduire les propriétés macroscopiques d'un système à partir des lois microscopiques qui régissent le comportement de ses constituants. Ces lois sont gouvernées par des méthodes et des approches basées sur la notion de la probabilité de présence.

**Exemple :** A partir des lois décrivant le mouvement et les interactions entre les atomes à l'échelle microscopique, on peut prédire (et donc de comprendre) les propriétés physiques de la matière à l'échelle macroscopique (phases : gazeuse, liquide, solide).

### 1. Nécessité d'une notion de probabilité

La physique statistique s'intéresse aux systèmes ayant un nombre de constituants élémentaires extraordinairement grand. Ce qui fait, ainsi, que leur degré de liberté, est très grand (typiquement de l'ordre du nombre d'Avogadro  $N_A$ ). L'étude de tels systèmes par des lois de la physique statistique est justifiée par l'impossibilité de suivre le comportement de chaque constituant élémentaire. Ce qui conduit à introduire la notion de probabilité. C'est une nécessité de principe vu les chaos, les perturbations extérieures qui se passent dans les systèmes macroscopiques qui ont trait aux lois de la mécanique quantique.

### 2. Quelques éléments de la théorie des probabilités

Lorsque l'occurrence d'un phénomène physique présente un caractère stochastique ou aléatoire, soit pour des raisons intrinsèques, comme dans le cadre quantique, soit pour des raisons extrinsèques, parce que les propriétés physiques de ce phénomène dépendent

d'un trop grand nombre de paramètres qu'on ne peut pas les contrôler, il est plus efficace de raisonner en termes de probabilité. C'est par exemple le cas si l'on joue à pile ou face ou si l'on étudie la désintégration d'un noyau atomique instable. Pour formaliser le problème on introduit les notions de variables aléatoires et l'espace des événements (ou éventualités).

### 2.1. Variable aléatoire

Une variable aléatoire, notée  $X$ , est une application ou une fonction à valeur dans l'ensemble  $\mathcal{E}$  des résultats possibles d'une expérience ou un événement aléatoires et pour laquelle, on peut déterminer la probabilité qu'elle prenne une valeur donnée ou se situe dans un intervalle donné.

Il existe deux types de variables aléatoires :

- Variables aléatoires discrètes : Exemple : Boules plastiques utilisées dans un tirage.
- Variables aléatoires continues : Exemple : Energie d'un système ou vitesse d'une particule.

#### N.B !

On sous-entend variable aléatoire réelle dans tous le cours.

### 2.2. Loi de probabilité d'une variable aléatoire

La loi de probabilité de la variable aléatoire  $X$  est la probabilité  $P_X(k)$  associée à chacune des valeurs  $k$  prises par  $X$ ,  $P_X(k) = \text{Prob}(\{X = k\})$ . Dans une expérience ou suite à un événement donné, la loi de probabilité  $P(X)$  est exprimée par :

$$P(X) = \frac{\text{Nombre de cas favorables}}{\text{Nombre de cas possibles}} \quad (\text{Eq. 1})$$

### 2.3. Condition de normalisation

Considérons une séquence d'évènements aléatoires où il y a  $N$  évènements possibles, chacun ayant la probabilité  $P_i$ . Les probabilités  $P_i$  doivent vérifier :

la condition de normalisation :

$$\sum_{i=1}^{i=N} P_i = 1 \quad (\text{Eq. 2})$$

et la positivité :

$$P_i \geq 0 \quad \forall i$$

#### N.B !

☞ Si  $X$  est une variable aléatoire discrète, alors :  $\sum P_X(k) = 1$

☞ Si  $X$  est une variable aléatoire continue, alors :  $\int P(X)dX = 1$

## 2.4. Densité de probabilité

La notion de densité de probabilité est introduite pour une variable aléatoire  $X$  continue. Elle est exprimée par la fonction  $f(X) = P(X)dX$  qui a un résultat donné de l'expérience aléatoire associe la probabilité  $P(X)$ , tel que :

$$P(X)dX = Prob (\{X \in [X, X + dX]\}) \quad (\text{Eq. 3})$$

## 2.5. Moyenne ou espérance d'une variable aléatoire

Si  $k_i$  est la valeur prise par une variable aléatoire  $X_i$  associée à l'évènement  $i$ , la valeur moyenne, notée  $\bar{X}$  ou l'espérance notée  $E(X)$  observée de  $X$  sera :

$$\bar{X} = E(X) = \sum_i k_i P_X(k_i) \quad \text{si } X \text{ est une variable aléatoire discrète} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\bar{X} = E(X) = \int X P(X) dX \quad \text{si } X \text{ est une variable aléatoire continue} \quad (\text{Eq. 5})$$

## 2.6. Variance d'une variable aléatoire

La variance d'une variable aléatoire  $X$ , notée  $V(X)$  est un paramètre de dispersion ou fluctuation qui permet de mesurer la variation de  $X_i$  ou  $k_i$  autour de son espérance  $\bar{X}$ . Elle est définie par :

$$V(X) = \sum_i P_i [k_i - \bar{X}]^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

### N.B !

- ☞ La variance fait la moyenne des écarts à l'espérance par rapport à  $k_i$  au carré.
- ☞ On peut remplacer (Eq .6) par une autre expression plus simplifiée qui porte le nom de théorème de König - Huygens donné par :

$$V(X) = (\sum_i k_i^2 P_i) - \bar{X}^2 = \overline{X^2} - \bar{X}^2 = E(X^2) - E^2(X) \quad (\text{Eq. 7})$$

## 2.7. Ecart-type d'une variable aléatoire

L'écart-type d'une variable aléatoire  $X$ , noté  $\sigma(X) = \Delta(X)$  correspond à la racine carrée de la variance :

$$\sigma(X) = \Delta(X) = \sqrt{V(X)} \quad (\text{Eq. 8})$$

$\sigma(X)$  est exprimé, de manière équivalente, comme la moyenne quadratique des écarts par rapport à la moyenne  $\bar{X}$ .

## 3. Variables aléatoires indépendantes

En théorie des probabilités, des variables indépendantes et identiquement distribuées sont des variables aléatoires qui suivent toutes la même loi de probabilité et sont

indépendantes. On dit que ce sont des variables aléatoires (iid) ou plus simplement des variables iid.

**Exemple :** Un exemple classique de variables (iid) apparaît lors d'un jeu de pile ou face, c'est-à-dire des lancers successifs d'une même pièce. Les variables aléatoires qui représentent chaque résultat des lancers (0 pour face et 1 pour pile). Les lancers étant successifs, les résultats n'ont pas de lien de dépendance entre eux et ainsi les variables aléatoires sont indépendantes.

### **3.1. Loi de probabilité**

#### **a). Cas discret**

Deux variables aléatoires réelles  $X$  et  $Y$  sont dites indépendantes et identiquement distribuées si :

1). Indépendantes :  $P(X \cap Y) = P(X = x, Y = y) = P(X = x) \times P(Y = y)$  pour tous réels  $x, y$

2). de même loi,  $P(X = x) = P(Y = x)$  pour tous réel  $x$

#### **b). Cas continu**

Deux variables aléatoires réelles  $X$  et  $Y$  sont dites indépendantes et identiquement distribuées si :

1). Indépendantes :  $f_{X \cap Y}(x, y) = f_X(x) \times f_Y(y)$  pour tous réels  $x, y$

2). de même loi,  $f_X(x) = f_Y(x)$  pour tous réel  $x$

Où  $f_{X,Y}$ ,  $f_X$  et  $f_Y$  sont, respectivement, les densités de probabilité du couple  $(X, Y)$  et des variables  $X$  et  $Y$ .

#### **N.B !**

☞ Si  $X$  et  $Y$  sont deux variables aléatoires dépendantes, alors :

$$P(X \cup Y) = P(X = x) + P(Y = y) \text{ (Cas discret)}$$

$$f_{X \cup Y}(x, y) = f_X(x) + f_Y(y) \text{ (Cas continu)}$$

#### **3.1.1. Propriétés**

Les variables iid apparaissent dans beaucoup de problèmes et situations qui nécessitent une approche statistique ou probabiliste car elles possèdent de nombreuses propriétés

qui permettent de mieux étudier leur loi de probabilité ou leur somme et produit notamment.

Dans la suite, on considère  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$  des variables réelles indépendantes et identiquement distribuées.

- Si  $Z = \prod_{j=1}^{j=N} X_j$ , alors  $\bar{Z} = \prod_{j=1}^{j=N} \bar{X}_j$
- Si  $S = \sum_{j=1}^{j=N} X_j$  alors  $\bar{S} = N\bar{X}_1$

### 3.1.2. Loi des grands nombres

☞ La moyenne empirique  $Y = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{j=N} X_j$  tend vers la moyenne  $\bar{X}_1 = \bar{X}$  de la variable aléatoire certaine  $X_1$ , lorsque  $N \rightarrow \infty$ . Autrement dit :

Pour tout réel  $\varepsilon > 0$ , la probabilité que  $Y = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{j=N} X_j$  s'éloigne de l'espérance  $E(X) = \bar{X}_1$  d'au moins de  $\varepsilon$  tend vers 0 quand  $N \rightarrow \infty$ .

$$\forall \varepsilon > 0, \lim P \left( \left| \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_N}{N} - E(X) \right| \geq \varepsilon \right) = 0 \text{ (Loi des grands nombres)}$$

☞ L'écart-type correspondant  $\sigma(Y) = \Delta(Y) = \sqrt{V(Y)} = \frac{\sigma(X_1)}{\sqrt{N}}$

## 4. Loi binomiale

En théorie des probabilités et en statistique, la loi binomiale modélise la fréquence du nombre de succès obtenus lors de la répétition de plusieurs expériences aléatoires identiques et indépendantes.

Soit  $n$  épreuves ou expériences identiques de répétition indépendantes présentant deux issues « succès » ou « échec » (épreuve de Bernoulli) avec une probabilité de succès  $P$  et une probabilité d'échec  $q = 1 - P$ . Si  $X$  une variable aléatoire réelle qui associe le nombre  $k$  de succès alors  $X$  suit une loi binomiale de paramètres  $n$  et  $P$ , noté  $X \cup \mathcal{B}(n, P)$  avec :

$$P(X = k) = C_n^k P^k q^{n-k} \tag{Eq. 9}$$

$C_n^k$  est le coefficient binomial (duquel provient le nom de la loi.) donné par :

$$C_n^k = \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \tag{Eq. 10}$$

### Exemple :

On lance 10 fois de suite, une pièce de monnaie truquée, avec:

$$P(F) = 0.4 \text{ et } P(P) = 0.6.$$

Soit  $X$  la variable aléatoire qui associe le nombre  $k$  de faces (F) obtenus.

- Calculer les probabilités suivantes :  $P(X = 0), P(X = 10), P(X = 1), P(X = 3), P(X = 8)$ .

**Solution :**

$$P(X = 0) = (0.6)^{10}$$

$$P(X = 10) = (0.4)^{10}$$

$$P(X = 1) = 10(0.4)(0.6)^9$$

Puisque on a deux issues pile (P) ou face (F), la variable aléatoire  $X$  suit une loi binomiale de paramètres  $n = 10$  et  $P = 0.4$  avec une probabilité d'avoir  $k$  faces est :

$$P(X = k) = C_{10}^k 0.4^k 0.6^{10-k} .$$

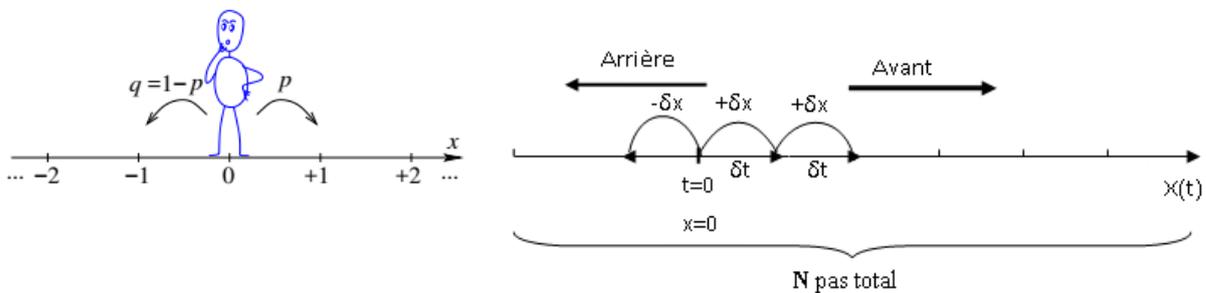
Ce qui fait que :

$$P(X = 3) = C_{10}^3 (0.4)^3 (0.6)^7$$

$$P(X = 8) = C_{10}^8 (0.4)^8 (0.6)^2$$

**5. Marche aléatoire et la loi binomiale**

Nous étudions le déplacement d'un marcheur pouvant se mouvoir sur un axe : à chaque pas ( $\delta x$ ) de temps ( $\delta t$ ), il choisit d'aller soit à droite avec probabilité  $P \in [0, 1]$ , soit vers la gauche avec probabilité  $q = 1 - P$  (Fig. 1). Chaque pas est indépendant du précédent



*Figue.1. Un marcheur qui se déplace aléatoirement sur un axe unidimensionnel.*

Soit  $n$  le nombre de pas effectués vers l'avant sur un total de  $N$  pas , la position du marcheur à un instant  $t$  donné est déterminé en tenant les deux probabilités  $P$  et  $q = 1 - P$ . Donc :

$$x(n) = n\delta x + (N - n)(-\delta x)$$

$$x(n) = (2n - N)\delta x, \quad n \in [0. N] \quad (\text{Eq. 11})$$

**N.B !**

☞ La variable aléatoire associée à la position  $X$  du marcheur suit une loi de probabilité binomiale  $P(n, N)$  avec :

$$P(n, N) = C_N^n P^n (1 - P)^{N-n} \quad (\text{Eq. 12})$$

Donc cette loi de probabilité est normalisée :

$$\sum_{n=0}^N p(n, N) = 1 \quad (\text{Eq. 13})$$

☞ L'espérance de  $n$  :  $E(n) = \bar{n} = PN \quad (\text{Eq. 14})$

☞ L'écart-type de  $n$  :  $\Delta n = \sigma(n) = \sqrt{PqN} \quad (\text{Eq.15})$

Puisque  $x$  dépend du nombre de pas  $n$  effectués alors :

$$E(x) = \bar{x} = N(2P - 1)\delta x \quad (\text{Eq. 16})$$

$$V(x) = 4pqN \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\Delta x = 2\sqrt{pqN} \quad (\text{Eq. 18})$$

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit et défini le concept de la probabilité liée à évènement stochastique ou aléatoire et la notion d'une variable aléatoire. Ces deux termes constituent la base de la physique statistique. Ainsi, nous avons introduit la loi binomiale qui permet de calculer la probabilité d'obtenir un nombre précis de succès dans un certain nombre d'expériences. Toutes les équations et les expressions données dans ce chapitre vont être utilisées dans le deuxième chapitre pour décrire les propriétés physiques des systèmes statistiques de grand nombre de particules.

# Chapitre. II. Principes de la physique statistique

## Introduction

La diversité des phénomènes physiques ainsi que leur complexité, nous conduit à revoir la définition des termes microscopique et macroscopique. En effet, la distinction entre ces deux termes ne doit pas être prise trop littéralement et ne doit pas, nécessairement, corrélée à des échelles microscopiques ou macroscopiques au sens strict. Il s'agit, plutôt d'une distinction entre des processus élémentaires et des phénomènes collectifs. Dans ce chapitre, nous étudions les systèmes contenant une infinité de particules, en introduisant une description probabiliste basée sur les notions de micro et macroétat, espace des phases et densité en phases.

### 1. Particules discernables

Une particule discernable est une particule identifiée d'une manière différente que les autres particules qui constituent le système.

#### Exemple :

Dans un réseau cristallin, chaque atome a sa propre position différente que l'atome voisin.

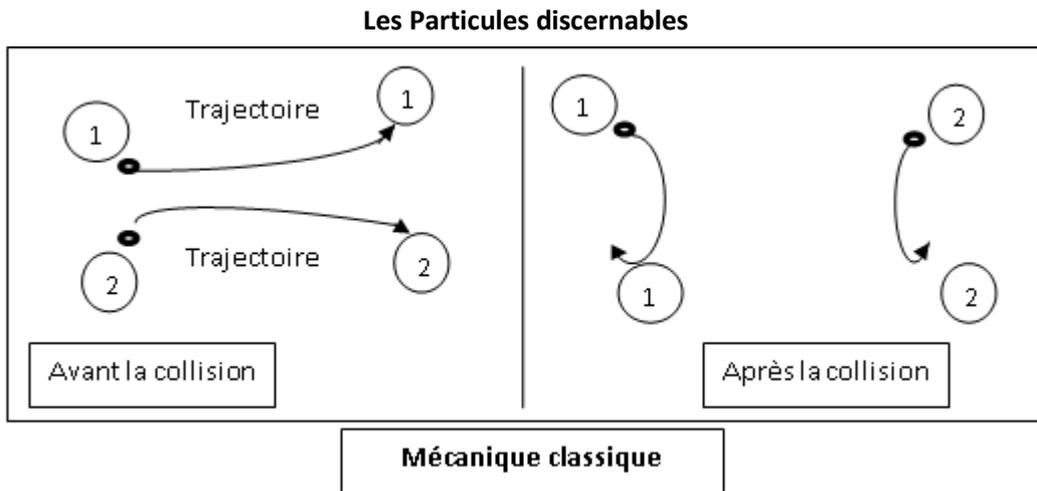
### 2. Particules indiscernables

Des particules sont dites indiscernables si on ne peut pas discerner leurs propriétés physiques une par une.

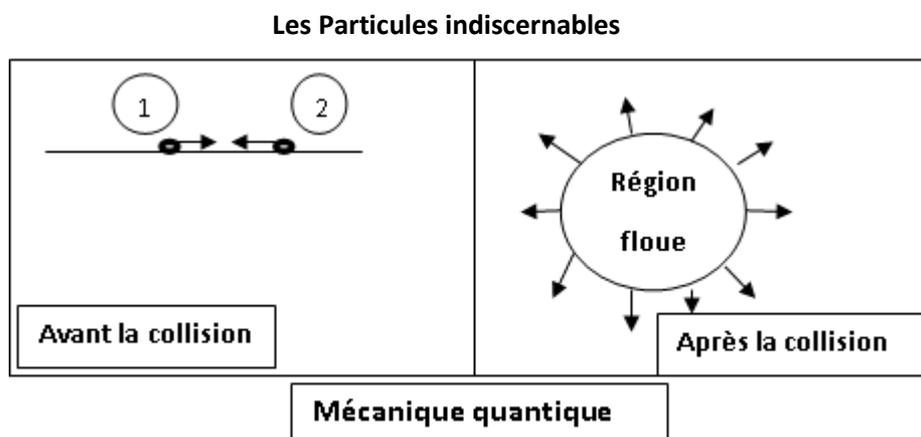
#### Exemple :

Les particules d'un gaz ne sont pas identifiées par une position ou une énergie cinétique individuelle.

Ci-dessous, un schéma simplifié qui présente la différence entre les particules discernables et indiscernables de point de vue physique classique et physique quantique.



- Après la collision → les deux trajectoires sont bien identifiés et différentes.



- Après la collision → les trajectoires ne sont pas identifiés (région floue).

### 3. Description quantique d'un système de N particules identiques

#### 3. 1. Système de particules discernables

Soit  $(S)$  un système de  $N$  particules identiques discernables sans interaction. Soit  $|l\rangle$  état propre d'une particule d'Hamiltonien  $H$  et d'énergie propre  $E_l$ . Puisque les particules sont indépendantes, on peut identifier le système  $(S)$  par la donnée de  $N$  état individuel  $|l\rangle$ . Soit  $|r\rangle$  l'état de système  $(S)$  alors :

$$|r\rangle \equiv (|l_1\rangle, |l_2\rangle, |l_3\rangle, \dots \dots \dots) \quad (\text{Eq. 1})$$

L'énergie ( $E_r$ ) de système est la somme des énergies des  $N$  états individuels :

$$E_r = \sum_{i=1}^{i=N} E_{l_i} = E_{l_1} + E_{l_2} + \dots \dots \dots + E_{l_N} \quad (\text{Eq. 2})$$

Puisque ces particules sont aussi discernables, alors elles sont indexées et l'état  $|r\rangle$  du système est donnée par :

$$|r\rangle \equiv \left\{ \begin{array}{l} (|l_1\rangle, |l_2\rangle, |l_3\rangle, \dots, |l_N\rangle) \\ (|l_2\rangle, |l_1\rangle, |l_3\rangle, \dots, |l_N\rangle) \\ (|l_3\rangle, |l_1\rangle, |l_2\rangle, \dots, |l_N\rangle) \\ \text{Liste} \end{array} \right.$$

Donc l'état  $|r\rangle$  est donnée par une liste des états propres du système ( $S$ ).

**N.B !**

$$(|l_1\rangle, |l_2\rangle, |l_3\rangle, \dots) \neq (|l_2\rangle, |l_1\rangle, |l_3\rangle, \dots) \neq (|l_3\rangle, |l_1\rangle, |l_2\rangle, \dots)$$

**3. 2. Système de particules discernables**

Pour le cas d'un système ( $S$ ) de particule identiques indiscernables sans interaction, l'état  $|r\rangle$  est d'écrit toujours pas  $n$  états individuels. Mais, il n'est pas possibles d'attribuer chaque état individuel à une particule bien définie ou bien déterminée. Donc  $|r\rangle$  est d'écrit par une liste d'états propres qui n'est plus ordonnée.

$$\begin{aligned} |r\rangle &\equiv (|l_1\rangle, |l_2\rangle, |l_3\rangle, \dots, |l_N\rangle) \equiv (|l_2\rangle, |l_1\rangle, |l_3\rangle, \dots, |l_N\rangle) \\ &\equiv (|l_3\rangle, |l_1\rangle, |l_2\rangle, \dots, |l_N\rangle) \end{aligned}$$

Le système ( $S$ ) peut être décrit par un état  $|r\rangle$  exprimé par la donnée de nombre d'occupations ( $N_l$ ) des différents états individuels. Donc :

$$|r\rangle \equiv \{N_l\} \tag{Eq. 3}$$

La somme des occupations des états est :

$$\sum_l N_l = N \tag{Eq. 4}$$

L'énergie  $E_r$  du système à l'état  $|r\rangle$  est :

$$E_r = \sum_l N_l E_l \tag{Eq.5}$$

**3.3. Description quantique d'un système de particules**

En mécanique quantique, un système ( $S$ ) de particules est d'écrit par une fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$ . Cette fonction est interprétée comme une amplitude de probabilité de présence. En effet, l'amplitude de  $\psi(\vec{r}, t)$  est une fonction de probabilité ( $P$ ) :

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = P \tag{Eq. 6}$$

Donc, La densité de probabilité ( $dP$ ) est exprimée par une probabilité de présence d'une particule de système dans un élément de volume élémentaire ( $dV$ ). Elle peut être généralisée pour toute une variable aléatoire ( $X$ ) continue donnée par le volume ( $V$ ).

$$dP(X) = P(X)dX = |\psi(\vec{r}, t)|^2 dX \quad (\text{Eq. 7})$$

### 3.4. Notion de microétat

En mécanique quantique, un microétat est déterminé par la donnée d'un ensemble complet de grandeurs quantiques et statistiques qui permettent de décrire l'état d'un système de  $N$  particules à partir des états individuels microscopiques.

**Exemple :** l'état individuel  $|l\rangle$  étudié précédemment est un microétat.

#### N.B !

- ☞ Chaque microétat  $|l\rangle$  est associé à une probabilité de présence  $P_l$  qui exprime la probabilité que le système ( $S$ ) soit caractérisé dans un microétat quantique  $|l\rangle$ .
- ☞ En mécanique classique, un microétat (classique) d'un système microscopique de  $N$  particules est décrit par :
  - $3N$  variables de position
  - $3N$  variables d'impulsion

### 3. 5. Notion de macroétat

Un macroétat quantique est une donnée de grandeurs physiques macroscopiques qui suffisent de caractériser complètement le système étudié à l'échelle macroscopique.

**Exemple :** l'état  $|r\rangle$  étudié précédemment est un macroétat quantique.

#### N.B !

- ☞ Un macroétat est complètement déterminé si l'on connaît deux paramètres macroscopiques (Pression  $P$  et température  $T$ , par exemple) alors qu'il faudra connaître  $3N$  nombres quantiques pour déterminer un microétat. Donc, la réduction d'information est immense lorsqu'on passe du niveau microscopique au niveau macroscopique. Ce qui signifie qu'un macroétat englobe un grand nombre de microétats.
- ☞ Pour tout un observable  $A$  (grandeur physique) d'un système ( $S$ ) de particules identiques indiscernables, la mesure macroscopique de  $A$  est prise sur moyenne statistique ( $\bar{A}$ ) sur tous les observables individuels ( $A_l$ ) correspondent aux microétats  $|l\rangle$ .

$$\bar{A} = \sum_l A_l P_l \leq \sum_l \langle l/A/l \rangle P_l \quad (\text{Eq. 8})$$

Où :  $A_l = \langle l/A/l \rangle$  est la valeur quantique de  $A$  prise dans le microétat  $|l\rangle$ .

### 3.5.1. Macroétats symétriques et antisymétriques

Prenant un système constitué de deux particules indiscernables et identiquement distribuées (iid) qui se déplacent sur un axe unidimensionnel ( $OX$ ) (cas d'un puit quantique, par exemple). D'après l'égalité (Eq.6) et en régime stationnaire ou permanent, on peut écrire :

$$|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2 = P \quad (\text{Eq. 9})$$

Donc, l'état de système de deux particules est décrit soit par  $\psi(x_1, x_2)$  ou par  $\psi(x_2, x_1)$ . Ces deux fonctions d'onde sont égales à une phase près (petit déphasage) :

$$\psi(x_1, x_2) = e^{i\delta} \psi(x_2, x_1) \quad (\text{Eq. 10})$$

D'après la formule d'Euler :  $e^{ix} = \cos x + i \sin x$  et  $P = 1 \rightarrow (e^{ix})^2 = 1 \rightarrow e^{ix} = \pm 1 \rightarrow$

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1) \quad (\text{Eq. 11})$$

Donc, on constate l'existence de deux types de particules indiscernables :

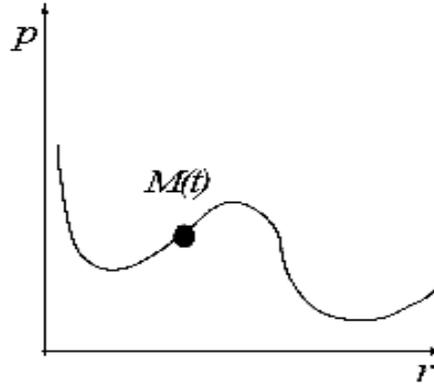
- Particules pour lesquelles :  $\psi(x_1, x_2) = + \psi(x_2, x_1)$  sont appelées **BOSONS** (photons, phonons,.....)
- Particules pour lesquelles :  $\psi(x_1, x_2) = - \psi(x_2, x_1)$  sont appelées **FERMIONS** (électrons, quarks, leptons,.....).

#### **N.B !**

- ☞ Pour un système de bosons, le spin est un entier (1, 2, 3,.....)
- ☞ Pour un système de fermions, le spin est un demi-entier ( $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots$ ).
- ☞ L'étude statistique qui correspond à chacun de ces deux types de particules, est :
  - La statistique de **BOSE-EINSTEIN** pour les bosons.
  - La statistique de **FERMI-DIRAC** pour les fermions.

### 4. Espace des phases (espace des états accessibles)

L'état physique d'un système de  $N$  particules, isolé est déterminé en se donnant les valeurs d'un certain nombre fixé de grandeurs physiques. Si ce système est régi par les lois de la mécanique classique, ses variables dynamiques correspondent à la position  $\vec{r}_j$  et à l'impulsion (quantité de mouvement)  $\vec{p}_j$   $j \in [1, \dots, 3N]$ . Les  $6N$  coordonnées de  $\vec{r}_j$  et  $\vec{p}_j$  sont conjuguées suivant une coordonnée généralisée notées  $\vec{R}_j\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}$ ,  $j \in [1, \dots, 3N]$  qui caractérise l'espace des phases.



Alors, l'espace des phases noté  $(\Sigma)$  est un espace abstrait qui permet de définir un état microscopique d'un système contenant un grand nombre de particules dont les coordonnées sont les variables dynamiques du système étudié. Ces variables dynamiques telles que la position, l'impulsion,.....sont liées l'une par l'autre suivant des coordonnées généralisées notées  $\vec{R}_j\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}$ ,  $j \in [1, \dots, 3N]$  avec  $\vec{r}$  désigne la position et  $\vec{p}$  désigne l'impulsion. La dimension de cet espace de phases est  $6N$ .

#### 4.1. Limitation de l'espace des phases accessible au système

Un certain nombre de contraintes peuvent limiter le volume accessible de l'espace des phases, les plus souvent rencontrées sont :

**4.1.1. La conservation de l'énergie pour un système isolé :** Ceci résulte des lois générales de la mécanique. Cela restreint les points représentant les états à rester sur la surface  $E(\vec{r}_j, \vec{p}_j) = \text{constante}$ .

**4.1.2. La limitation du volume (dans l'espace des  $\vec{r}$ ) offert au système :** De nombreux systèmes physiques sont contenus dans des récipients aux parois rigides et maintenus dans un volume  $V$  fixé. Ceci limite le volume  $\Delta\Gamma$  de l'espace des phases accessible.

Le volume ( $\Delta\Gamma$ ) est défini par :

$$\Delta\Gamma = \oint_{\text{états accessibles}} \dots \dots \dots d\vec{r}_j d\vec{p}_j \dots \dots \quad (\text{Eq. 12})$$

Le volume  $V$  est lui défini uniquement par une intégrale sur les  $d\vec{r}_j$ .

#### 4.2. Densité de phases

Dans l'espace des phases, chaque particule d'un système statistique réel est représentée par une phase qui correspond à sa coordonnée généralisée  $\vec{R}\{\vec{r}, \vec{p}\}$  (en régime permanent). La densité des phases exprime un ensemble de phases donné dans l'espace

des phases associé à un ensemble statistique qui exprime la probabilité de présence des particules dans tel système réel. La densité de phases notée ( $\rho$ ) est une grandeur scalaire positive, elle est en fonction de la phase  $\vec{R}\{\vec{r}, \vec{p}\}$  et le temps ( $t$ ). Elle est exprimée par :

$$d\rho(\vec{R}, t) = \rho(\vec{R}, t)d\Gamma = dP(\vec{R}, t) \quad (\text{Eq. 13})$$

Avec :

$d\rho(\vec{R}, t)$  est la densité en phases élémentaire associée au microétat ( $d\Gamma$ ).

$dP(\vec{R}, t)$  est la probabilité de présence d'une particule. Elle exprime aussi la probabilité ou la répartition de probabilité dans l'espace des phases.

### **N.B !**

☞ D'après la formule précédente, la densité en phases est associée à une densité de probabilités :

$$d\rho(\vec{R}, t) = dP(\vec{R}, t) = P(\vec{R}, t)d\Gamma \quad (\text{Eq. 14})$$

☞ La densité en phases est une fonction normalisée :

$$\int_{(s)} d\rho(\vec{R}, t) = \int \rho(\vec{R}, t)d\Gamma = \int P(\vec{R}, t)d\Gamma = 1 \quad (\text{Eq. 15})$$

☞ Le microétat ( $d\Gamma$ )est donné par  $d\Gamma = d\vec{R}_j = d\vec{r}_j \cdot d\vec{p}_j$  dans l'espace des phases.

### **4.3. Macroétat et espace des phases**

D'après les définitions précédentes, nous constatons qu'un macroétat est donné par une densité de phases  $\rho(\vec{R}, t)d\Gamma$ .

### **5. Moyenne d'une grandeur dynamique**

La moyenne d'un observable A dynamique (Énergie, Force,.....) prise sur tout le système statistique est donnée par :

$$\bar{A} = \int_{(\Sigma)} A(\vec{R}) \rho(\vec{R}, t)d\Gamma \quad (\text{Eq. 16})$$

### **6. Densité en phases continue**

Prenant l'observable A tant qu'une énergie E. Dans un ensemble statique et à l'échelle microscopique, soient deux microétats d'énergie  $E_{l+1}$  et  $E_l$ . Si on considère un incrément d'énergie de ( $\delta E$ ) tel que  $\delta E = |E_{l+1} - E_l| \leq \delta E \ll \Delta E$ .

Les états d'énergie associés à un macroétat sont très resserrés en forment, par conséquent, un spectre d'énergie continue contenant un très nombre de microétats  $|l\rangle$ .

Alors :

- $\delta E$  exprime l'énergie de transition entre les deux microétats successifs d'énergie  $E_{l+1}$  et  $E_l$ .
- La densité en phases exprime la densité en microétats  $|l\rangle$  d'énergie  $E_l$ .  $l = 0, 1, 2, \dots$
- Le nombre de microétats  $\delta\phi(E)$  d'énergie  $E \in [E, E + \delta E]$  est calculé par :

$$\delta\phi(E) = \rho(E)\delta E \quad (\text{Eq. 17})$$

Avec :

$\rho(E)$  : La densité de microétats d'énergie  $E$ .

$\delta\phi(E)$  : Le nombre de microétats.

## 7. Formulation de l'approximation continue

La formulation de l'approximation continue qui déterminée depuis les équations 8 et 16 de calcul de la moyenne  $\bar{A}$  d'un observable dynamique  $A$ . en effet, d'après Eq.8 et Eq.16, on peut mettre l'égalité suivante, en faisons la transition depuis une somme vers une intégrale.

$$\bar{A} = \sum_l P_l \langle l|A|l \rangle = \sum_l A_l P_l = \int \overline{A(\vec{R})} \rho(\vec{R}, t) d\Gamma \quad (\text{Eq. 18})$$

Soit  $g(E_l)$  le nombre de dégénérescence d'une microétat  $|l\rangle$  d'énergie  $E_l$ , donc :

$$\bar{A} = \sum_l A_l P_l = \sum_{E_l} g(E_l) E_l P_l = \sum_{\delta E}^{\text{increment}} \delta n(E) f(E) \quad (\text{Eq. 19})$$

Puisque :  $\delta n(E) = \rho(E)\delta E$ , Alors :

$$\bar{E} = \sum_l E_l P_l \simeq \int_{E_0}^{\infty} f(E) \rho(E) dE \quad (\text{Eq. 20})$$

Avec :

$E_0$  : Le niveau fondamental (niveau ou microétat de plus bas d'énergie)

$f(E)$  : La fonction de répartition ou de distribution d'énergie  $E$ .

### N.B !

☞ Si on met :  $f(E_l) = E_l P_l \Leftrightarrow$

$$\bar{E} = \sum_l f(E_l) \simeq \int_{E_0}^{\infty} f(E) \rho(E) dE \quad (\text{Eq. 21})$$

Ce passage continu constitue l'approximation continue.

☞ On définit aussi  $\varphi(E)$ , le nombre de microétats d'énergie  $\leq E$  par :

$$\rho(E) = \frac{d\varphi(E)}{dE} \quad (\text{Eq. 22})$$

Avec :

$\rho(E)$  : La densité de microétats d'énergie  $E$ .

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, des notions de base de la physique statistique sont introduites afin d'accéder aux grandeurs thermodynamiques qui caractérisent les systèmes à grand nombre de particules  $N$ . L'introduction des notions de microétat et macroétat ainsi que leur fonction de densité et l'espace des phases qui leur définit est primordial pour déterminer les propriétés thermodynamiques des systèmes statistiques. Parmi ces systèmes, nous étudions les systèmes statistiques microcanoniques qui vont être décrits en détail dans le chapitre suivant.

# Chapitre III. Ensemble microcanonique

## Introduction

La physique statistique est fondée à partir de postulats. Ce sont des hypothèses raisonnables choisies à priori. Ces postulats permettent de reproduire et de comprendre un grand nombre de propriétés des corps macroscopiques. Comme la physique statistique tient compte des propriétés des constituants microscopiques, la thermodynamique ne s'occupe que des propriétés macroscopiques des corps.

## 1. Ensemble statistique

Un ensemble statistique est une abstraction qui correspond aux différentes distributions des microétats de probabilité d'occupation ( $P_l$ ) i.e. macroétat. La forme de la distribution est fixée par les conditions extérieures telles que le volume, le nombre de particules, l'énergie, la température,.....,etc.

## 2. Postulats de la physique statistique

Avant d'énoncer les postulats, nous poserons comme axiome la loi de conservation de l'énergie. Le premier principe de la thermodynamique en est une forme particulière :

Dans un système à l'équilibre thermodynamique (système isolé), l'énergie interne est conservée (1<sup>ier</sup> principe de la thermodynamique).

### 2.1. Postulat 1 (équiprobabilité des microétats)

Dans un système isolé (fermé) et en équilibre thermodynamique, tous les microétats accessibles à ce système, sont équiprobables.

### N.B !

- ☞ Si  $n(E)$  est le nombre de microetats accessible au systeme isolé, la probabilité pour qu'il soit dans un microétat  $|l\rangle$  est  $P_l = \frac{1}{n(E)}$ .  $P_l$  reste constante au cours du temps.
- ☞ Si  $P_l$  n'est pas constante et change d'un microétat à un autre, alors le système est hors équilibre et il va évoluer pour atteindre l'état d'équilibre et satisfaire le postulat d'équiprobabilité.

## 2.2. Postulat 2 (théorie ergodique)

La théorie ergodique ou l'hypothèse ergodique est le 2<sup>ème</sup> postulat de la physique statistique. Cette théorie est basée sur le premier postulat et sur d'autres hypothèses.

### 2.2.1. Hypothèse de la conservation d'énergie

A l'échelle microscopique, un système isolé ou en équilibre thermodynamique, n'est jamais stationnaire ou immobile. Il existe, toujours des fluctuations entre les microétats :

$$P_{1 \rightarrow 1'} = P_{1' \rightarrow 1}.$$

### 2.2.2. Hypothèse de la moyenne temporelle

Cette hypothèse est basée sur le phénomène de la détente de Joule. A un instant ( $t_0$ ), un système change d'un microétat à un autre suite aux fluctuations d'énergie ( $\delta E$ ) qui existent entre les microétats. Si on suit l'évolution du système pendant un temps ( $\tau$ ) infini ou très long, on doit trouver que le temps passé dans chacun de microétat est le même.

Cela signifie que la moyenne d'une observable ( $A$ ) prise en équilibre est une moyenne temporelle  $\langle A \rangle (t_0, \tau)$

$$\langle A \rangle (t_0, \tau) = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} A(t) dt, \tau_m \leq \tau \leq \tau_M \quad (\text{Eq. 1})$$

$\tau_M$ : Le temps (macroscopique) de relaxation du système.

$\tau_m$ : Le temps microscopique caractéristique (des fluctuations résiduelles).

### 2.2.3. Hypothèse de la moyenne d'ensemble

Cette hypothèse est basée sur la détermination d'une moyenne d'une observable ou une grandeur dynamique  $A$  d'une ensemble statistique.

Supposons que cet ensemble statistique est constitué de  $N$  ensembles statistiques identiques. La probabilité qu'un système de l'ensemble statistique soit dans un microétat

$|l\rangle$  à l'instant ( $t$ ) est donnée par :  $P_l(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{N_l(t)}{N} \right) \Rightarrow P_l(t) = \frac{N_l(t)}{N}$  avec :

$N_l(t)$  : Le nombre de systèmes dans le microétat  $|l\rangle$  parmi  $N$  systèmes de l'ensemble statistique.

La moyenne d'ensemble de  $A$  notée  $\bar{A}$  ou  $\langle A \rangle$  est donnée par :

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \rho(E) dE \quad (\text{Eq. 2})$$

### 2.2.4. Hypothèse ergodique

L'hypothèse ergodique introduite par Gibbs suppose que les moyennes d'ensembles sont équivalents aux moyennes temporelles si on laisse suffisamment le temps au système de trouver son état d'équilibre.

$$\langle A \rangle = \bar{A} \Rightarrow \langle A \rangle (t, \tau) = \bar{A} \Rightarrow \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} A(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \rho(E) dE \quad (\text{Eq. 3})$$

## 3. Entropie statistique

Soit un ensemble statistique de  $M$  événements. Soit  $m$  un ensemble statistique tel que  $m \subset M$  avec une probabilité  $P_m$ . On définit l'entropie statistique ( $S$ ) de l'ensemble  $m$  par :

$$S = -k_B \sum_{m=1}^{m=M} P_m \ln(P_m) \quad (\text{Eq. 4})$$

$k_B$  : La constante de Boltzmann ,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J. K}^{-1}$

### N.B !

- ☞ Le choix de la constante  $k_B$  comme une constante de proportionnalité permet d'assurer l'identification de l'entropie statistique ( $S$ ) à l'entropie thermodynamique.
- ☞ On prend :  $\ln(0) = 0$ .

### 3.1. Propriétés d'une entropie statistique

- L'entropie ( $S$ ) est positive :
- $S$  est maximale  $\Leftrightarrow S = 0$ , si  $\forall m \subset M, P_m = \frac{1}{M} \Rightarrow S = k_B \ln M$ .
- $S$  est minimale  $\Leftrightarrow \exists m_0$  tel que  $P_{m_0} = 1$ .
- Pour deux événements indépendants, l'entropie totale est la somme des deux entropies correspondants :  $S(m, m') = S(m) + S(m')$

## 4. caractéristiques d'un ensemble statistique

Les caractéristiques d'un ensemble statistique désignent les paramètres extérieurs et les variables intérieures ainsi que son comportement avec le milieu extérieur. La connaissance de ces deux caractéristiques est importante pour décrire un système statistique microcanonique.

#### 4.1. Paramètres extérieurs d'un ensemble statistique

Un paramètre extérieur est une grandeur physique fixée imposée au système réel considère suivant des contraintes extérieures, ou par un expérimentateur (même si toujours entaché d'une incertitude expérimentale).

**Exemple** : Energie, température, pression, volume .....,etc.

#### 4.2. Variables intérieures d'un ensemble statistique

Une variable interne est une grandeur physique dynamique qui varie ou fluctue suite à une agitation thermique ou un mouvement collectif des particules de système réel.

**Exemple** : Energie, température,.....,etc.

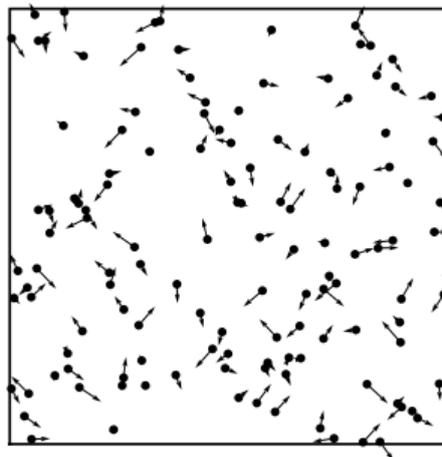
#### 4.3. Système isolé

C'est un système de particules réel dont l'énergie  $E$ , Le nombre de particules  $N$ , le volume  $V$  et d'autres paramètres physiques sont fixés à des incertitudes expérimentales près notées :  $\delta E, \delta V, \delta N, \dots, \dots$ ,etc qui contiennent un très nombre de microétats.

D'après toutes ces définitions préliminaires, nous pouvons donner une définition concrète d'un ensemble microcanonique.

#### 5. Ensemble microcanonique

On considère un gaz, un fluide ou un solide, composé de particules. Si elles sont toutes identiques, on dit que le fluide ou le gaz est simple, ou que le solide est pur. Sinon, c'est un système à plusieurs composants. L'étude de ce type de systèmes se fait à l'équilibre thermodynamique. C'est à dire quand le système n'échange ni énergie ( $E$ ), ni chaleur ( $Q$ ), ni particules ( $N$ ) avec l'extérieur. On supposera de plus qu'il est placé dans une enceinte rigide. Dans ces conditions, cet ensemble de particules est dit ensemble microcanonique.



Un ensemble statistique microcanonique est un ensemble abstrait soumis aux postulats de la physique statistique afin d'étudier et déterminer les grandeurs thermodynamiques qu'on ne peut pas les déterminer avec précision expérimentale.

**N.B!**

- ☞ Un ensemble microcanonique est un seul ensemble statistique isolé d'énergie totale  $E$  fixée à  $\delta E$  près et qui n'échange pas de la matière avec le milieu extérieur.
- ☞ Le volume de l'enceinte  $V$  est fixe.
- ☞ On montrera que l'entropie  $S$  est également constante dans l'ensemble microcanonique.

**5.1. Microétats accessibles dans un ensemble microcanonique**

L'ensemble microcanonique contient des microétats déduits des contraintes extérieures imposées sur le système. Ces microétats présentent les états d'équilibres d'un tel système.

Les microétats  $|l\rangle$  d'énergie  $E_l$  avec  $E \leq E_l \leq E + \delta E$ . Le nombre de particules  $N_l = N$ , le volume  $V_l = V$ .

**6. Postulat fondamental de la physique statistique**

Dans un ensemble microcanonique isolé à l'équilibre thermodynamique, tous les microétats sont équiprobables.

**7. Distribution microcanonique**

On considère  $\Omega(E, V, N, \delta E)$  le nombre de microétats accessibles à un système microcanonique isolé à l'équilibre thermodynamique.

La probabilité  $P_l(E_l, V, N)$  que le système soit dans un microétats  $|l\rangle$  d'énergie  $E_l$  est donnée par :

$$P_l = (E_l, V, N) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N, \delta E)} & E \leq E_l \leq E + \delta E \\ 0 & \text{si non} \end{cases} \quad (\text{Eq. 5})$$

**N.B!**

- ☞ La probabilité  $P_l = (E_l, V, N)$  présente la distribution microcanonique correspondante à l'ensemble microcanonique.
- ☞ La normalisation de  $P_l = (E_l, V, N)$  est vérifiée.

☞ Le principe la théorie ergodique est aussi appliqué à l'ensemble microcanonique isolé au cours du temps.

## 8. Fonction de partition

Le nombre de configurations ou de de microétats ( $\Omega$ ) est appelé fonction de partition de l'ensemble microcanonique et noté  $\Omega$  (ou parfois  $Z_{mc}$ ).

## 9. Entropie microcanonique (Formule de Boltzmann)

L'entropie microcanonique noté  $S^m(E, V, N, \delta E)$  est exprimé par :

$$S^m(E, V, N, \delta E) = -k_B \sum_l P_l \ln(P_l) \quad (\text{Eq. 6})$$

Puisque :  $P_l = (E_l, V, N) = \frac{1}{\Omega(E, V, N, \delta E)} E \leq E_l \leq E + \delta E$ , alors :

$$S^m(E, V, N, \delta E) = k_B \ln \Omega(E, V, N, \delta E) \quad (\text{Eq. 7})$$

Cette dernière formule est la définition de l'entropie thermodynamique, proposée par Boltzmann. À l'équilibre thermodynamique, l'entropie statistique et l'entropie thermodynamique se confondent . Attention, ceci ne reste valable qu'au voisinage de l'équilibre.

### N.B !

☞ A l'équilibre thermodynamique, l'entropie  $S^m(E, V, N, \delta E)$  d'un système isolé est maximale.

☞ Puisque  $\Omega(E, V, N, \delta E)$  exprime le nombre de microétats accessibles, alors :

$$\Omega(E, V, N, \delta E) = \rho(E, V, N) \delta E \quad (\text{Eq. 8})$$

Ce qui fait que :

$$S^m(E, V, N, \delta E) = k_B \ln \rho(E, V, N) \delta E = k_B \ln \rho(E, V, N) + k_B \ln(\delta E) \quad (\text{Eq. 9})$$

- Pour  $N \gg 1$ ,  $k_B \ln(\delta E)$  est un terme négligeable et  $\Omega(E, V, N, \delta E) = \Omega(E, V, N)$ .

C.-à-d. que :  $\Omega$  ne sera pas dépendante de  $\delta E$ . Ce qui donne, par conséquent :

$$S^m(E, V, N) = k_B \ln \rho(E, V, N) \quad (\text{Eq. 10})$$

## 9. Grandeurs thermodynamiques microcanoniques

Une fois  $S^m(E, V, N)$  deviendra une grandeur extensive, on définit :

- La température microcanonique  $T^m$  par :

$$\frac{1}{T^m} = \left( \frac{\partial S^m}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (\text{Eq. 11})$$

- La pression microcanonique  $P^m$  par :

$$\frac{P^m}{T^m} = \left( \frac{\partial S^m}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (\text{Eq. 12})$$

- Le potentiel chimique microcanonique  $\mu^m$  par :

$$\frac{\mu^m}{T^m} = - \left( \frac{\partial S^m}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (\text{Eq. 13})$$

Donc la différentielle de  $S^m$  notée ( $dS^m$ ) est donnée par :

$$dS^m(E, V, N) = \frac{\partial S^m}{\partial E} dE + \frac{\partial S^m}{\partial V} dV + \frac{\partial S^m}{\partial N} dN \Rightarrow$$

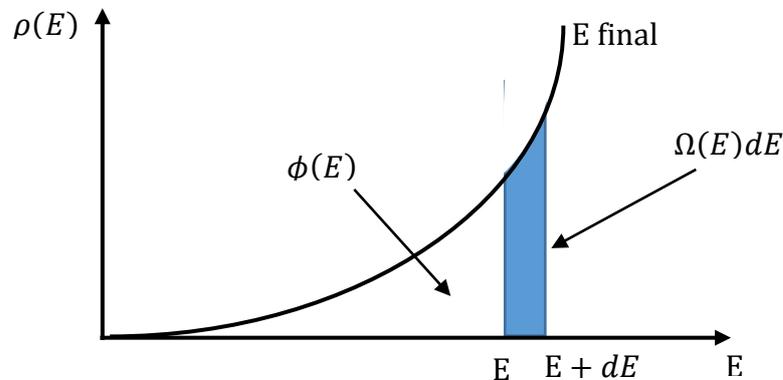
$$dS^m(E, V, N) = \left( \frac{1}{T^m} \right) dE + \frac{P^m}{T^m} dV - \frac{\mu^m}{T^m} dN \quad (\text{Eq. 14})$$

### N.B !

- En général le nombre de microétats accessibles augmente avec l'augmentation de l'énergie  $E \Rightarrow S^m$  augmente aussi. En tenant compte de l'équation (Eq.10) :

$$S^m(E, V, N) = k_B \ln \phi(E, V, N) \text{ pour des énergies } < E \quad (\text{Eq. 15})$$

$\phi(E, V, N)$  exprime le nombre de microétats accessible d'énergie  $< E$ .



*Figure.1. Schéma de la densité d'états d'énergie équivalente à la distribution des microétats  $\Omega(E)$ .*

## 10. Fluctuations d'une variable intérieure

Soit  $E$  une variable interne continue. On introduit  $\rho(E, V, N)\delta E$  le nombre de microétats accessibles d'énergie  $E_l$ ,  $E_l \in [E, E + \delta E]$ .

La probabilité d'observer  $E$  à  $\delta E$  près est :  $P_l(E_l) = \frac{\delta(E_l, V, N)}{\pi(E, V, N)} \Rightarrow P(E)\delta E = \frac{\rho(E_l, V, N)}{\Omega(E, V, N)} \delta E$

$S^m(E, V, N) = k_B \ln \rho(E, V, N) \quad N \gg \Rightarrow \rho(E, V, N) = e^{S^m/k_B} \Rightarrow$

$$P(E) = \frac{e^{S^m/k_B}}{\Omega} \quad (\text{Eq. 16})$$

## 11. Distribution microcanonique

### 11.1. Probabilité d'un microétat

Pour un système  $S$  de  $N$  particules en équilibre thermodynamique avec un thermostat (d'une température microcanonique  $T^m$  imposée au système (paramètre fixé extérieur).

La probabilité de trouver le système ( $S$ ) dans un seul ( $l$ ) d'énergie ( $E_l$ ) est

$P_l(E_l)$  donnée par :

$$P_l(E_l) = \frac{\Omega(E_{tot} - E_l, V, N)}{\Omega(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot})} \quad (\text{Eq. 17})$$

$P_l(E_l)$  est appelée la **distribution microcanonique**.

- La normalisation de  $P_l(E_l)$  est vérifiée :  $\sum P_l = 1$ .

### 11.2. Fonction de partition canonique

L'équation.17 peut être simplifiée selon l'expression suivante :

$$P_l(E_l) = \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-E_l/k_B T} \quad (\text{Eq. 18})$$

Avec :

$Z(T, V, N) = \sum_l e^{-E_l/k_B T}$  est appelée la **fonction de partition canonique**

## 12. Grandeurs thermodynamiques

### 12. 1. Energie libre

On appelle énergie libre notée  $F$ , la grandeur thermodynamique donnée par :

$$F = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (\text{Eq. 19})$$

À partir de cette fonction, on peut définir toutes les grandeurs thermodynamiques du système.  $F$  est la fonction génératrice de l'ensemble microcanonique.

### 12. 2. Energie moyenne

$$\bar{E} = \sum_l E_l P_l = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V, N) \text{ avec :}$$

$$\text{Avec : } \beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \Rightarrow$$

$$\bar{E} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial T} = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (\text{Formule de Helmholtz}) \quad (\text{Eq. 20})$$

### 12. 3. Ecart-type de l'énergie

$$\Delta(E)^2 = \frac{1}{Z} \sum_l E_l^2 e^{-E_l/k_B T} - \frac{1}{Z^2} \left( \sum_l E_l e^{-E_l/k_B T} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \quad (\text{Eq. 21})$$

## 12.4. Capacité calorifique

La capacité calorifique notée  $C_V$  à volume constant est donnée par :

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{V,N} = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V,N} \quad (\text{Eq. 22})$$

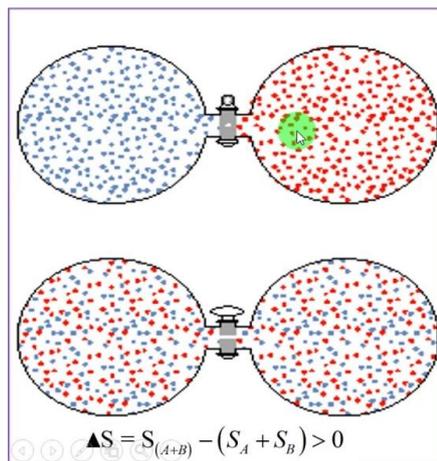
$$\Delta(E)^2 = k_B T^2 C_V \quad (\text{Eq. 23})$$

## 13. Paradoxe de Gibbs (Entropie de mélange)

Le paradoxe de Gibbs est un pseudo-paradoxe apparaissant lorsqu'on cherche à concilier la thermodynamique et la physique statistique. Il intervient lors du calcul de l'entropie de mélange de deux gaz parfaits. Il a été nommé d'après le physicien Willard Gibbs qui l'a découvert en 1861 dans l'application du théorème qui porte son nom.

### 13.1. Mélange de deux gaz différents

On considère un mélange *idéal* de deux systèmes de gaz parfaits, c'est-à-dire sans interaction entre eux, dont les particules sont différentes et donc discernables entre elles (mais indiscernables au sein d'une même espèce). On les indicera par A et B et on notera  $N_A$  et  $N_B$  le nombre de particules de chacune des espèces. Les deux gaz sont initialement dans deux enceintes de volume, respectivement,  $V_A$  et  $V_B$ , séparées par une paroi diathermique (à l'équilibre thermique), et libres de se déplacer (à l'équilibre mécanique). Le tout est isolé. On retire ensuite la paroi et on laisse les gaz se mélanger dans le volume  $V = V_A + V_B$ .



Tant que la paroi mobile est en place, l'entropie du système complet est la somme des entropies des deux compartiments :

$$\begin{aligned}
S_{tot}(E, N, V) &= S_A(E, N_A, V_A) + S_B(E, N_B, V_B) \\
&= N_A k_B \ln V_A E^{3/2} + N_A \frac{3k_B}{2} \left[ 1 + \ln \frac{\pi}{4} \right] + k_B [-N_A \ln N_A + N_A] \\
&\quad + N_B k_B \ln V_B E^{3/2} + N_B \frac{3k_B}{2} \left[ 1 + \ln \frac{\pi}{4} \right] + k_B [-N_B \ln N_B + N_B] \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$S_{tot}(E, N, V) = (N_A + N_B) \ln(V E^{3/2}) + \frac{3k_B}{2} (N_A + N_B) \left[ 1 + \ln \frac{\pi}{4} \right] + k_B [-(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) + N_A + N_B] \quad (\text{Eq. 24})$$

Où  $S_A$  et  $S_B$  sont les entropies initiales des gaz contenus respectivement dans les récipients A et B, et  $S_{tot}$  est l'entropie du système final.

Le changement d'entropie vaut :

$$\Delta S = S_{tot} - (S_A + S_B) \quad (\text{Eq.25})$$

$$\Delta S = N_A k_B \ln \frac{V}{V_A} + N_B k_B \ln \frac{V}{V_B} > 0 \quad (\text{Eq.26})$$

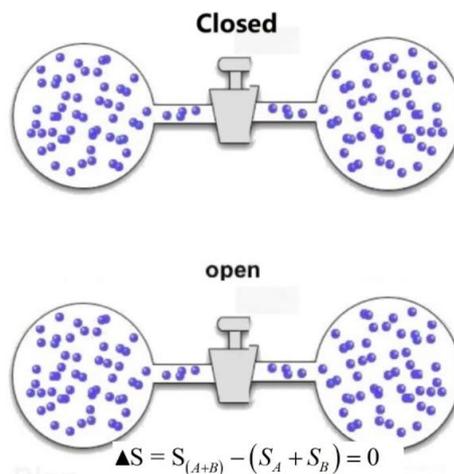
$\Delta S$  est positive car la transformation est irréversible.

### N.B !

- Le caractère de l'indiscernabilité des deux gaz A et B est traduit dans les formules de leurs entropies  $S_A$  et  $S_B$  par la présence des facteurs  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  avec :  
 $\alpha_A = k_B [-N_A \ln N_A + N_A]$  et  $\alpha_B = k_B [-N_B \ln N_B + N_B]$ .
- Notons que la présence du facteur ( $\alpha$ ) lié à l'indiscernabilité des particules, ne joue aucun rôle dans le calcul de  $\Delta S$ . En effet, la variation de ce facteur entre l'état initial et l'état final, est nulle.

### 13.2. Mélange de deux même gaz

Reprenons l'expérience décrite ci-dessus en supposant maintenant que les deux compartiments contiennent le même gaz ( $m_A = m_B$ ), à la même température.



Si l'on enlève la paroi séparant les deux parties du récipient, rien ne doit se passer et la transformation est réversible.

L'entropie de mélange doit être nulle. Vérifions ce résultat. L'entropie finale est maintenant :

$$S_{tot}(E, N, V) = (N_A + N_B) \ln(V E^{3/2}) + \frac{3k_B}{2} (N_A + N_B) \left[ 1 + \ln \frac{\pi}{4} \right] + k_B [-(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) + N_A \ln N_A + N_B \ln N_B] \quad (\text{Eq.27})$$

Puisque l'on n'a plus qu'un gaz composé de  $(N_A + N_B)$  particules qui occupent le volume total  $V$ . D'où, si nous posons  $N = N_A + N_B$  :

$$\Delta S = N k_B \ln \frac{V}{N} - N_A k_B \ln \frac{V_A}{N_A} - N_B k_B \ln \frac{V_B}{N_B} \quad (\text{Eq.28})$$

Comme le volume spécifique (qui est une variable intensive égale à  $\frac{k_B}{T P}$ ) est le même avant et après le mélange:

$$\frac{V_A}{N_A} = \frac{V_B}{N_B} = \frac{V}{N} \quad (\text{Eq.29})$$

On conclut que l'entropie de mélange est nulle. Contrairement à l'exemple où les deux gaz étaient différents, nous voyons que la présence du facteur de l'indiscernabilité ( $\alpha$ ) est ici importante. Elle est nécessaire pour que  $\Delta S = 0$  En effet :

$$\alpha(N_A + N_B) - \alpha(N_A) - \alpha(N_B) = k_B [-(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) + N_A \ln N_A + N_B \ln N_B] \neq 0 \quad (\text{Eq.30})$$

Si nous avons négligé l'indiscernabilité des particules, l'entropie de mélange aurait été différente de zéro ce qui est contraire à l'expérience. Lorsque l'on suppose que les particules sont discernables, comme en mécanique classique, on aboutit à une contradiction, appelée paradoxe de Gibbs, qui provient de ce que l'entropie de mélange d'un gaz constitué de particules identiques est différente de zéro (elle est donnée par l'expression (26)). Si c'était le cas, l'entropie d'un gaz dépendrait de son histoire et ne pourrait être seulement fonction du macroétat dans lequel se trouve le système. En fait, il ne serait plus possible de définir la notion d'entropie car on pourrait toujours imaginer un nombre quelconque de partitions fictives dans le récipient contenant le gaz ce qui permettrait à  $(S)$  d'être un nombre aussi grand que l'on veut.

En résumé, les facteurs  $\frac{1}{N!}$  et  $\frac{1}{h^{3N}}$  introduits dans l'évaluation du nombre de microétats sont des quantités d'origine quantique qu'il faut introduire pour construire de façon correcte la physique statistique à partir de la mécanique classique.

En explicitant le facteur ( $\alpha$ ), on peut écrire l'entropie d'un gaz parfait monoatomique comme :

$$S = Nk_B \ln\left(\frac{V}{N} E^{3/2}\right) + \frac{3}{2} Nk_B \left[\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2}\right] = Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B \left[\frac{5}{3} + \ln \frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right] \quad (\text{Eq.31})$$

que l'on appelle équation de *Sackur-Tétrode*.

On constate que  $S$  est une grandeur extensive, ce qui ne serait pas le cas si l'indiscernabilité des particules n'avait pas été prise en compte.

### **Conclusion**

Les postulats et les théories de la physique statistique, basés sur le principe de l'équiprobabilité des microétats dans un ensemble microcanonique isolé, ont permis d'expliquer les fluctuations autour de l'équilibre thermodynamique. Ainsi que de fournir des prédictions quantitatives des propriétés de ces fluctuations. Ce cadre théorique permettant de faire le lien entre la mécanique quantique (propriétés microscopiques régies par l'équation de Schrödinger) et la thermodynamique classique (propriétés macroscopiques caractérisées par un petit nombre de grandeurs mesurables). Ceci rend le passage micro-macro plus justifié et argumentatif. L'introduction des notions de probabilité, moyenne et écart type a permis de faciliter l'étude des propriétés physiques des systèmes contenant un très nombre de particules. En effet, une seule donnée de valeurs moyennes de grandeurs dynamiques permet de caractériser l'état d'équilibre macroscopique de tout le système.

# Chapitre. IV. Ensemble canonique

## Introduction

Le chapitre précédent était consacré à l'étude d'un système isolé en équilibre. Nous avons introduit l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés thermodynamiques de ce système à partir de données microscopiques. Nous allons maintenant considérer un système ( $S$ ) en équilibre thermique avec un réservoir ( $R$ ) de chaleur (un thermostat). Ce dernier est un système macroscopique dont la température,  $T$  est constante malgré d'éventuels échanges de chaleur avec  $S$ . Cela implique que la capacité calorifique ( $C_{V,R}$ ) soit bien supérieure à celle du système ( $S$ ) étudié. Par exemple,  $S$  peut être une bouteille immergée dans une piscine qui joue le rôle de réservoir thermique ( $R$ ). Notre objectif est de décrire les propriétés thermodynamiques du système ( $S$ ). Donc,  $N_R \gg N, E_R \gg E, C_{V,R} \gg C_V$ .

## 1. Ensemble canonique

On considère un système ( $S$ ) mis en contact avec un thermostat ( $R$ ). Les systèmes  $S$  et  $R$  peuvent s'échanger de l'énergie ; par contre le nombre  $N$  de particules et le volume  $V$  de  $S$  sont fixés avec :  $N_R \gg N, E_R \gg E$ . On suppose que le système total ( $S + R$ ) est isolé et qu'il n'échange donc ni énergie, ni volume, ni particules avec l'extérieur. Comme le système ( $S+R$ ) est isolé et en équilibre statistique, on peut appliquer l'approche microcanonique à ce système total. Soit  $E_{tot}$  son énergie totale (définie à  $dE$  près, quantité que nous négligerons car nous avons vu dans le chapitre précédent qu'elle n'influe pas sur les résultats relatifs à un système macroscopique).

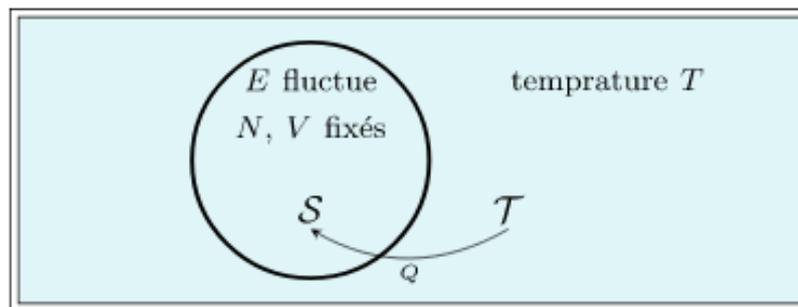


Figure.1. Système en équilibre thermique avec un thermostat

## 2. Distribution canonique

### 2.1. Probabilité d'un microétat

Considérons un microétat ( $l$ ) du système S, d'énergie  $E_l$  qui est en contact avec le thermostat ou le réservoir thermique d'énergie  $E_R$ . Etant donné que l'énergie globale des deux systèmes égale à vaut :  $E_{tot} = E_l + E_R$ .

La probabilité d'obtenir le système (S) dans un seul microétat d'énergie  $E_l$  est :

$$P_l(E_l) = \frac{\Omega_R(E_{tot}-E_l, V_R, N_R)}{\Omega_{tot}(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot})} \quad (\text{Eq. 1})$$

(C'est le nombre de cas favorables divisé par le nombre total de cas.)

Avec :

$\Omega_R(E_{tot} - E_l, V_R, N_R)$ : Le nombre des microétats correspondant au thermostat d'énergie  $E_R = E_{tot} - E_l$ .

$\Omega_{tot}(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot})$ : Le nombre total de microétats accessibles du système total (S+R). Puisque :

$$E_l \ll E_R \text{ et } E_l \ll E_{tot}, N \ll N_R \rightarrow N_{tot} \sim N_R \text{ et } V \ll V_R \rightarrow V_{tot} \sim V_R \rightarrow$$

$$\Omega_{tot}(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot}) = \sum_l \Omega_R(E_{tot} - E_l, V_R, N_R) \quad (\text{Eq. 2})$$

Donc :

$$P_l(E_l) = \frac{\Omega_R(E_{tot}-E_l, V_R, N_R)}{\sum_l \Omega_R(E_{tot}-E_l, V_R, N_R)} \quad (\text{Eq. 3})$$

### **N.B!**

☞ Dans le cas où le microétat correspondant ( $l$ ) est dégénéré, la probabilité  $P_l(E_l)$  s'écrit comme suit :

$$P_l(E_l) = \frac{\Omega_S(E_l) \cdot \Omega_R(E_{tot}-E_l, V_R, N_R)}{\Omega_{tot}(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot})} \quad (\text{Eq. 4})$$

$\Omega_S(E_l)$  : Le nombre des microétats accessibles correspondant d'énergie  $E_l$  .

☞ Dans (Eq.1), le dénominateur  $\Omega_{tot}(E_{tot}, V_{tot}, N_{tot})$  n'est qu'une constante indépendante de microétat  $l$ .

Comme le thermostat (R) a un nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand que S, on a :  $E_l \ll E_R$ . Par conséquent, on a aussi  $E_l \ll E_{tot}$ . Ceci va nous permettre de développer la fonction  $\ln \Omega_R(E_{tot} - E_l)$  (qui varie dans le même sens que  $\Omega_R(E_{tot} - E_l)$ , mais beaucoup plus lentement) au voisinage de  $E_{tot}$ :

$$\ln \Omega_R(E_{tot} - E_l) = \ln \Omega_R(E_{tot}) - \left( \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{E=E_{tot}} E_l + \dots$$

et de nous restreindre au premier ordre. La dérivée partielle intervenant dans l'expression ci-dessus est évaluée à volume et nombre de particules constants.

Puisque :

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (\text{Eq.5})$$

et le paramètre

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{Eq.6})$$

est lié aux nombres d'états qui sont accessibles au système S par :

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (\text{Eq.7})$$

Donc,  $\left( \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E} \right)_{V,N} = \beta = \frac{1}{k_B T}$  et par suite :  $\ln \Omega_R(E_{tot} - E_l) = \ln \Omega_R(E_{tot}) - \beta E_l \Rightarrow$

$$\Omega_R(E_{tot} - E_l) = \Omega_R(E_{tot}) e^{-\beta E_l} \quad (\text{Eq.8})$$

Notant que :  $\Omega_R(E_{tot}) = \text{constante}$

Par conséquent, l'Eq.3 devient:

$$P_l(E_l) = \frac{\Omega_R(E_{tot}) e^{-\beta E_l}}{\sum_l \Omega_R(E_{tot}) e^{-\beta E_l}} = \frac{\Omega_R(E_{tot}) e^{-\beta E_l}}{\Omega_R(E_{tot}) \sum_l e^{-\beta E_l}} = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}}$$

$$P_l(E_l) = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \quad (\text{Eq.9})$$

Cette expression représente la **distribution canonique**

## 2.2. Fonction de partition canonique

En physique statistique on appelle la quantité  $\sum_l e^{-\beta E_l}$  au dénominateur dans l'expression (Eq.9) de la fonction de partition (Z) du système (S). Elle est donnée par :

$$Z = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad (\text{Eq.10})$$

## 3. Fluctuations d'une variable intérieure

Nous avons supposé jusqu'ici que le spectre en énergie du système est discret. S'il est continu, ou si les niveaux sont tellement proches les uns des autres qu'ils apparaissent comme continus au niveau macroscopique, la probabilité d'observer une énergie comprise entre E et  $E + \delta E$  ( $\delta E \ll E$ ) est égale à :

$$P_l(E_l) = \frac{\Omega_S(E)e^{-\beta E_l}}{Z} \quad (\text{Eq.11})$$

Où  $\Omega_S(E)$  est le nombre de microétats compris entre  $E$  et  $E + \delta E$ .

Si  $S$  est un système macroscopique normal,  $\Omega_S(E)$  croît fortement, alors que  $e^{-\beta E_l}$  est une fonction décroissante. Le produit  $\Omega_S(E)e^{-\beta E_l}$  est alors une fonction fortement piquée à la valeur  $E = \tilde{E} = \bar{E}$ .

Les fluctuations de  $P(E)$  autour de  $P(\tilde{E})$  seront d'autant plus faibles que le nombre de degrés de liberté du système est plus grand. Nous évaluerons ces fluctuations plus loin et nous verrons que la largeur relative de la distribution en énergie varie comme  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  où  $N$  est le nombre de particules.

Ces fluctuations sont donc négligeables pour un système macroscopique. Dans ce cas, l'ensemble canonique peut alors avantageusement remplacer l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés d'un système isolé, bien qu'il ne s'applique, en toute rigueur, qu'à un système en équilibre avec un thermostat.

**N.B !**

Nous avons supposé que (S) est couplé à un thermostat extérieur (R). Il est aussi possible d'utiliser l'ensemble canonique pour étudier les propriétés d'un sous-système appartenant à un système dont la température est égale à  $T$ . Cela permet par la suite d'étudier plus facilement les propriétés du système global. Dans ce cas, le rôle du thermostat est joué par la partie du système complémentaire au sous-système étudié. Par exemple, le sous-système peut être une molécule appartenant à un gaz parfait. Le reste du gaz joue, pour celle-ci, le rôle du thermostat. Cela peut être aussi l'atome d'un réseau cristallin à condition qu'il soit faiblement couplé (pour que les énergies soient additives) aux autres atomes. Le reste du réseau constitue alors un thermostat pour l'atome considéré, etc..

Il faut néanmoins garder à l'esprit que si l'on se place au niveau quantique, il faut être capable de distinguer le sous-système du reste pour pouvoir l'étudier. Ceci n'est pas toujours possible si les particules sont indiscernables.

## 4. Grandeurs thermodynamiques

### 4.1. Energie interne

Nous travaillons ici à volume  $V$  et nombre  $N$  de particules constants ( $V$  et  $N$  constants).

L'énergie interne est la valeur moyenne de l'énergie sur l'ensemble canonique, avec la

probabilité d'obtenir l'énergie :  $P_l(E_l) = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}}$

Alors l'expression de l'énergie moyenne est donnée par :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_l E_l P_l = \sum_l E_l \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \quad \cdot - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\sum_l E_l e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \Rightarrow \bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \frac{1}{k_B T}} = \frac{-K_B \partial \ln Z}{\partial \frac{1}{T}} = \frac{-K_B \partial \ln Z}{-\frac{1}{T^2} \partial T} \Rightarrow \\ &\bar{E} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 12})$$

### 4.2. Pression

Travaillons maintenant à  $T$  et  $N$  constants et supposons que le volume  $V$  du système change de manière quasi statique de la valeur  $V$  à la valeur  $V + dV$ . Ce changement entraîne une modification des niveaux d'énergie. Lorsqu'un système de l'ensemble est dans un microétat ( $l$ ) d'énergie ( $E_l$ ), la pression est donnée par :

$$P_l = -\left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (\text{Eq. 13})$$

La pression d'un système est une valeur moyenne calculée sur tout le système matériel.

$$\begin{aligned} \bar{P} &= \sum_l P_l P_l = \sum_l -\left(\frac{\partial E_l}{\partial V}\right)_{T,N} \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \\ \frac{\partial e^{-\beta E_l}}{\partial V} &= -\beta \frac{\partial E_l}{\partial V} \Rightarrow \bar{P} = \frac{\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \sum_l e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial V} \text{ Donc : } \bar{P} = \frac{1}{\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} = \\ &k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} \\ \bar{P} &= \frac{1}{\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 14})$$

### 4.3. Entropie

Supposons le nombre de particules  $N$  est constant. La fonction de partition dépend alors de deux variables  $T$  (ou  $B$ ) et  $V$ , soit  $S^c$  l'entropie canonique associé au système, avec :

$$S^c(T, V) = -k_B \sum_l P_l \ln(P_l) \quad \text{avec : } P_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \Rightarrow$$

$$S^c = -k_B \sum_l \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \ln \left( \frac{e^{-\beta E_l}}{\sum_l e^{-\beta E_l}} \right) \Rightarrow S^c = -k_B \sum_l \frac{1}{Z} e^{-\beta E_l} \left[ -\ln Z - \frac{E_l}{k_B T} \right] \quad \text{avec :}$$

$Z = Z(B, V) = Z(T, V)$  donc :

$$S^c = -k_B \sum_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} - \frac{E_l}{k_B T} + k_B \ln Z \Rightarrow$$

$$S^c = \frac{\bar{E}}{T} + k_B \ln Z \quad (\text{Eq. 15})$$

#### 4.4. Capacité calorifique

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] \quad \text{avec : } \beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow d\beta = \frac{1}{k_B T^2} dT \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\Rightarrow C_V = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\beta^2}{k_B T^2} K_B \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad \text{donc :}$$

$$C_V = K_B \beta^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N, V} \quad (\text{Eq. 16})$$

#### 4.5. Energie libre

On appelle énergie libre notée  $F$ , la grandeur thermodynamique donnée par :

$$F = U - TS \quad (\text{Eq. 17})$$

$U$  est l'énergie interne du système,  $T$  est sa température et  $S$  est son entropie.

$$F = U - TS \Rightarrow F = \bar{E} - TS^c = \bar{E} - T \left[ \frac{\bar{E}}{T} + k_B \ln Z \right] = -k_B T \ln Z$$

$$F = -k_B T \ln Z \quad (\text{Eq. 18})$$

Nous admettons, sans démonstration, que la relation (17), liant  $F$  et  $Z$ , est valable même si le nombre de particules varie. La relation entre l'énergie libre et la fonction de partition est particulièrement simple. Ceci n'est pas un accident. En thermodynamique, on sait que lorsque les variables indépendantes choisies sont  $T, V$  et  $N$ .

L'énergie libre est la fonction d'état qui est la plus appropriée pour traiter les problèmes. Dans le cas de l'ensemble canonique, où l'on a les mêmes variables indépendantes, c'est la fonction de partition qui joue ce rôle.

## 4.6. Potentiel chimique

En thermodynamique chimique, le potentiel chimique noté ( $\mu$ ) d'une espèce chimique est la variation d'énergie d'un système thermodynamique due à la variation de la quantité de cette espèce dans ce système. Donc, il correspond à la variation d'énergie  $E$  d'un système thermodynamique rapportée à la variation du nombre d'atomes  $N$ .

Nous avons supposé jusqu'ici que le nombre de particules,  $N$ , du système était constant. Supposons à présent qu'il puisse varier. Alors,  $Z = Z(T, V, N)$ . En différentiant l'équation (16), on obtient :

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT \text{ avec :}$$

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\Rightarrow dF = -PdV + TdS + \mu dN - TdS - SdT = -PdV - SdT + \mu dN$$

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN \quad (\text{Eq. 20})$$

En introduisant l'équation. 17,  $dF = -k_B d(T \ln Z)$  avec :  $Z = Z(T, V, N)$

$$dF = -k_B \left[ \ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} dT + T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} dN \right] \quad (\text{Eq. 21})$$

Mettant les équations 19 et 20 égales, alors le potentiel chimique sera exprimé par :

$$\mu = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (\text{Eq. 22})$$

### **N.B!**

☞ Le potentiel chimique peut être calculé par la même méthode que celle utilisée pour calculer la pression moyenne. En effet, le potentiel chimique ( $\mu_l$ ) associé au microétat ( $l$ ) est donné par l'équation :

$$\mu_l = \left( \frac{\partial E_l}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (\text{Eq. 23})$$

On trouve pour la valeur moyenne ( $\bar{\mu}$ ), que nous pouvons appeler ( $\mu$ ) car les fluctuations sont négligeables pour un système macroscopique, à nouveau l'expression (22).

## Conclusion

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

réservoir. L'énergie par contre n'est pas constante. L'ensemble des grandeurs thermodynamiques nécessaires pour la description physique de ce type de systèmes statistiques est introduit dans ce chapitre en fonction de la fonction de distribution canonique. L'utilisation de celle-ci se révèle un outil particulièrement puissant car il est souvent possible de séparer  $Z$  en un produit de contributions indépendantes. Ainsi, au lieu de résoudre un problème compliqué, on est amené à résoudre, de manière indépendante, plusieurs problèmes beaucoup plus simples.

# REFERENCES BIBIOLGRAPHIQUES

- [1] Thermodynamique statistique- Equilibre et or équilibre : Cours et exercices résolus, Michel Le Bellac, Fabrice Mortessagne, Dunod, (2001).
- [2] Physique statistique : Cours et exercices résolus, Christian Ngô et Hélène Ngô, 2<sup>ième</sup> édition, Dunod, 2000.
- [3] Thermodynamique statistique, Walter Greiner, (1999).
- [4] Cours de physique statistique, Ahmed Qachaou, Université Ibn Tofail, Maroc, (2015).
- [5] Physique statistique : Bases Théoriques et Applications, Julien Bok, Ecole Supérieure de physique et de Chimie Industrielles (ESPCI), Paris, France, (2017).
- [6] Physique statistique, F. Reif, Armand Colin, Paris, France, (1972).
- [7] Mécanique quantique, C. Texier, 2<sup>ième</sup> Edition, Dunod, Paris, France, (2015).
- [8] Physique statistique : Des processus élémentaires aux phénomènes collectifs, C. Texier et G. Roux, Dunod, Paris, France, (2017).
- [9] Statistical mechanics, R. K. Pathria and P. D. Beale, Academic Press, 3<sup>rd</sup> edition, Elsevier (2011).
- [10] Mécanique Quantique, C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, tomes 1 et 2 Hermann, Paris, France, (1973).

## EXERCICES PROPOSES

**I.1.** Soit  $X$  une variable aléatoire dont la fonction de densité de probabilité est la suivante :

$$f(X) = \begin{cases} \frac{1}{10\sqrt{X}} & \text{si } 0 < X < 25 \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

1. Démontrer que  $f(X)$  est une fonction de densité de probabilité normalisée.
2. Calculer  $p(9 < X < 16)$
3. Calculer l'espérance  $E(X)$ , la variance  $V(x)$  et l'écart-type  $\sigma(X)$ .

**I.2.** Soit  $X$  une variable aléatoire qui suit une loi binomiale de paramètre  $n = 20$  et  $p = \frac{1}{4}$ .

1. Déterminer la loi de probabilité de  $X$ .
2. Calculer l'espérance  $E(X)$ , la variance  $V(x)$  et l'écart-type  $\sigma(X)$ .
3. Calculer  $p(X \leq 3)$  et  $p(X > 1)$ .

**I.3.** Soit la distribution binomiale suivante :  $p(n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$  avec :  $n$  et  $N$  deux nombres entiers naturels ( $n \leq N$ ).  $p$  et  $q$  sont deux probabilités complémentaires : ( $p + q = 1$ ).

1. Montrer que si  $p \ll 1$  et  $n \ll N$  :  $(1 - p)^{N-n} \approx e^{-Np}$  et  $\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n$ .
2. Dédire que  $p(n, N) = p(n) = \frac{\mu^n}{n!} \bar{e}^\mu$  avec  $\mu = Np$ .
3. Vérifier la condition de normalisation de  $p(n)$ .
4. Montrer que  $\mu$  n'est autre que  $\bar{n}$ .

Nous donnons :  $e^x = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{x^n}{n!}$

**I.4.** Soit un marcheur qui se déplace, à chaque itération de  $\delta x = 40 \text{ cm}$  pendant  $\delta t = 2 \text{ s}$ , suivant un axe horizontal ( $OX$ ).

Soit  $p$  la probabilité qu'il aille à droite avec un pas de  $(+\delta x)$  et  $q$  est la probabilité qu'il aille à gauche avec un pas de  $(-\delta x)$ .

1. quelles est la probabilité  $p(N, n)$  de faire  $n$  pas à droite parmi  $N$  pas.

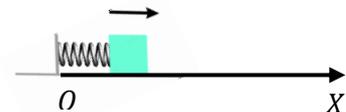
2. Calculer les moyennes  $\bar{n}$  et  $\bar{x}$ .
3. On fixe des valeurs de  $n = 60$  pas et  $N = 100$  pas, calculer la distance parcourue  $OM_{(n)}$  au bout de  $n$  pas.
4. Démontrer que le marcheur dérive d'une vitesse constante  $v$ .
5. Calculer la variance  $V(x)$  et l'écart-type  $\sigma(X)$ .

On donne la formule du binôme :  $(x + y)^a = \sum_b \frac{a!}{b!(a-b)!} x^b y^{a-b}$

**II.1.** Soient deux niveaux d'énergie  $\mathcal{E}_1$  et  $\mathcal{E}_2$  dégénérés respectivement 1 fois et 2 fois. Deux particules A et B identiques supposées discernables sont distribuées sur ces deux niveaux.

1. Montrer par un schéma simplifié les états macroscopiques et microscopiques accessibles.
2. Si les particules A et B sont indiscernables, quels sont les états macroscopiques et microscopiques possibles.
3. Si ces particules indiscernables sont des électrons, combien reste-t-il des états microscopiques et macroscopiques compatibles avec leur nature quantique ?

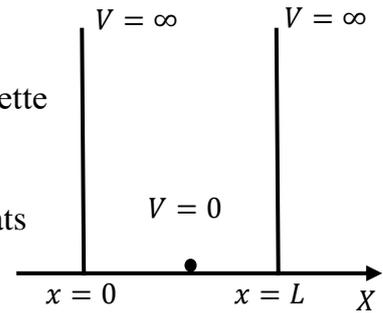
**II.2.** Considérons un oscillateur harmonique en vibration sur un axe  $(OX)$  unidimensionnel (Figure ci-contre).



Le mouvement de cet oscillateur est repéré par sa position  $x$  et son impulsion  $p_x$ .

1. Donner l'expression de l'énergie totale ( $E_T$ ) de cet oscillateur.
2. Déterminer l'espace des phases qui exprime les états accessibles à cet oscillateur.
- Admettons que les états d'énergie quantifiée ( $E_n$ ) de cet oscillateur sont donnés par l'expression suivante :  $E_n = (\frac{1}{2} + n)\hbar\omega$ ,  $n$  est un entier naturel ( $n \in \mathbb{N}$ ).
3. Calculer l'énergie  $E_n$  et le degré de dégénérescence  $g$  des cinq premiers états.
4. Tracer le diagramme d'énergie correspondant.
5. Calculer les probabilités  $P(E = \frac{3}{2}\hbar\omega)$  et  $P(E = \frac{5}{2}\hbar\omega)$ .
6. Calculer le nombre d'états  $\phi(E)$  d'énergie  $E < E_n$ .
7. Dédire que la densité d'états  $\rho(E)$  est constante.

**II.3.** Soit une particule de masse  $m$  libre en mouvement est contrainte de se déplacer entre deux murs de potentiel  $V$  infinis séparés par une distance  $L$  (Figure ci -contre).



1. Déterminer l'espace en phases des états accessibles à cette particule.
2. Déterminer l'expression de l'énergie  $E_n$  des  $n$  états accessibles.
3. Calculer le degré de dégénérescence  $g$  de chaque état.
4. Calculer le nombre d'états  $\phi(E)$  d'énergie  $E < E_n$ .
5. Déterminer le nombre d'états  $\delta\phi(E)$  localisés d'énergie compris entre  $E$  et  $E + \delta E$ .
6. Déduire l'expression de la densité d'états  $\rho(E)$ .

**II.4.** Les niveaux d'énergie  $E_n$  d'un oscillateur harmonique à deux dimensions sont donnés par l'expression suivante :  $E_n = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega$ . Où :  $n_x, n_y$  des entiers naturels.

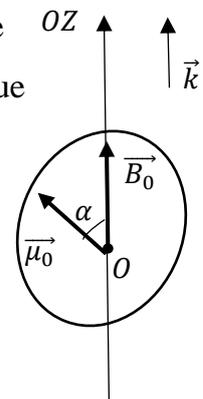
1. Calculer l'énergie  $E_n$  et le degré de dégénérescence  $g$  des cinq premiers niveaux.
2. Exprimer  $g$  en fonction de  $n$ .
3. Tracer le diagramme d'énergie correspondant.
4. Calculer les probabilités  $P(E = 2 \hbar\omega)$  et  $P(E = 4 \hbar\omega)$

**II.5.** Soit une particule de masse  $m$  libre en mouvement confinée dans une boîte cubique de côté  $L$ .

1. Déterminer l'expression de son énergie quantifiée  $E_n$ .
2. Déduire le degré de dégénérescence  $g$  des dix premiers niveaux d'énergie.
3. Tracer le diagramme d'énergie correspondant.

**II.6.** Soit un système de  $N$  particules fixes et identiques de spin  $\frac{1}{2}$  et de moment magnétique individuel  $\vec{\mu}_0$ . Le moment magnétique  $\vec{\mu}_0$  de chaque particule a deux orientations possibles (vers le haut  $\uparrow$  ou vers le bas  $\downarrow$ ).

On place le système dans une région où règne un champ magnétique  $\vec{B}_0$  orienté suivant un axe fixe ( $OZ$ ). (Voir la figure ci-contre).



1. Donner l'expression de l'énergie d'interaction  $E$  entre  $\vec{\mu}_0$  et  $\vec{B}_0$ .

2. Déterminer les états d'énergie accessibles à une particule quand le système atteint l'équilibre thermodynamique.
  - On suppose que le système est formé de quatre particules ( $N=4$ ). L'orientation du moment magnétique  $\vec{\mu}_i$  d'une particule ( $i$ ) est représentée par un nombre entier  $\sigma_i = \pm 1$ ,  $i = 1,2,3,4$ .
3. Donner dans un tableau les valeurs de  $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$  ainsi que les valeurs de l'énergie total  $E_T$  et du moment magnétique total  $\vec{\mu}_T$  du système à l'équilibre thermodynamique.
4. Tracer le diagramme d'énergie  $E_T$ .
5. Déterminer le nombre total d'états accessibles à ce système.
6. Calculer les probabilités  $p(E_T)$  pour chaque valeur  $E_T$  calculée .
7. Tracer la fonction de probabilité  $p(E_T)$ .
8. Calculer la moyenne  $\overline{E_T}$ .
  - Qu'en déduisez-vous ?

**II.7** Soit un électron d'énergie  $E_n = 1 \text{ eV}$  confiné dans une boîte quantique cubique de côté  $L = 1 \text{ mm}$ .

1. Déterminer la fonction d'onde  $\psi(r)$  de l'électron en régime stationnaire.
2. Calculer la longueur d'onde  $\lambda$  correspondante.
3. Démontrer que même pour un seul électron, l'approximation continue est vérifiée pour des énergies  $\delta E \ll E$ .
4. Déterminer le volume occupé pour un seul microétat dans l'espace des phases ( $\varepsilon$ ) de coordonnées généralisées  $\vec{R}_j(\vec{r}_j, \vec{k}_j)$ ,  $j = 1,2,3$ .
5. Calculer le nombre de microétats  $\phi(E)$  pour des énergies  $E < E_n$ .
6. Dédire l'expression de la densité d'états  $\rho(E)$ .
7. Démontrer que  $\rho(E) dE = \frac{V}{h^3} dp$  où :  $h$  représente la constante de Plank et  $p$  est la quantité de mouvement de l'électron.
  - Soit  $A$  une observable quelconque qui caractérise l'électron confiné.
8. Calculer la moyenne de  $(\bar{A})$ .
9. Dédire l'expression de la densité de phases  $\rho(\vec{r}, \vec{p})$  dans l'espace des phases ( $\varepsilon$ )

**III.1.** Un récipient de volume  $V$  contient un gaz de  $N$  molécules (gaz parfait). On donne  $P$ , la probabilité de trouver une molécule dans un petit volume  $v$ . Supposons que cette probabilité est la même en tout point du volume  $V$ .

1. Ecrire l'expression de la probabilité  $P$ .
2. Déterminer l'expression de la probabilité  $P(n)$  pour qu'il y ait exactement  $n$  molécules dans le petit volume  $v$ .
3. En déduire le nombre moyen des molécules ( $\bar{n}$ ) dans le petit volume  $v$ .
4. Montrer que si  $v \ll V$ ,  $P(n)$  peut s'écrire sous la forme suivante :  $P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}$

**III.2.** Un ensemble statistique présente  $m$  variables aléatoires  $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_m\}$  dont la distribution de probabilités est  $\{P_j\}_{j=1,2,\dots,m}$ . Soit  $G$  une grandeur physique définie par :

$$G = -k \sum_{j=1}^{j=m} P_j \ln P_j \quad K = \text{constante} > 0$$

1. En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, déterminer la probabilité ( $P_j$ ) dans le cas où  $G$  soit maximale.
2. Dans ce cas, que représentent  $x_m$  et  $G$  ?

Méthode des multiplicateurs de Lagrange :  $\lambda \sum_j P_j = \lambda$ ,  $\lambda = \text{constante} > 0$

**III.3.** Considérons un gaz de  $N$  particules identiques en interaction contenu dans un volume  $V$ . Le nombre de microétats accessibles  $\phi(E)$  est donné par l'expression suivante :  $\phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N}$

Où :  $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg /s}$  (Constante de Planck),  $C_n = \frac{\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2})!}$  et  $R = (2mE)^{1/2}$ .

1. Ecrire l'expression finale de  $\phi(E)$ .
2. Déterminer le nombre d'états  $\delta\phi(E) = \Omega(E)$  trouvés dans un intervalle d'énergie compris entre  $E$  et  $E + \delta E$ .
3. Calculer la densité d'états  $\rho(E)$ .
4. En utilisant la définition statistique de l'entropie  $S$  :  $S = k_B \ln(\Omega(E))$

Où  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg /s}^2 \text{ K}$  (Constante de Boltzmann).

- Démontrer que pour  $N \gg$  et  $\delta E \ll E$ ,  $S$  peut s'écrire sous la forme suivante :

$$S(E, V, N) = k_B N \left[ \ln \left( \frac{4\pi m E}{3N h^2} V^{2/3} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right]$$

- Pour le calcul de l'entropie  $S$  en utilisant, également, l'approximation de Sterling :

Si  $x \gg 1$  :  $\ln(x - 1)! \approx \ln(x)! \approx x \ln(x) - x$ .

**III.4.** On considère une mole d'un cristal composé de  $N$  atomes identiques disposés dans un réseau cristallin tridimensionnel régulier. Chaque atome est susceptible d'effectuer des oscillations harmoniques suivant chacune des trois directions  $(OX)$ ,  $(OY)$  et  $(OZ)$  indépendamment des atomes voisins. Donc, ces  $N$  atomes interagissent très faiblement les uns avec les autres et constituent un réservoir de chaleur à une température  $T$ . En mécanique quantique on montre que l'atome est susceptible d'effectuer des oscillations d'énergie quantifiée :  $E_1 = E, E_2 = 2E, E_3 = 3E, \dots, E_n = nE$  (niveaux non dégénérés)

- Soit  $Z(T) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{E}{k_B T}}}$  la fonction de partition correspondante à la distribution des atomes entre leurs différents états d'énergie.

1. Donner la probabilité  $P_i(E_i)$  de trouver un atome dans un niveau d'énergie  $E_i$ .
2. Donner l'expression de l'énergie moyenne ( $\bar{E}$ ) associée au mouvement vibratoire d'un atome dans une seule direction.
3. En déduire  $\bar{E}_{XYZ}$  dans les trois directions  $(OX)$ ,  $(OY)$  et  $(OZ)$ .
4. Déduire l'expression de l'énergie interne moyenne  $U$  résultante de toutes les vibrations des  $N$  atomes.

Données numériques :

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg / s}^2, N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, E = k_B \theta, \theta = 400 \text{ K}, T = 20 \text{ K}.$$

**III.5.** Une caractérisation optoélectronique d'un matériau semiconducteur révèle la présence des états d'énergie localisés dans le gap liés aux défauts présents. Supposons que ces défauts sont indépendants (sans interaction), localisés spatialement (discernables) et qui ne peuvent se trouver que dans deux états d'énergie que l'on note  $E_0$  et  $E_1$  ( $E_1 > E_0$ ). Le semiconducteur est maintenu à une température  $T$ . Soit  $z =$

$\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$  la fonction de partition microcanonique correspondante à la distribution de chaque défaut entre ses différents états d'énergie. En posant :  $E = E_1 - E_0$ .

1. Déterminer la fonction de partition  $z$  d'un seul défaut en fonction de  $E_0$ ,  $E$  et de  $\beta = 1/k_B T$ .

2. Exprimer la fonction de partition canonique  $Z$  correspondante à  $N$  défauts.

3. Calculer l'énergie interne  $U(E, T, N)$  de l'ensemble de  $N$  défauts.

4. Dédire que l'énergie libre  $F$  de cet ensemble s'écrit :

$$F(E, T, N) = -k_B T \ln[Z] = N E_0 - N k_B T \cdot \ln(1 + e^{-\beta E})$$

5. En déduire l'entropie canonique  $S(E, T, N)$  sachant qu'il est exprimé par :  $S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V$

6. A partir de l'expression trouvée de l'énergie  $U$ , discuter les occupations des niveaux  $E_0$  et  $E_1$  dans les cas où  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$ .

## SOLUTIONS DES EXERCICES

**I.1.** 1. Démonstration que  $f(X)$  est une fonction de densité de probabilité normalisée :

$f(X)$  est normalisée, si :  $\int_0^{25} f(X) dX = 1$  ,  $\int_0^{25} f(X) dX = \int_0^{25} \frac{1}{10\sqrt{X}} dX =$

$$\frac{1}{5} x^{1/2} \Big|_0^{25} = 1$$

2. Calcule de la probabilité  $p(9 < X < 16)$  :

$$p(9 < X < 16) = \int_9^{16} \frac{1}{10\sqrt{X}} dX = \frac{1}{5} x^{1/2} \Big|_9^{16} = \frac{1}{5}$$

3. Calcul de l'espérance  $E(X)$ , la variance  $V(x)$  et l'écart-type  $\sigma(X)$  :

$$E(X) = \int_0^{25} Xf(X) dX = \int_0^{25} X \frac{1}{10\sqrt{X}} dX = \frac{1}{15} x^{3/2} \Big|_0^{25} = \frac{25}{3} = 8.33$$

$$V(x) = \overline{X^2} - \overline{X}^2 \text{ avec : } \overline{X^2} = \int_0^{25} X^2 f(X) dX = \int_0^{25} X^2 \frac{1}{10\sqrt{X}} dX = \frac{1}{25} x^{5/2} \Big|_0^{25} =$$

125 donc :

$$V(x) = 125 - 8.33^2 = 55.61$$

$$\sigma(X) = \sqrt{V(x)} = \sqrt{55.61} = 7.45.$$

**I.3.** 1.a. Démonstration que  $(1 - P)^{N-n} \approx e^{-NP}$  :

$\ln(1 - P)^{N-n} = (N - n) \ln(1 - P)$  et puisque  $P \ll 1 \Rightarrow \ln(1 - P) \cong -P$  et  $n \ll N \Rightarrow n \cong N$  donc :  $\ln(1 - P)^{N-n} \approx -NP \Rightarrow (1 - P)^{N-n} \approx e^{-NP}$

1.b. Démonstration que  $\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n$

$$\frac{N!}{(N-n)!} = \frac{N(N-1)(N-2)(N-3) \dots \dots (N-(n-1))(N-n)!}{(N-n)!} \Rightarrow$$

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)(N-2)(N-3) \dots \dots (N-(n-1)) \text{ et puisque } n \ll N \Rightarrow$$

$$\frac{N!}{(N-n)!} = NNNN \dots = N^n. \text{ Par la suite, on aura : } \frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n$$

2. D'après les résultats précédents, on aura :  $p(n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1 - P)^{N-n} =$

$$\frac{N^n}{n!} p^n e^{-NP} = \frac{NP^n}{n!} e^{-NP} \text{ et puisque } \mu = NP \Rightarrow p(n, N) = \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu}$$

3. La normalisation de  $p(n, N)$

$$\sum_{n=0}^{\infty} p(n, N) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu^n}{n!} \bar{e}^\mu = \bar{e}^\mu \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mu^n}{n!} = \bar{e}^\mu e^{+\mu} = 1 \text{ donc : } \sum_{n=0}^{\infty} p(n, N) = 1$$

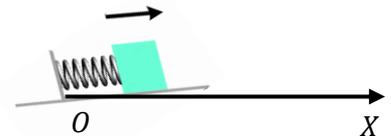
3. Démonstration que  $\bar{n} = \mu$

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n p(n, N) = \bar{e}^\mu \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \mu^n}{n(n-1)!} = \bar{e}^\mu \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu^n}{(n-1)!} = \bar{e}^\mu \mu \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu^{n-1}}{(n-1)!} \text{ et}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu^{n-1}}{(n-1)!} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\mu^m}{m!} = \bar{e}^\mu \text{ donc : } \bar{n} = \bar{e}^\mu \mu e^{+\mu} = \mu$$

**II.2.** 1. L'expression de l'énergie totale ( $E_T$ ) de l'oscillateur :

$$E_T = \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} k x^2 + \frac{P_x^2}{2m}$$



$k$  présente la constante de raideur de l'oscillateur.

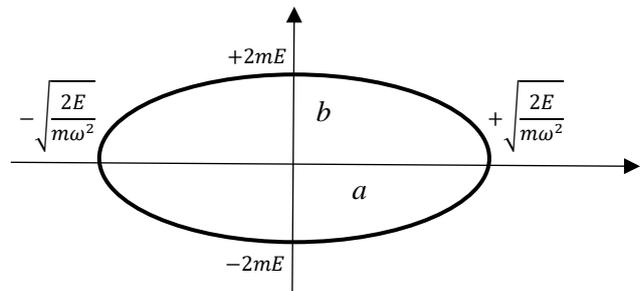
$P_x$  présente l'impulsion (quantité de mouvement) de l'oscillateur

2. Détermination de l'espace des phases :

$$E = \frac{1}{2} k x^2 + \frac{P_x^2}{2m} \Rightarrow \frac{x^2}{\left(\sqrt{\frac{2E}{k}}\right)^2} + \frac{P_x^2}{(2mE)^2} = 1 \text{ c'est une équation d'une ellipse de la}$$

forme :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \text{ ici, la pulsation } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$



Donc l'espace des phases est un ellipse qui contient les états accessibles de l'oscillateur.

3. Calcul de l'énergie  $E_n$  et le degré de dégénérescence  $g$  des cinq premiers états :

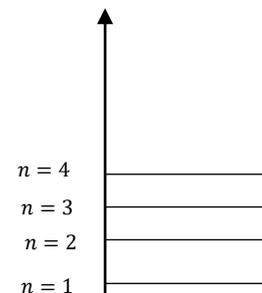
Niveau 1 ( $n = 0$ ) :  $E_n = \frac{1}{2} \hbar \omega$  et  $g = 1$  (Niveau fondamental)

Niveau 2 ( $n = 1$ ) :  $E_n = \frac{3}{2} \hbar \omega$  et  $g = 1$  Niveau excités

Niveau 3 ( $n = 2$ ) :  $E_n = \frac{5}{2} \hbar \omega$  et  $g = 1$

Niveau 4 ( $n = 3$ ) :  $E_n = \frac{7}{2} \hbar \omega$  et  $g = 1$

Niveau 5 ( $n = 4$ ) :  $E_n = \frac{9}{2} \hbar \omega$  et  $g = 1$



**Diagramme d'énergie des 5 premiers niveaux**

5. Calcul des probabilités  $P(E = \frac{3}{2} \hbar \omega)$  et  $P(E = \frac{5}{2} \hbar \omega)$  :

$$P(E = \frac{3}{2} \hbar \omega) = P(E = \frac{5}{2} \hbar \omega) = \frac{1}{5}$$

6. Calcul du nombre d'états  $\phi(E)$  d'énergie  $E < E_n$  :

$$\phi(E) = n = \frac{E - \hbar\omega}{\hbar\omega} \text{ car } g = 1 \text{ pour chaque niveau.}$$

7. Calcul de la densité d'états  $\rho(E)$  :

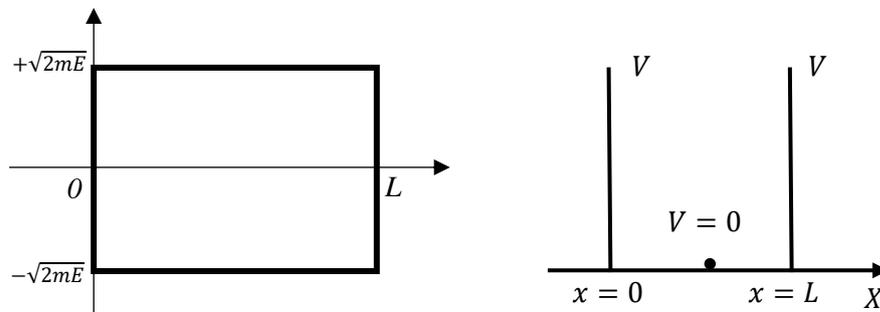
$$\rho(E) = \frac{d\phi(E)}{dE} = \frac{1}{\hbar\omega} = \text{constante}$$

### II.3. 1. Détermination de l'espace des phases :

L'énergie totale de cet oscillateur est :

$$E_T = \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} m v_x^2 \text{ et puisque la particule est libre alors:}$$

$E_T = \frac{P_x^2}{2m} \Rightarrow P_x = \pm\sqrt{2mE_T}$  donc l'espace des phases est schématisé ci-contre par ce rectangle



2. L'expression de l'énergie  $E_n$  des  $n$  états accessibles :

D'après l'équation de Schrödinger :  $H\psi = E\psi$  la solution prise pour l'approximation d'un gae libre est :  $\psi(x, t) = A \sin(k_x x + \varphi)$  avec :  $\psi(0) = \psi(L) = 0$  donc : pour

$$\begin{cases} \psi(0) = 0 \Rightarrow \varphi = 0 \\ \psi(L) = 0 \Rightarrow k_x L = n_x \pi, n_x \in N^* \end{cases} \text{ et puisque : } E = \frac{P_x^2}{2m} \text{ et } P_x = \hbar k_x = \hbar \frac{n_x \pi}{L} \text{ on}$$

aura :

$$E = \frac{\hbar^2 \left(\frac{n_x \pi}{L}\right)^2}{2m} \Rightarrow E = E_{n_x} = \left(\frac{\pi \hbar^2}{2mL^2}\right) n_x^2$$

3. Calcul du degré de dégénérescence  $g$  de chaque état :

D'après l'expression de  $E_{n_x}$ , on remarque que pour chaque valeur prise de  $n_x$ , on a une seule valeur de  $E_{n_x}$  correspondante  $\Rightarrow g = 1$

4. Calcul de nombre d'états  $\phi(E)$  d'énergie  $E < E_n$  :

$$\phi(E) = n_x = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{2mE}$$

5. Détermination du nombre d'états  $\delta\phi(E)$  localisés d'énergie compris entre  $E$  et  $E + \delta E$  :

$$\delta\phi(E) = \frac{d\phi(E)}{dE} \delta E = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{2mE} \frac{\delta E}{E}$$

6. L'expression de la densité d'états  $\rho(E)$  :

$$\rho(E) = \frac{d\phi(E)}{dE} = \frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}}$$

**III.2.** 1. Détermination de la probabilité ( $P_j$ ) :

$G = -k \sum_{j=1}^{j=m} P_j \ln P_j$   $K > 0$ ,  $G$  est maximal si :  $\frac{\partial G}{\partial P_j} = 0 \forall 1 \leq j \leq m$ . Ceci donne un système de  $m$  équations différentielles dont les inconnues sont les ( $P_j$ ). Mais puisque  $\sum_j (P_j) = 1$  donc les  $m$  inconnues ne seront plus indépendantes et on aura  $(m - 1)$  inconnues indépendantes. A la fin, on aura un système de  $m$  équations différentielles avec  $(m - 1)$  inconnues indépendantes.

Pour compléter le jeu de  $m$  inconnues indépendantes, on ajoute une constante inconnue ( $\lambda$ ) et suivant la méthode des multiplicateurs de Lagrange:  $\lambda \sum_j (P_j) = \lambda$ .  $G$  est maximal  $\Rightarrow G' = \sum_j [\lambda P_j - K P_j \ln P_j]$ . C'est une équation «équivalente à la première mais elle présente  $m$  équations avec  $m$  inconnues indépendantes. Alors :  $\frac{\partial G}{\partial P_j} = 0 \Rightarrow \lambda -$

$[K \ln (P_j) + K] = 0 \Rightarrow P_j = e^{\lambda-K/K} = \text{constante}$  (car  $\lambda$  et  $K$  sont des constantes)

$$P_j = e^{\lambda-K/K} \Rightarrow \sum_j (P_j) = m P_j = 1 \Rightarrow P_j = \frac{1}{m} \forall 1 \leq j \leq m.$$

2. Si  $P_j = \frac{1}{m} \forall 1 \leq j \leq m$  et  $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_m\}$  sont des variables aléatoires associées à la probabilité  $P_j$ , alors : les  $x_m$  représentent les microétats accessibles et  $G =$

$$-km \frac{1}{m} \ln \frac{1}{m}$$

$G = -K \ln \left( \frac{1}{m} \right)$  qui représente l'entropie du système.

**III.3.** 1. L'expression finale de  $\phi(E)$  :

$$\phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N} = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{3N/2}$$

2. Détermination de nombre d'états  $\delta\phi(E) = \Omega(E)$  :

$$\delta\phi(E) = \frac{d\phi(E)}{dE} \delta E = \Omega(E) \text{ avec :}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\phi(E)}{dE} &= \frac{\partial}{\partial E} \left[ \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{3N/2} \right] \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{3N}{2} (2m)^{3N/2} (E)^{\frac{3N}{2}-1} \Rightarrow \delta\phi(E) \\ &= \frac{3N}{2} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2} \delta E}{\left(\frac{3N}{2}\right)! E} \end{aligned}$$

3. Calcul de la densité d'états  $\rho(E)$  :

$$\rho(E) = \frac{d\phi(E)}{dE} = \frac{3N}{2} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{1}{E}$$

4. Calcul de l'entropie  $S$  :

$$S = k_B \ln(\Omega(E)) = S = k_B \ln(\delta\phi(E)) = k_B \ln \left[ \frac{3N}{2} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2} \delta E}{\left(\frac{3N}{2}\right)! E} \right]$$

$$S = k_B \ln \left[ \frac{3N}{2} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2} \delta E}{\frac{3N}{2} \left(\frac{3N-1}{2}\right)! E} \right] = k_B \left[ \ln \left( \frac{(2\pi mEV^{2/3})}{h^2} \right)^{3N/2} - \ln \left( \frac{3N}{2} - 1 \right)! + \ln \frac{\delta E}{E} \right]$$

$$\text{et puisque } N \gg \Rightarrow \frac{3N}{2} \gg \Rightarrow. \text{ Donc : } S = k_B \left[ \ln \left( \frac{(2\pi mEV^{2/3})}{h^2} \right)^{3N/2} - \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{3N}{2} \right)! + \frac{3N}{2} \right]$$

$$\text{et } \ln \left( \frac{3N}{2} - 1 \right)! \approx \ln \left( \frac{3N}{2} \right)! = \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$$

En plus, si  $N \gg \Rightarrow \frac{\delta E}{E}$  est un terme négligeable devant les autres termes. Donc :

$$S = k_B \left[ \frac{3N}{2} \ln \frac{(4\pi mEV^{2/3})}{3Nh^2} + \frac{3}{2} \right] = k_B N \left[ \ln \left( \frac{(4\pi mEV^{2/3})}{3Nh^2} \right)^{3N/2} + \frac{3}{2} \right]$$