Département
des Sciences Physiques

UFR DES SCIENCES UVSQ université PARIS-SACLAY

Physique Statistique

Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines

Emmanuel Marcq, Kamel Boukheddaden

emmanuel.marcq@uvsq.fr

Année universitaire 2025 – 2026

Table des matières

A. Dénombrement et probabilités – Marches aléatoires **9**

I. Dénombrement . . . 9

I.1. Arrangements et coefficients binomiaux . . . 9

I.2. Formules du binôme . . . 10

I.3. Formules de Stirling . . . 10

II. Rappel de probabilités . . . 11

II.1. Définitions – Loi des grands nombres . . . 11

II.2. Lois de composition . . . 12

II.3. Lois de probabilités et moments . . . 12

II.4. Un exemple : la loi binômiale . . . 13

II.5. Marche aléatoire à une dimension . . . 14

B. Rappels de thermodynamique **17**

I. Quelques définitions . . . 17

I.1. Intensivité/extensivité . . . 17

I.2. Équations d'état . . . 17

II. Principes de la thermodynamique . . . 17

II.1. Premier principe . . . 17

II.2. Second principe . . . 18

III. Fonctions d'état . . . 19

III.1. Enthalpie . . . 19

III.2. Énergie libre . . . 20

III.3. Enthalpie libre . . . 20

IV. Le gaz parfait . . . 20

IV.1. Équation d'état . . . 20

IV.2. Expression de l'entropie . . . 21

IV.3. Détente de Joule . . . 21

IV.4. Théorie cinétique simplifiée du gaz parfait monoatomique . . . 21

C. Description statistique des systèmes de particules 23

I. Description des microétats d'un système . . . 23

I.1. Description quantique . . . 23

I.2. Description classique : l'espace des phases . . . 24

II. Dénombrement des microétats . . . 26

II.1. Densité d'états . . . 26

II.2. Principe ergodique . . . 27

II.3. Entropie statistique . . . 28

D. Ensemble microcanonique 29

I. Définitions préliminaires . . . 29

I.1. Paramètres de contrôle . . . 29

I.2. Grandeurs conservées . . . 29

I.3. Paramètres extérieurs et variables internes . . . 29

II. Distribution microcanonique . . . 29

II.1. Postulat fondamental . . . 30

II.2. Entropie microcanonique . . . 30

III. Propriétés et comportement d'un système isolé . . . 30

III.1. Distribution de probabilité d'une variable interne X . . . 30

III.2. Évolution spontanée après relâchement d'une contrainte . . . 31

IV. Équilibre entre sous-systèmes d'un système isolé . . . 31

IV.1. Température microcanonique . . . 31

IV.2. Généralisation . . . 32

E. Ensemble canonique 33

I. Distribution canonique . . . 34

I.1. Définition du thermostat . . . 34

I.2. Probabilité d'un microétat . . . 35

I.3. Distribution d'une variable interne : l'énergie . . . 35

II. Fonction de partition . . . 36

II.1. Définition . . . 36

II.2. Propriétés . . . 37

II.3. Relâchement d'une contrainte . . . 38

III. Description des systèmes de particules indépendantes 38
III.1. Formules générales 38
IV. Distribution canonique en mécanique classique 39
IV.1. Formules fondamentales 39
IV.2. Théorème d'équipartition de l'énergie 40

Introduction

Considérons un verre d'eau contenant 100 mL d'eau pure à une température de 20°C et une pression de 1 atm. La masse d'eau contenue dans ce verre est donc de 100 g, répartie de façon égale entre environ $N = 3{,}3 \cdot 10^{24}$ molécules d'eau d'une taille individuelle d'environ 10^{-10} m. La vitesse de chacune de ces molécules est d'environ 640 m/s et comme elles ne sont séparées de moins de 10^{-9} m en moyenne, les chocs sont très fréquents. L'immensité du nombre N de molécules sépare nettement deux échelles : microscopique (moléculaire) et macroscopique (verre d'eau). L'ordre de grandeur de N (voisin du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}) est difficilement concevable : il est un million de fois supérieur au nombre de feuilles de papier que l'on pourrait faire tenir entre la Terre et le Soleil, ou encore mille fois supérieur au nombre de litres d'eau contenus dans tous les océans terrestres. Il nous est donc impossible de modéliser individuellement chacune de ces molécules d'eau au cours du temps : à compter que l'on puisse avoir accès à toutes les conditions initiales (position, vitesse) pour chaque molécule, nul ordinateur ne peut résoudre un système couplé de 10^{23} équations différentielles.

Cependant, pour accéder aux propriétés macroscopiques de ce verre d'eau, nous n'en avons heureusement pas besoin : la thermodynamique classique nous fournit les réponses voulues (l'eau va-t-elle s'évaporer ? Combien d'énergie dois-je apporter pour augmenter sa température de 1°C ? etc.) à condition de lui fournir quatre paramètres : le nombre total N de molécules d'eau, le volume V occupé, la pression P au sein du liquide et sa température T. Un de ces paramètres est même redondant car nous disposons d'une équation d'état $N = f(P, V, T)$ qui nous donne ici par exemple la masse volumique de l'eau dans les conditions standard de température et de pression. La thermodynamique classique consiste en la manipulation des fonctions d'état et des autres grandeurs thermodynamiques du système : énergie libre, entropie, etc. Tout physicien doit donc garder à l'esprit les deux représentations du verre d'eau : en tant que collection agitée d'un nombre immense de particules en mouvement incessant et collisions permanentes, et simultanément en tant que système au repos entièrement décrit par quatre nombres. L'objet de la physique statistique est d'expliquer les propriétés macroscopiques d'un système à partir des propriétés microscopiques de ses constituants. Elle partage donc ses objets d'étude avec la thermodynamique classique – en particulier, elle ne s'applique qu'aux systèmes en équilibre thermodynamique. Elle permet en outre d'apporter un éclairage nouveau et une interprétation plus intuitive des concepts appris en thermodynamique. La grande généralité de ses méthodes trouve en outre application dans les domaines les plus variés des sciences actuelles (astrophysique, biophysique, physique des matériaux) et même en dehors (finance). Elle constitue donc, au même titre que les théories fondamentales comme la mécanique quantique et la théorie de la relativité, un socle

théorique que se doit de maîtriser tout physicien. Ce cours a pour objet d'en apporter une initiation.

Repères historiques

1597 invention du thermomètre par Galilée.

1600-1700 premiers travaux sur le vide (Pascal, Torricelli).

1700-1800 chimie quantitative (Lavoisier), découverte empirique des machines thermiques (Watt, Newcomen).

1800-1850 thermodynamique classique : Carnot, Joule, Clapeyron, Clausius, Kelvin.

1850-1900 physique statistique : Clausius, Maxwell, Boltzmann, Gibbs

1900-1950 statistiques quantiques : Einstein, Planck, Fermi, Dirac

1950- physique statistique hors-équilibre, simulations numériques : Prigogine, Von Neumann

Un atome ou une molécule mesure environ 10^{-10} m. La distance typique entre deux molécules est de cet ordre de grandeur dans les phases condensées (liquide, solide) et environ 10 fois plus grande pour les gaz dans les conditions usuelles. Dès qu'un système possède plus de 10^8 particules, on peut le considérer comme **macroscopique**. Soit un volume de l'ordre du micromètre cube au minimum de n'importe quel matériau. Lorsqu'un tel volume est suffisamment petit comparé à l'ensemble du système, on peut alors définir une échelle dite **mésoscopique**, intermédiaire entre microscopique et macroscopique. Le passage d'une échelle à l'autre implique, tant du point vue expérimental que théorique, que l'on réalise des moyennes sur un grand nombre d'événements ou de situations concernant des entités microscopiques identiques. De ce fait, des notions élémentaires de calcul des probabilités feront l'objet du chapitre suivant.

A. Dénombrement et probabilités – Marches aléatoires

I. Dénombrement

I.1. Arrangements et coefficients binomiaux

Les modèles microscopiques rencontrés en physique statistique exigent souvent de dénombrer des arrangements ou des combinaisons de k particules parmi n. Dans un arrangement, l'ordre des objets importe, alors que cet ordre est indifférent pour une combinaison. Commençons donc par établir l'expression du nombre d'arrangements de k objets parmi n : nous avons n possibilités pour le choix du premier objet de l'arrangement, puis $(n-1)$ pour le deuxième – puisqu'on ne peut plus choisir le premier, déjà pris – et ainsi de suite jusqu'à $(n-k+1)$ pour le k-ième et dernier objet à choisir. En utilisant la notation factorielle $n! = 1 \times 2 \times \ldots \times n$, on a :

$$A_k^n = n \times (n-1) \times \ldots \times (n-k+1) = \frac{n!}{(n-k)!}$$

Pour le nombre $\binom{n}{k}$ de combinaisons de k objets parmi n, il faut identifier entre eux les arrangements identiques à une permutation près de leurs éléments. Cela revient donc à diviser par le nombre de permutations parmi k éléments, soit $k!$. On obtient alors l'expression :

$$\binom{n}{k} = \frac{A_k^n}{k!} = \frac{n!}{k! \times (n-k)!}$$

Les nombres $\binom{n}{k}$ sont aussi appelés **coefficients binômiaux**, et peuvent se calculer aisément grâce à la relation de récurrence $\binom{n}{k} + \binom{n}{k+1} = \binom{n+1}{k+1}$ et des valeurs $\binom{n}{0} = 1$ et $\binom{n}{n} = 1$. Une telle construction peut se représenter sous la forme du *triangle de Pascal*, dont voici les 5 premières lignes pour n allant de 0 à 4 :

On voit ainsi que les $\binom{n}{k}$ à n fixé sont symétriques par rapport à $k = n/2$: $\forall k \in [\![0..n]\!]$, $\binom{n}{k} = \binom{n}{n-k}$. Le maximum se situe alors autour de $k = n/2$.

$$
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & & & & 1 & & & & & \\
 & & & & 1 & & 1 & & & & \\
 & & & 1 & & 2 & & 1 & & & \\
 & & 1 & & 3 & & 3 & & 1 & & \\
 & 1 & & 4 & & 6 & & 4 & & 1 &
\end{array}
$$

TABLE A.1. – Triangle de Pascal figurant les $\binom{n}{k}$. n est représenté en ordonnée croissante vers le bas, et k en abscisse croissante vers la droite.

I.2. Formules du binôme

Les nombres $\binom{n}{k}$ apparaissent en particulier dans le développement binômial, qui se démontre aisément par récurrence sur n :

$$(p+q)^n = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} p^k q^{n-k}$$

la symétrie de l'expression en p et q étant assurée par la symétrie des $\binom{n}{k}$ en k de part et d'autre de $n/2$. D'autres expressions très utiles peuvent aussi être obtenues en dérivant le développement binômial selon p, puis en le multipliant par p :

$$np(p+q)^{n-1} = \sum_{k=0}^{n} k \binom{n}{k} p^k q^{n-k}$$

puis, en itérant ce processus :

$$np(p+q)^{n-1} + n(n-1)p^2(p+q)^{n-2} = \sum_{k=0}^{n} k^2 \binom{n}{k} p^k q^{n-k}$$

I.3. Formules de Stirling

La présence de factorielles dans ces expressions peut s'avérer gênante lors du passage à l'analyse réelle continue (intégration, dérivation, etc.). Heureusement, dès que n est suffisamment grand ($n > 20$ suffit en pratique, alors que $n \sim \mathcal{N}_A$ le plus souvent), on dispose d'équivalents simples. Le premier porte sur $\ln n!$:

$$\ln n! \sim n \ln n - n$$

dont voici une pseudo-démonstration simplifiée :

$$\ln n! = \ln(1 \times \ldots \times n) = \sum_{k=1}^{n} \ln k \sim \int_1^n \ln x \, dx = n \ln n - n$$

. De façon plus précise (mais plus compliquée à démontrer), on a l'équivalence suivante pour $n!$:

$$n! \sim \sqrt{2\pi n}\, n^n e^{-n}$$

. L'équivalence sur $\ln n!$ permet d'en déduire directement cette formule très utile en physique statistique :

$$\ln \binom{n}{k} \sim n \ln n - k \ln k - (n-k) \ln(n-k)$$

.

Quelques conseils d'ordre pratique

Les formules de base s'appliquent directement dans les cas simples. Dans les cas plus complexes, il est nécessaire de réfléchir davantage. Quelques lignes directrices peuvent aider :

— La réponse à une question commençant par « De combien de façons » est toujours un entier naturel !

— Quand on ne trouve pas directement, essayer de dénombrer « à la main » pour $N = 1, 2, \ldots$. La méthode utilisée pour ces cas particuliers donnera le plus souvent une indication pour trouver la formule dans le cas général.

— Dans le même ordre d'idées, toujours vérifier la validité des résultats pour les petits entiers : $N = 1,2, \ldots$. Cela permet d'éviter les étourderies ou bien les décalages d'indice.

— **Discernabilité/indiscernabilité** : ce n'est pas toujours un propriété intrinsèque aux objets considérés ; il faut choisir selon la question posée. Exemple-type : désigner le bureau d'une association parmi ses membres, selon que l'on vote pour une liste complète ou pour les différents postes du bureau.

II. Rappel de probabilités

II.1. Définitions – Loi des grands nombres

L'**univers** Ω correspond à l'ensemble des états imaginables lors d'une expérience donnée. Ainsi, pour le tirage d'un dé à six faces, $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$. Un **événement élémentaire** correspond alors à un élément de l'ensemble univers correspondant (dans notre exemple, $\{5\}$ en est un parmi les six possibles). Tout sous-ensemble de Ω est appelé **événement**. Ainsi, dans notre exemple, l'événement E défini par « le dé donne un résultat pair » correspond à $E = \{2, 4, 6\}$.

La probabilité d'un événement $p(E)$ est égale à la somme des probabilités des événements élémentaires le constituant. Par définition, la probabilité de l'univers (vu comme « événement maximal », ici « le dé donne un résultat ») est égale à 1 : $p(\Omega) = 1$. Si tous les événements élémentaires ont la même probabilité – égale donc à $1/\text{Card}(\Omega)$ – on parle de situation **équiprobable**.

Le seul moyen expérimental de mesurer une probabilité repose sur la **loi des grands nombres** : si l'on mène en parallèle, de façon indépendante, N expériences identiques, et que l'on note $X_i \in \{0, 1\}$ le résultat de l'expérience numérotée i (1 si l'événement E est réalisé, 0 sinon), alors on a :

$$p(E) = \lim_{N\to\infty} \sum_{k=0}^{N} \frac{X_i}{N}$$

. Le résultat d'une expérience aléatoire est très souvent noté au moyen d'une variable aléatoire (comme ici X_i) pouvant prendre différentes valeurs. La probabilité que X_i vaille une certaine valeur x dépend alors des probabilités des événements amenant X_i à la valeur x.

Cas continu

Il peut arriver que l'on s'intéresse à une variable aléatoire continue X et non pas discrète (comme le résultat d'un dé). On peut définir en cas la **densité de probabilité** $\rho(x)$ de la variable continue X comme suit :

$$\rho(x)\,dx = p(x \leq X \leq x + dx)$$

. Si X peut prendre toutes les valeurs réelles, on a alors $\int_{\mathbb{R}} \rho(x)\,dx = 1$.

II.2. Lois de composition

Deux événements A et B sont dits **disjoints** s'ils s'excluent mutuellement. En ce cas, la probabilité d'observer A ou B est simplement la somme des probabilités $p(A)$ et $p(B)$. Dans l'exemple du dé, c'est le cas pour $A = \{1\}$ et $B = \{6\}$.

Si les événement ne sont pas disjoints, il faut faire attention à ne pas compter deux fois l'intersection des événements entre A et B. On a alors $p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$ où le symbole $\cup$ désigne l'union des événements (A ou B) et $\cap$ leur intersection (A et B).

Événements indépendants Deux événements A et B sont dits indépendants si la réalisation de A n'influe pas sur celle de B et vice-versa. Ce qui est mathématiquement équivalent à $p(A \cap B) = p(A) \times p(B)$.

Probabilité conditionnelle On note la probabilité que A **sachant que** B a eu lieu $p(A|B)$, définie comme

$$p(A|B) = \frac{p(A \cap B)}{p(B)}$$

. Si A et B sont indépendants, on a alors $p(A|B) = p(A)$.

II.3. Lois de probabilités et moments

Une loi (ou distribution) de probabilité consiste en la donnée, pour chaque événement élémentaire E_i de l'univers Ω, de sa probabilité p_i permettant alors de calculer les probabilités de toutes les variables aléatoires. Dans le cas continu, il s'agit de la donnée de $\rho(x)$ pour toutes les valeurs x possibles de la variables aléatoire X. À partir des lois de probabilités, il est possible de définir plusieurs quantités caractéristiques appelées **moments** pour les variables aléatoires associées aux événements.

— Le premier moment s'appelle **valeur moyenne** ou **espérance**. On le note $\bar{X}$ ou $\langle X \rangle$ et on le calcule comme suit (dans le cas discret et le cas continu) :

$$\langle X \rangle = \sum_{E_i \in \Omega} p_i x_i$$

$$\langle X \rangle = \int_{\Omega} x \rho(x)\,dx$$

— l'**écart-type** σ correspond à la racine carrée du moment d'ordre 2 de la variable aléatoire recentrée sur sa moyenne : $\sigma^2 = \left\langle (X - \langle X \rangle)^2 \right\rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$. L'interprétation en est que σ représente l'écart moyen à la valeur moyenne, ou encore l'ordre de grandeur des fluctuations de la variable aléatoire autour de sa valeur moyenne.

Avec λ, μ nombre réels et X, Y deux variables aléatoires, la linéarité des définitions de la valeur moyenne garantit les règles de calcul suivantes :

— $\langle \lambda \rangle = \lambda$;

— $\langle \lambda X + \mu Y \rangle = \lambda \langle X \rangle + \mu \langle Y \rangle$;

— $\langle X \times Y \rangle = \langle X \rangle \times \langle Y \rangle$ **si et seulement si** X et Y sont des variables aléatoires indépendantes.

II.4. Un exemple : la loi binômiale

Considérons N molécules indiscernables contenues dans une boîte de volume V. Délimitons par la pensée un sous-volume ΔV. Quelle est la probabilité $p(n)$ d'observer exactement n molécules dans le volume ΔV ?

Chaque molécule peut avoir deux états distincts : soit à l'intérieur de ΔV, soit en dehors. La densité de probabilité d'une molécule étant uniforme dans tout le volume V, on a $\rho(x,y,z)$ constant et égal à $1/V$. La probabilité de se trouver dans le volume ΔV vaut donc $p = \Delta V/V$, et la probabilité d'être au-dehors vaut $q = 1 - p$ (ces deux événements étant complémentaires).

Pour qu'il y ait exactement n molécules à l'intérieur de ΔV, il faut donc :

— choisir n molécules parmi N sans discerner l'ordre ;

— que ces n molécules soient dans ΔV ;

— **et** que les $(N - n)$ autres molécules soient au-dehors.

La loi de probabilité résultante est ce que l'on appelle la loi de distribution binômiale :

$$P(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

. On vérifie aisément, par les formules du binôme, que $\sum_{n=0}^{N} P(n) = 1$, ce qui assure que $p(\Omega) = 1$.

Calcul des moments

Par définition,

$$\langle n \rangle = \sum_{k=0}^{N} k P(k) = \sum_{k=0}^{N} k \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}$$

, d'où l'on tire (cf. §I.2) $\langle n \rangle = Np = \frac{N \Delta V}{V}$. Le nombre moyen de molécules dans le sous-volume ΔV est donc proportionnel à ce sous-volume, ce qui était attendu dans le cas d'un gaz bien mélangé ($\rho(x,y,z)$ équiprobable).

En appliquant les formules du binôme (cf. §I.2), on peut en outre prouver que $\sigma(n) = \sqrt{Np(1-p)}$. On a donc, en valeur relative,

$$\frac{\sigma(n)}{\langle n \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

, ce qui est un résultat de portée très général : **l'amplitude relative des fluctuations décroît comme la racine carrée du nombre de particules considérées**.

Une implication fondamentale de ce résultat est que pour les grandes valeurs de N, les fluctuations deviennent négligeables : l'aspect probabiliste s'efface, et la thermodynamique devient **déterministe à l'échelle macroscopique**. On n'observe alors plus que le cas le plus probable, soit ici $n = \langle n \rangle$.

Limite continue $N \to \infty$

Lorsque n et N sont très grands, et p non voisin des valeurs extrêmes 0 ou 1, la formule de Stirling donne :

$$\ln P(n) \sim \ln \binom{N}{n} + n \ln p + (N-n) \ln(1-p)$$

$$\ln P(n) \sim N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + n \ln p + (N-n) \ln(1-p)$$

Effectuons à présent un développement limité à l'ordre 2 au voisinage de $n = \langle n \rangle = Np$:

$$\ln P(n) \approx \ln P(Np) + \left(\frac{\partial \ln P}{\partial n} \right)_{n=Np} (n - Np) + \left(\frac{\partial^2 \ln P}{\partial n^2} \right)_{n=Np} \frac{(n-Np)^2}{2}$$

. Le calcul des dérivées donne

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial n} \right)_{n=Np} = 0$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 \ln P}{\partial n^2} \right)_{n=Np} = -\frac{1}{Np(1-p)} = -\frac{1}{\sigma^2}$$

. On obtient alors au voisinage de $n = Np$, $\ln P(n) \sim \ln P(Np) - \frac{(n-Np)^2}{2\sigma^2}$, ce qui donne, après renormation et passage à l'exponentielle :

$$\lim_{n,N \to \infty} P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\sigma^2} \right]$$

ce qui correspond à une distribution de probabilité (continue à cause du passage à la limite) gaussienne centrée sur $n = \langle n \rangle$ et d'écart-type σ (Fig. A.1). Ceci est un cas particulier du **théorème central limite**, qui affirme que la somme de N variables aléatoires indépendantes (ici, la présence de la molécule numérotée i dans le volume ΔV) converge vers une loi gaussienne quand N tend vers l'infini.

On retrouve le résultat précédent : la loi de probabilité est centrée et maximale en $n = \langle n \rangle$, et très étroite autour de sa valeur maximale : $\sigma / \langle n \rangle \approx 10^{-12}$ pour $N \approx \mathcal{N}_A$ à l'échelle macroscopique.

II.5. Marche aléatoire à une dimension

Considérons un ivrogne effectuant à chaque pas de temps de durée Δt un pas de longueur ℓ vers la gauche ou vers la droite avec dans les deux cas une probabilité $1/2$ en partant de la position $x = 0$ à $t = 0$. Chaque pas est indépendant. Comment évolue sa position moyenne $\langle x \rangle$ au cours du temps, ainsi que sa distance moyenne $\langle r \rangle$ à l'origine ?

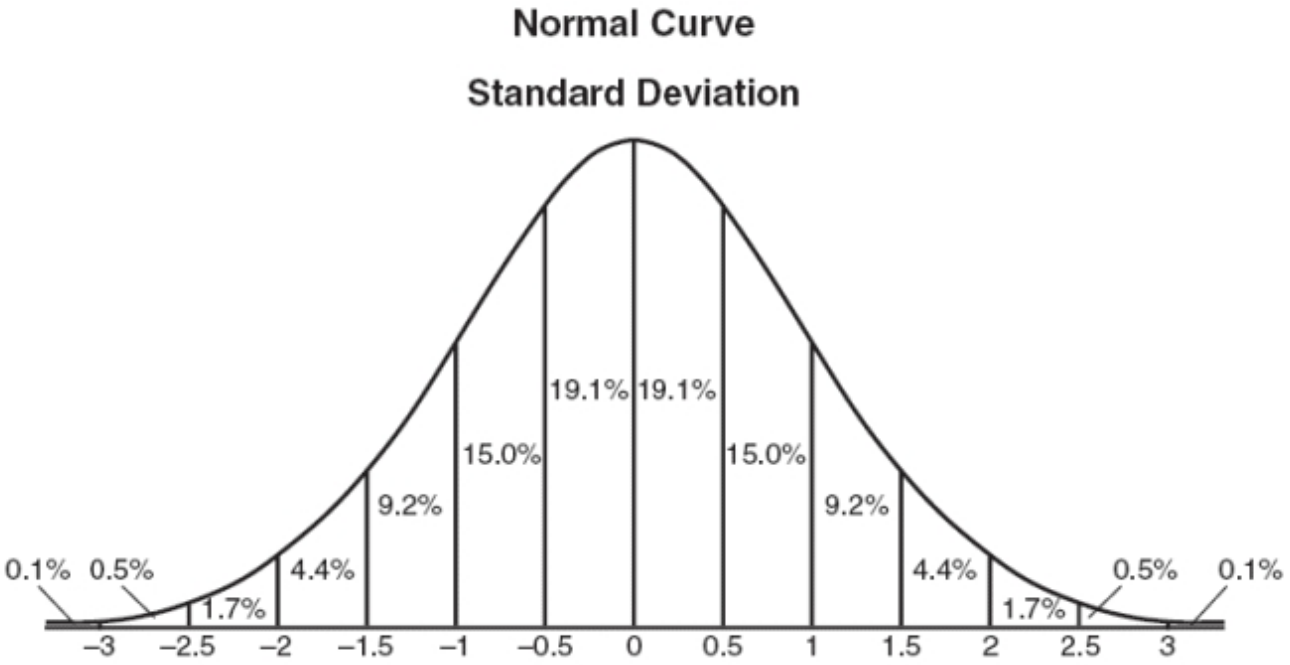

FIGURE A.1. – Quantiles de la loi de probabilité gaussienne pour $\langle x \rangle = 0$ et $\sigma = 1$.

Notons X_n la position de l'ivrogne au pas de temps n. On a, de façon évidente,

$$X_n = \ell \left(\varepsilon_1 + \ldots + \varepsilon_n \right)$$

où $\varepsilon_i = \pm 1$ selon que le pas numéroté i ait eu lieu vers la droite ou vers la gauche. On a alors $\langle X_n \rangle = n\ell \langle \varepsilon \rangle$ car les pas sont indépendants les uns des autres. Or, $\langle \varepsilon \rangle = (1/2) \times (+1) + (1/2) \times (-1) = 0$, d'où $\langle X_n \rangle = 0$: la position moyenne de l'ivrogne reste centrée sur son point de départ.

Cependant, la distance moyenne au centre n'est pas donnée par $\langle X \rangle$, mais plutôt par $\sqrt{\langle X^2 \rangle}$. Examinons alors le second moment de X_n :

$$ {X_n}^2 = \ell^2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_i \varepsilon_j = \ell^2 \left(\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1, j \neq i}^{n} \varepsilon_i \varepsilon_j \right)$$

. Or, $\langle \varepsilon^2 \rangle = 1$ tandis que $\langle \varepsilon_i \varepsilon_{j \neq i} \rangle = \langle \varepsilon_i \rangle \times \langle \varepsilon_j \rangle = 0$ car les différents pas sont indépendants.

On obtient alors $\sqrt{\langle X^2 \rangle} = \ell \sqrt{n} \propto \sqrt{t}$: **l'éloignement moyen à l'origine croît comme la racine carrée du temps écoulé**.

Ce résultat peut sembler paradoxal puisque la position moyenne reste centrée sur l'origine. Il faut comprendre ici qu'on parle, non pas de moyenne temporelle sur un seul ivrogne, mais d'une moyenne sur un grand nombre d'ivrognes, simultanément. Il devient alors assez intuitif de voir que la distribution spatiale des ivrognes va s'étaler dans le temps (selon la racine carrée du temps écoulé) tout en restant centrée sur l'origine (Fig. A.2).

Une autre façon de se représenter le phénomène est de rechercher directement la fonction $P(x,t)$. On a ainsi

$$P(x,t+\tau) = \frac{1}{2} P(x-\ell,t) + \frac{1}{2} P(x+\ell,t)$$

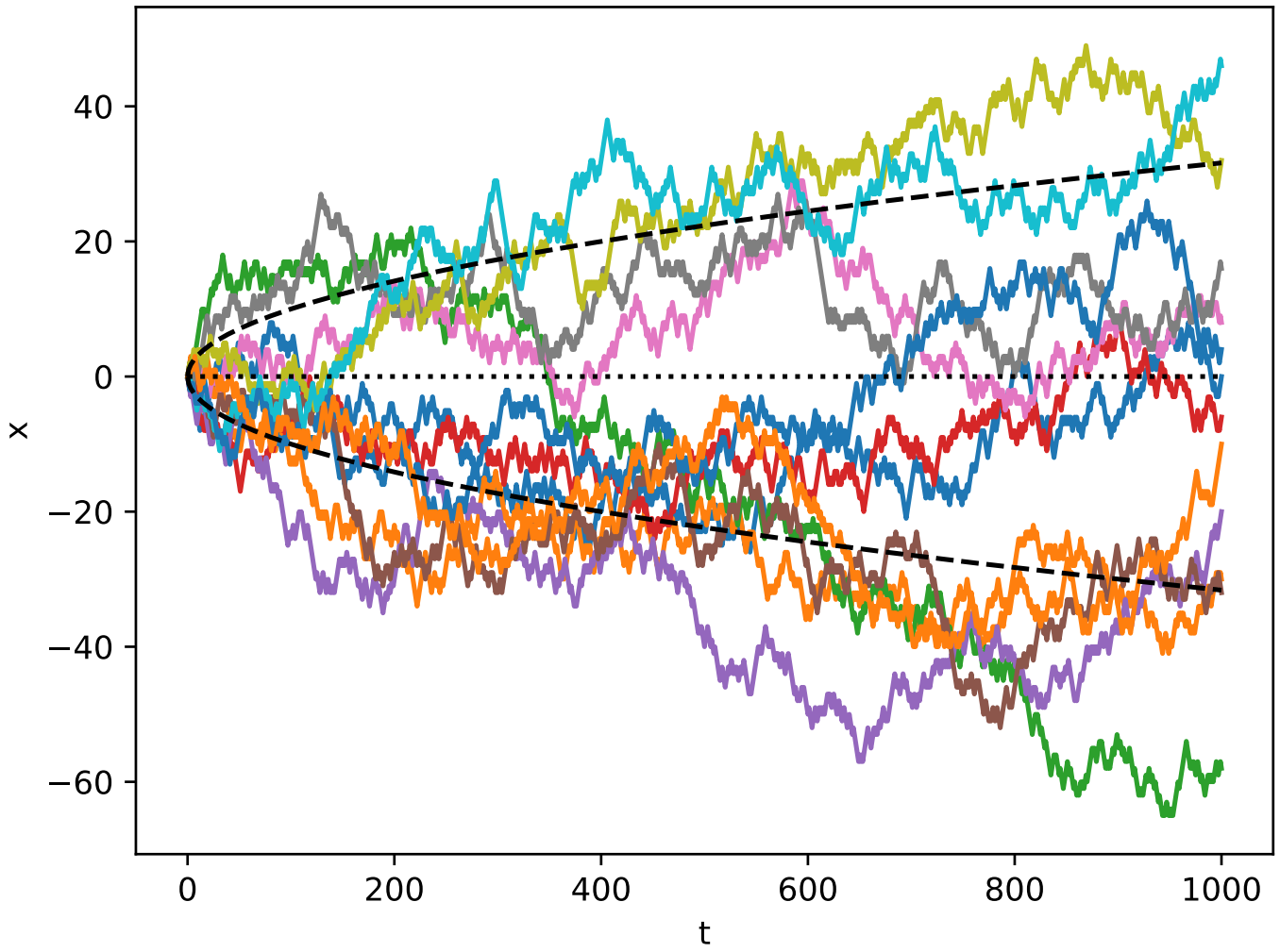

FIGURE A.2. – 12 marches aléatoires $x(t)$ sur mille pas de temps. L'origine est représentée en pointillés noirs, et l'écart-type $\pm\sqrt{t}$ en tirets noirs.

. En retranchant $P(x,t)$ aux deux membres de l'équation, puis en effectuant un développement de Taylor, on obtient un équation différentielle de **diffusion** :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D\frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

en posant $D = \frac{\ell^2}{2\tau}$ le **coefficient de diffusion**.

Avec la condition initiale $P(x=0,t=0)=1$ et $P(x\neq 0,t=0)=0$, on obtient la solution

$$P(x,t) = \sqrt{\frac{\tau}{2\pi t}}\exp\left(-\frac{\tau\cdot x^2}{2\ell^2\cdot t}\right)$$

soit encore ici une gaussienne centrée sur $x=0$ et d'écart-type $\sigma=\sqrt{2Dt}$, où l'on retrouve l'éloignement typique en $\sqrt{t}$ des marches aléatoires dans les processus de diffusion, au contraire des phénomènes de propagation, obéissant à l'équation de d'Alembert et pour lequel l'éloignement est proportionnel au temps écoulé. Le **mouvement brownien** est un tel phénomène observable à l'échelle mésoscopique (particule de pollen vue au microscope se déplaçant selon une marche aléatoire 2D sous l'effet du bombardement aléatoire des molécules d'eau).

B. Rappels de thermodynamique

Note préalable Ce chapitre est un chapitre de rappel. Pour tout complément en thermodynamique classique, se référer à vos cours de licence ou aux nombreux manuels de niveau premier cycle disponibles en ligne ou à la bibliothèque universitaire.

I. Quelques définitions

I.1. Intensivité/extensivité

Considérons deux systèmes thermodynamiques $\mathcal{S}$ et $\mathcal{S}' = \mathcal{S} + \mathcal{S}$, constitué de deux « copies » du système $\mathcal{S}$.

— Une grandeur thermodynamique x est dite **intensive** si $x(\mathcal{S}') = x(\mathcal{S})$. Exemple : pression, température, masse volumique, entropie massique.

— Une grandeur thermodynamique X est dite **extensive** si $X(\mathcal{S}') = 2X(\mathcal{S})$. Exemple : masse, volume, nombre de particules, énergie, enthalpie, entropie, etc.

Le rapport de deux grandeurs extensives donne une grandeur intensive. Exemple : masse/volume = masse volumique.

I.2. Équations d'état

On appelle équation d'état toute relation entre les grandeurs thermodynamiques d'un système. Ainsi, pour un corps pur sous une seule phase, toute grandeur intensive n'est fonction que deux autres grandeurs intensives. Notons qu'hormis dans les cas les plus simples (comme l'équation d'état du gaz parfait), la fonction en question n'a pas d'expression analytique simple.

II. Principes de la thermodynamique

II.1. Premier principe

Énoncé

Ce principe généralise la conservation de l'énergie mécanique totale, en y ajoutant les énergies microscopiques cinétique (agitation thermique des particules du système) et potentielle (énergie d'interaction entre les particules du

système). On définit alors la somme de ces deux termes comme l'**énergie interne** U, grandeur extensive et définie comme tout énergie à une constante près. En l'absence d'énergie cinétique macroscopique, la généralisation du théorème de l'énergie cinétique donne le premier principe de la thermodynamique :

$$\boldsymbol{dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow \Delta U = W + Q}$$

où W désigne les échanges d'énergie sous forme de **travail** (mécanique, électrique, etc.) et Q les échanges d'énergie sous forme de **chaleur** (qui ne sont pas pris en compte par d'autres branches de la physique).

Fonctions d'état

On constate que les variations macroscopiques de U sont notées ΔU car U est ce que l'on appelle une **fonction d'état**, qui ne dépend que de l'état présent du système et pas de son histoire passée. Sa variation au cours d'une transformation thermodynamique se calcule donc comme une simple différence entre sa valeur finale et sa valeur initiale, que l'on note donc ΔU pour une transformation finie et dU pour une transformation infinitésimale. Ceci contraste avec le travail W et la chaleur Q, qui ne sont pas séparément des fonctions d'état : leur valeur dépend du « chemin » suivi entre l'état initial et l'état final. Leur variation macroscopique est donc notée sans symbole particulier, et leur variation élémentaire avec un δ et non un d afin de se souvenir qu'il n'existe pas de fonction sous-jacente (dont ces variations seraient la forme différentielle).

Capacité calorifique C_V

Une grandeur thermodynamique d'intérêt théorique et pratique représente la variation de U avec la température T du système. On note cette grandeur C_V, définie par

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

et on la nomme **capacité calorifique (à volume constant)**. Elle représente la capacité qu'a le système à « stocker » de l'énergie (interne) lorsqu'on fait varier sa température.

II.2. Second principe

Énoncé

Le premier principe est un principe de conservation, formulé au moyen d'une égalité. Il ne peut donc pas être utilisé pour prédire le sens d'évolution spontané d'une transformation thermodynamique. Il est pour cela nécessaire d'introduire une nouvelle fonction d'état extensive, appelée **entropie** et notée S. La variation de cette fonction est décrite par le second principe de la thermodynamique :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \Rightarrow \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} + S_c$$

où $\delta S_c = 0$ pour une transformation élémentaire **réversible**, et $\delta S_c > 0$ pour une transformation élémentaire **irréversible**. Il en découle que pour un système *isolé* (pas d'échange de chaleur ni de travail avec l'extérieur), l'entropie du système ne peut que croître pour un atteindre un maximum lorsque l'état d'équilibre final est atteint.

Troisième principe

Le second principe ne définit l'entropie S que de façon différentielle, donc à une constante près. La convention usuelle consiste alors à s'assurer que pour tout système, $S \to 0$ lorsque $T \to 0$: c'est le principe de Nernst, ou troisième principe de la thermodynamique.

Identité thermodynamique

Pour un système soumis uniquement au travail des forces de pression, il existe une façon élégante de combiner ensemble les deux premiers principes de la thermodynamique. En effet, on peut toujours trouver un chemin élémentaire réversible entre deux états d'équilibre voisins, pour lesquels on a alors $dU = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}}$ d'après le premier principe. Or, $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$ (car $\delta S_c = 0$ en ce cas) et $\delta W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}}dV = -PdV$ (car $P_{\text{ext}} = P$ pour une transformation réversible). On en déduit alors ce que l'on appelle l'**identité thermodynamique** :

$$\boldsymbol{dU = TdS - PdV}$$

utile pour montrer que les variables « naturelles » de U sont S et V.

Notons qu'il est alors possible d'exprimer cette identité en fonction de dS : $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$, ce qui donne les relations suivantes que nous reverrons par la suite au chapitre D :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad ; \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

III. Fonctions d'état

III.1. Enthalpie

L'identité thermodynamique nous informe donc que U est une fonction d'état commode à V constant, puisqu'alors elle ne dépend plus que d'une seule variable S. Or, il existe des transformations thermodynamique où la pression est maintenue constante alors que le volume est laissé libre. Il est alors commode d'introduire une nouvelle fonction d'état H, appelée **enthalpie** définie au moyen de fonctions d'état déjà connues : $\boldsymbol{H = U + PV}$. En effet, on obtient alors comme identité thermodynamique pour l'enthalpie :

$$dH = TdS + VdP$$

, qui montre alors que les variables « naturelles » de H sont S et P.

Capacité calorifique C_P

De façon analogue à C_V avec U, on définit alors la **capacité calorifique (à pression constante)** C_P par

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

.

Notons que pour des phases condensées, $PV \ll U$, d'où $H \simeq U$, et donc $C_P \simeq C_V$, que l'on note alors C. On ne peut en revanche pas assimiler C_V et C_P en phase gazeuse.

III.2. Énergie libre

De la même façon que l'on avait pu substituer la variable P à V avec l'enthalpie, il est possible de substituer la variable T à S en définissant la fonction d'état $F = U - TS$ appelée **énergie libre**. On obtient alors l'identité thermodynamique

$$dF = -SdT - PdV$$

qui sera très utile lors de l'étude du formalisme canonique.

III.3. Enthalpie libre

Enfin, en définissant la fonction d'état $G = U - TS + PV$ appelée **enthalpie libre**, on obtient l'identité thermodynamique

$$dG = -SdT + VdP$$

. Ses variables « naturelles » sont donc T et P, ce qui la rend particulièrement prisée des (thermo)chimistes : ses seules variations, à T et P constants, sont alors dues aux réactions chimiques qui s'y déroulent.

IV. Le gaz parfait

IV.1. Équation d'état

Plusieurs siècles d'expérimentation sur les gaz réels peuvent être résumés par une équation d'état simple s'appliquant aux gaz suffisamment dilués, à savoir l'équation d'état du gaz parfait : $PV = nRT$ où R est une constante déterminée expérimentalement et valant $R \approx 8{,}314\,\mathrm{J/mol/K}$ et appelée **constante des gaz parfaits**.

Nous préférerons par la suite manipuler une version intensive de cette équation : en notant $N = n \times \mathcal{N}_A$ le nombre total de particules avec le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$, on obtient alors

$$P = \frac{NkT}{V}$$

où $k = R/\mathcal{N}_A \approx 1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$ est appelée **constante de Boltzmann**.

D'autres expériences ont également pu montrer, dans le même régime du gaz parfait, que leur énergie interne est proportionnelle à leur température et au nombre de molécules du système (par extensivité) : $U_{\mathrm{GP}} = Nc_V T$ où c_V est la capacité calorifique par particule (intensive).

IV.2. Expression de l'entropie

On peut déduire de l'équation d'état du gaz parfait l'expression de son entropie au moyen de l'identité thermodynamique : $dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = Nc_V \frac{dT}{T} + Nk\frac{dV}{V}$. On obtient alors, après intégration et à une constante près : $S = N\left[c_V \ln(T) + k\ln(V)\right]$. En se replaçant dans les variables canoniques U, V et N, on obtient alors :

$$S_{\mathrm{GP}} = N\left[c_V \ln\left(\frac{U}{N}\right) + k\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \mathrm{Cte}\right]$$

IV.3. Détente de Joule

On considère un gaz parfait initialement contenu dans un compartiment de volume V au sein d'une enceinte vide, indéformable, étanche et calorifugée de volume total $2V$. À l'instant initial, on ouvre le compartiment. Lorsque l'équilibre est rétabli, le gaz occupe alors la totalité du volume $2V$. Comme la détente du gaz s'effectue dans le vide, il ne reçoit ni travail ni chaleur au cours de la transformation, et d'après le premier principe, son énergie interne reste constante. La variation d'entropie au cours de la transformation vaut donc : $\Delta S = Nk\ln(2) > 0$, ce qui montre, pour un tel système isolé, que cette détente était spontanée et irréversible.

Entropie de mélange

Répétons l'expérience précédente, mais cette fois le compartiment contient initialement N_1 particules du gaz 1, tandis que le reste de l'enceinte contient N_2 particules du gaz 2. Les deux gaz se trouvent en outre, à l'instant initial, à la même température et à la même pression. On ouvre le compartiment à l'instant initial. À l'instant final, chaque gaz occupe alors l'intégralité du volume disponible (soit $2V$) en se mélangeant à l'autre. La variation d'entropie totale du système vaut alors $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$, soit $\Delta S = (N_1 + N_2)\, k\ln(2) > 0$. Ce mélange est donc irréversible.

On se retrouve néanmoins face à un paradoxe lorsque le gaz 1 et le gaz 2 sont identiques. En ce cas, l'état initial et l'état final sont identiques (à l'ouverture près du compartiment), et pourtant $\Delta S > 0$: il s'agit du **paradoxe de Gibbs**. Nous pourrons résoudre ce paradoxe par la suite.

IV.4. Théorie cinétique simplifiée du gaz parfait monoatomique

On considère un gaz parfait enfermé dans une boîte de volume V, constitué de particules (molécules comme N_2, O_2 ou atomes comme He, Ne) identiques de masse m et ayant toutes la même vitesse en norme $\|\vec{v}\|$. Ces vitesses sont choisies aléatoirement selon *six* directions différentes : $\pm\vec{u}_x$, $\pm\vec{u}_y$, $\pm\vec{u}_z$, toutes les six équiprobables. Le nombre de particules par unité de volume ρ_n (aussi appelée densité volumique de particules) est considéré uniforme dans tout le système, et vaut en conséquence $\rho_n = N/V$. Les particules sont également supposées ne pas interagir entre

elles (hypothèse fondamentale pour le gaz parfait : pas d'énergie interne autre que purement cinétique), seulement avec les parois.

On considère une paroi de surface Σ, normale à $\vec{u}_x$ et située en $x = 0$ – le gaz est situé du côté $x < 0$, et l'extérieur de la boîte est situé du côté $x > 0$. Les seules particules susceptibles de rebondir sur la paroi sont donc celles ayant leur vitesse orientée selon $+\vec{u}_x$, soit $1/6$ du total étant donné l'équiprobabilité des directions possibles. Étudions à présent un choc élémentaire entre une particule et la paroi :

État initial i $e_i = m{v_i}^2/2 ; \vec{p}_i = +mv_i\vec{u}_x$

État final f $e_f = m{v_f}^2/2 ; \vec{p}_f = -mv_f\vec{u}_x$

où e et $\vec{p}$ désignent respectivement l'énergie cinétique et la quantité de mouvement de la particule. Comme le choc est considéré élastique, $e_i = e_f$, d'où $v_i = v_f = v$: la norme de la vitesse ne change pas entre l'état initial et l'état final. La direction change en revanche après le rebond. Comme la quantité de mouvement totale (particule + paroi) est conservée au cours d'un choc, on en conclut que la paroi a acquis une quantité de mouvement $\delta\vec{p} = 2mv\vec{u}_x$ au cours de ce choc.

Intéressons-nous au nombre de chocs pendant une durée Δt. Les seules particules pouvant frapper la paroi pendant de temps sont celles situées le volume de section Σ et d'épaisseur $v\Delta t$ – les autres sont trop éloignées pour pouvoir atteindre la paroi pendant ce laps de temps. Il y a donc en tout $\rho_n \times \Sigma v\Delta t$ particules dans ce volume, dont $1/6$ seulement ont la bonne direction pour pouvoir atteindre cette paroi. La quantité de mouvement acquise par la paroi pendant Δt vaut donc :

$$\Delta\vec{p} = \frac{\rho_n \Sigma v \Delta t}{6} \times 2mv\vec{u}_x = \frac{1}{3}\rho_n \Sigma m v^2 \Delta t \vec{u}_x$$

En introduisant l'énergie cinétique d'une particule $e_c = mv^2/2$, on obtient alors : $\frac{\Delta\vec{p}}{\Delta t} = \frac{2}{3}\rho_n \Sigma e_c \vec{u}_x$. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la paroi pouvant s'écrire $\sum \vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$, il résulte de tous ces chocs microscopiques une force $\vec{F} = \frac{2}{3}\rho_n \Sigma e_c \vec{u}_x$. Cette force $\vec{F}$ est normale à la paroi, dirigée vers l'extérieur et proportionnelle à la surface : il s'agit donc de la force de pression recherchée, et la pression correspondante vaut donc

$$P = \frac{2}{3}\rho_n e_c$$

On admettra la validité de ce résultat pour un modèle plus complexe où les directions des particules peuvent prendre n'importe quelle valeur, ainsi que leurs vitesses respectives – il faut alors seulement remplacer e_c par sa valeur moyenne $\langle e_c \rangle$ sur l'ensemble des particules. En exprimant ρ_n au moyen de N et de V, on obtient $PV = N \times \frac{2}{3}\langle e_c \rangle$, ce qui est identique à l'équation d'état obtenue expérimentalement dès lors que $\langle e_c \rangle = \frac{3}{2}kT$.

Ceci est conforme à l'interprétation de la température comme mesure de l'agitation thermique d'un système. Il vient aussi directement du fait que $U_{GP} = N\langle e_c \rangle$ (pas d'énergie interne autre que cinétique) la relation $U_{\mathrm{GP}} = \frac{3}{2}NkT$, et donc $C_V = \frac{3}{2}Nk$ *pour un gaz parfait monoatomique* – le coefficient $3/2$ est amené à changer pour des particules plus complexes présentant des degrés de liberté internes. Nous verrons plus tard, dans le formalisme canonique, que cette relation dérive du théorème d'équipartition de l'énergie (« $kT/2$ par de degré de liberté quadratique »), d'application beaucoup plus générale.

C. Description statistique des systèmes de particules

Introduction

La physique statistique se base sur la correspondance existant entre un état macroscopique ou **macroétat**, entièrement défini par les variables d'état de la thermodynamique, et les (en général) très nombreux états microscopiques, ou **microétats**, qui correspondent à ce même état macroscopique. Il nous faut donc ici définir ces états microscopiques, notamment pour pouvoir les dénombrer.

I. Description des microétats d'un système

Nous pouvons décrire ces microétats selon deux théories différentes : la théorie classique et la théorie quantique. La théorie classique n'étant qu'une approximation souvent commode de la théorie quantique, plus fondamentale, il est plus simple de commencer par la description quantique pour s'intéresser ensuite au point de vue classique. Et ce même si historiquement, la physique statistique a été élaborée avec la seule théorie disponible à l'époque, à savoir la classique.

I.1. Description quantique

Tout système quantique peut se trouver dans un certain nombre discret d'états quantiques stationnaires (c'est-à-dire, états propres de l'opérateur hamiltonien, avec comme valeurs propres des énergies bien définies). Ainsi, l'électron de l'atome d'hydrogène est entièrement caractérisé par la donnée de quatre nombres quantiques : $|n,\ell,m,s\rangle$. Dans cet exemple, la valeur de l'énergie est entièrement déterminée par le nombre $n \in \mathbb{N}^*$: $E\left(|n,\ell,m,s\rangle\right) = E_n = -13{,}6\,\mathrm{eV}/n^2$. Il y a donc de multiples états quantiques qui partagent le même niveau d'énergie (ici, ℓ est un entier compris entre 0 et $n-1$, m un entier relatif compris entre $-\ell$ et $+\ell$, et s un entier valant ± 1). Le nombre d'états quantiques en question s'appelle **dégénérescence** du niveau d'énergie E, et est noté $g(E)$. Dans ce premier exemple, on a ainsi $g(E_n) = n \times (2n+1) \times 2$.

Quelques exemples simples

Oscillateur harmonique 1D est caractérisé par sa pulsation propre ω. Ses états stationnaires sont décrits par un seul nombre quantique $|\ell\rangle$, dont l'énergie propre vaut alors $E_\ell = \hbar\omega\,(\ell + 1/2)$. On a alors simplement $g(E_\ell) = 1$.

Particule libre 1D de masse m et astreinte à se déplacer sur le segment $0 \leq x \leq L$. Les états stationnaires de ce système ont donc un nombre d'onde $k_\ell = \frac{2\pi\ell}{L}$ où ℓ est un entier relatif. On en déduit, via, $p_\ell = \hbar k_\ell$, l'expression de l'énergie correspondante (purement cinétique puisque la particule est libre) :

$$E_\ell = \frac{{p_\ell}^2}{2m} = \frac{4\pi^2\hbar^2\ell^2}{2mL^2}$$

, d'où l'on tire $g(E_\ell) = 2$ car $|+\ell\rangle$ et $|-\ell\rangle$ ont la même énergie.

N **électrons de spins 1/2** soumis à un champ magnétique extérieur B. Chaque spin peut alors être orienté selon le sens du champ (état $|+\rangle$ d'énergie $\varepsilon_+ = -\mu B$) ou bien dans le sens contraire (état $|-\rangle$ d'énergie $\varepsilon_- = +\mu B$) où μ désigne le moment magnétique d'un spin. Si on note $0 \leq n_+ \leq N$ le nombre de spins dans l'état $|+\rangle$, on a alors $n_- = N - n_+$, et l'énergie totale du système vaut alors $E(n_+) = n_+\varepsilon_+ + n_-\varepsilon_- = (N - 2n_+)\,\mu B$. La dégénérescence du niveau d'énergie correspondant ne dépend alors que de n_+, et est égale au nombre de façon de choisir (l'ordre important peu) les n_+ spins $|+\rangle$ parmi la totalité des N spins, soit $g(E_{n_+}) = \binom{N}{n_+}$.

I.2. Description classique : l'espace des phases

Définir un microétat de façon classique demande de spécifier les coordonnées spatiales q_i des N particules, ainsi que les impulsions correspondantes p_i, et ce de façon continue. Dans le cas général, on peut représenter un tel état comme un point dans un espace de dimension $6N$ (3 dimensions d'espace, 3 dimensions d'impulsion associées, le tout pour chacune des N particules). Cet espace se nomme **espace des phases**.

Quelques exemples simples

Oscillateur harmonique 1D L'espace des phases correspondant a dans ce cas 2 dimensions : x et l'impulsion associée p_x. L'énergie d'un tel oscillateur harmonique est alors donnée par

$$E = \frac{{p_x}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

. La trajectoire d'évolution d'un tel oscillateur (à énergie constante) suit alors une ellipse dans cet espace des phases, entourant une aire
$\pi \times \sqrt{2mE} \times \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{2\pi E}{\omega}$ (voir figure C.1) représentant l'ensemble des microétats accessibles avec une énergie inférieure ou égale à E.

Particule libre 1D de masse m et contrainte à se déplacer sur le segment $0 \leq x \leq L$. Son énergie est purement cinétique, d'où

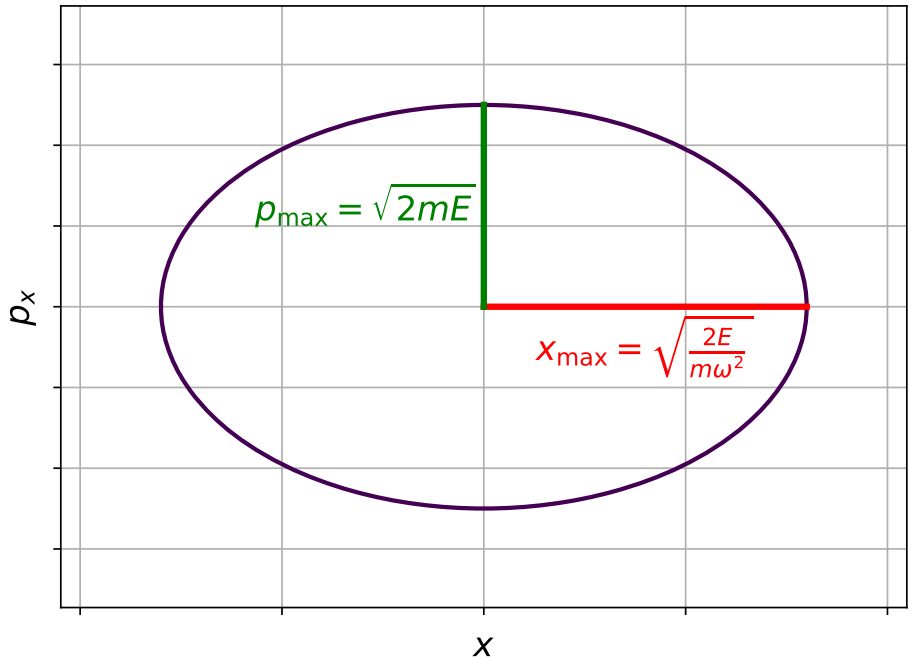

FIGURE C.1. – Portrait de phase de l'oscillateur harmonique 1D classique

$E = p^2/2m \Rightarrow p = \pm\sqrt{2mE}$. L'ensemble des états accessibles avec une énergie inférieure ou égale à E se représente donc comme un rectangle dans l'espace des phases, de surface $L \times 2\sqrt{2mE}$ (voir figure C.2).

Lien avec la description quantique

En description purement classique, le dénombrement des états serait impossible : dans tout « volume » de l'espace des phases accessible compte tenu des contraintes physiques, on dénombre une infinité de points. La solution de ce paradoxe est de donner une « taille » finie non nulle à chacun des points de l'espace des phases. Cette taille non nulle se justifie a posteriori via les relations d'incertitude de Heisenberg (d'origine quantique) entre une coordonnée x_i et l'impulsion associée p_i : $\Delta p_i \times \Delta x_i \simeq h$.

Toute précision supplémentaire dans l'espace des phases n'est donc pas significative. Cela résout le paradoxe de l'infinité, puisqu'on obtient un nombre fini de cellules dans tout sous-volume fini de l'espace des phases. Pour N particules indiscernables dans un espace à 3 dimensions, on a ainsi un nombre d'états égal à τ/h^{3N} où τ désigne l'hypervolume de l'espace des phases accessible. Il faut en outre encore diviser ce résultat par $N!$ pour rendre identiques les microétats se déduisant de simples permutations des particules *quand ces dernières sont indiscernables*.

Cette approche classique n'est légitime que si les cellules sont petites devant le volume accessible, c'est à dire $\langle p_i \rangle \times \langle x_i \rangle \gg h$. Le produit $p_i \times x_i$ porte le nom d'**action**, et donne un critère simple pour savoir si l'on doit ou non utiliser une description quantique du système : *un système peut se traiter classiquement si son action caractéristique est très grande devant h*. Notons qu'historiquement, la physique statistique (alors appelée mécanique statistique) a été découverte avant la mécanique quantique. La quantification de l'action était alors effectuée selon une constante arbitraire qui devait se simplifier dans le résultat final (ce qui est toujours le cas lorsque l'approximation classique

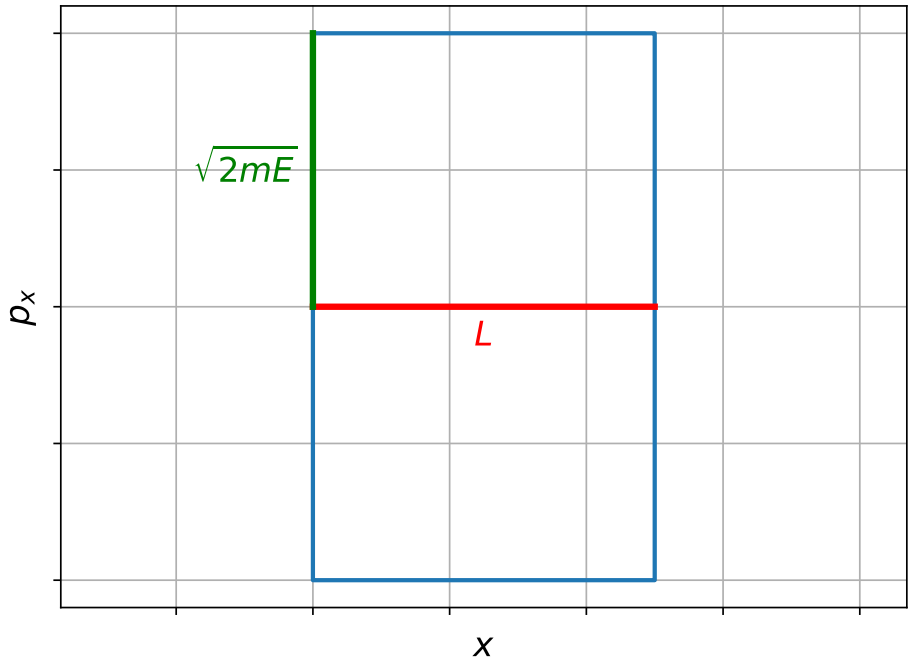

FIGURE C.2. – Portrait de phase de la particule libre 1D classique

est légitime).

II. Dénombrement des microétats

Le nombre de microétats correspondant à un même macroétat d'un système caractérisé par son énergie interne E, son volume V et le nombre de particules N est noté $\Omega(E,V,N)$. Déterminer Ω est essentiel dans tout problème de physique statistique.

II.1. Densité d'états

Pour un système suffisamment grand, les niveaux d'énergie des états sont nombreux et resserrés (écart typique $\delta\varepsilon$). La mesure macroscopique est elle-même entachée d'une incertitude δE_0. Il est en général possible de trouver une énergie δE telle que $\delta\varepsilon \ll \delta E \ll \delta E_0$. Ceci permet de passer à une modélisation continue ($\delta E \to dE$) et de définir la **densité d'états** $\rho(E)$ telle que $dn(E) = \rho(E)dE$ où $dn(E)$ désigne le nombre d'états accessibles avec une énergie comprise entre E et $E + dE$. En pratique, il est souvent plus commode d'utiliser la quantité $\Phi(E)$, définie comme le nombre total de microétats accessibles avec une énergie inférieure ou égale à E. On a donc $dn(E) = \rho(E)dE = \Phi(E + dE) - \Phi(E) = d\Phi(E)$, d'où l'on tire

$$\rho(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE}$$

Exemples

Particule libre 1D quantique comprise entre $x = 0$ et $x = L$. On sait que $E_\ell = \frac{h^2\ell^2}{2mL^2}$. Le nombre d'états $\Phi(E)$ accessibles correspond donc au nombre de valeurs entières de ℓ telles que $E_\ell \leq E \Rightarrow -\frac{L}{2h}\sqrt{2mE} \leq \ell \leq \frac{L}{2h}\sqrt{2mE}$. Quand L est suffisamment grand pour pouvoir passer à la limite continue, on trouve alors :

$$\Phi(E) = \frac{L}{h}\sqrt{2mE}$$

, d'où l'on déduit $\rho(E) = d\Phi/dE = \frac{\sqrt{2m}L}{2h}E^{-1/2}$.

Particule libre 1D classique La surface d'espace des phases accessible avec une énergie inférieure ou égale à E vaut $2L\sqrt{2mE}$ comme on l'a vu précédemment. Avec une seule particule, le « pixel » d'espace des phases a donc comme taille caractéristique h, et l'on trouve $\Phi(E) = \frac{2L}{h}\sqrt{2mE}$, soit à un facteur 2 près le même résultat qu'en mécanique quantique. La condition « L suffisamment grand » est donc équivalente à la limite classique.

II.2. Principe ergodique

Moyenne temporelle

Considérons N molécules de gaz enfermées dans un volume V . Intéressons nous au nombre $n(t)$ de molécules présentes dans un sous-volume donné v à l'instant t. On sait déjà (§A.II.4) que $\langle n\rangle = \frac{v}{V}N$, et que les fluctuations de $n(t)$ sont d'amplitude relative $\propto 1/\sqrt{N}$, donc en général très faibles. Ces fluctuations ont donc lieu sur une échelle de temps très courte τ.

Les éventuelles évolutions du système à long terme – par exemple, si l'on enlève une paroi étanche au milieu de la boîte, la densité $n(t)$ va évoluer si les densités différaient des deux côtés de la paroi – prennent donc place dans une échelle de temps plus longue τ'. Il est donc possible de choisir un pas de lissage temporel τ_0 tel que $\tau \ll \tau_0 \ll \tau'$ permettant de se débarrasser des fluctuations statistiques tout en permettant de suivre les évolutions temporelles à long terme. On peut alors préférer étudier la moyenne temporelle $\bar{n}$ débarrassée des fluctuations thermiques, et définie par :

$$\bar{n}(t) = \frac{1}{\tau_0}\int_t^{t+\tau_0} n(t)\,dt$$

. De fait, la plupart des appareils macroscopiques de mesure procèdent naturellement à ce lissage du fait de leur temps de réaction plus long que τ. Les fluctuations ainsi gommées sont issues de ce que l'on appelle l'**agitation thermique**. Notons toutefois que certains phénomènes observables sont directement liés à l'agitation thermique elle-même, auquel cas le lissage mentionné plus haut n'a pas lieu. C'est le cas par exemple pour le mouvement brownien (marche aléatoire).

Moyenne d'ensemble

Un autre type de moyenne, découvert par Gibbs, consiste non pas à considérer l'évolution temporelle d'un seul système macroscopique comme plus haut, mais à considérer un grand nombre K de systèmes macroscopiques

identiques et à prendre la moyenne des mesures $n_i(t)$ obtenues sur chacun des systèmes :

$$\langle n(t) \rangle = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^{K} n_i(t)$$

. La probabilité qu'un système donné se trouve dans un microétat ℓ est alors donnée par la loi des grands nombres : $P_\ell(t) = \frac{K_\ell(t)}{K}$ où K_ℓ est le nombre de systèmes macroscopiques se trouvant dans le microétat ℓ. Toute grandeur physique A prenant la valeur A_ℓ dans l'état ℓ admet alors comme valeur moyenne $\langle A(t) \rangle = \sum_\ell P_\ell(t) A_\ell$.

Si le système est en équilibre, $\langle A \rangle$ est indépendant de t, et donc les P_ℓ aussi. Il y a alors une hypothèse fondamentale, non encore rigoureusement montrée dans le cas général, mais nécessaire à la physique statistique, appelée **principe ergodique** : *la moyenne temporelle de toute grandeur A sur un système est identique à la moyenne d'ensemble en considérant un grand nombre de systèmes identiques à un instant donné* – autrement dit, un système physique macroscopique réaliste « visite » en un temps très court la quasi-totalité de l'espace des phases qui lui est accessible. La résolution d'un problème de physique statistique se mène alors toujours de la même façon :

1. On détermine les microétats propres (indexés par ℓ) du système.
2. On calcule leurs probabilités P_ℓ.
3. On procède à la moyenne d'ensemble à l'aide des P_ℓ.
4. En appliquant le principe ergodique, on passe de la moyenne d'ensemble à la moyenne temporelle sur l'unique système physique réel que l'on étudie.

II.3. Entropie statistique

La donnée des différentes valeurs de P_ℓ associées aux microétats ℓ d'un macroétat donné permettent d'estimer l'ignorance – ou inversement l'information – dont on dispose sur le système dans le macroétat considéré. Ainsi, si l'un des P_{ℓ_0} vaut 1 (et donc que les autres P_ℓ valent toutes 0) l'information sur le macroétat est maximale puisqu'on connaît le microétat correspondant avec certitude. Inversement, si chacun des P_ℓ est égal à la même valeur, l'ignorance est maximale sur l'état microscopique du système.

Sous réserve d'hypothèses supplémentaires (additivité, continuité, symétrie envers une renumérotation des états), on peut montrer qu'une telle fonction d'ignorance, appelée **entropie statistique** et notée $S(P_1, \ldots, P_\ell, \ldots)$ se calcule de la façon suivante :

$$S(P_1, \ldots, P_\ell, \ldots) = -k \sum_\ell P_\ell \ln(P_\ell)$$

, k étant pour des raisons de lien avec la thermodynamique classique la constante de Boltzmann déjà rencontrée.

Notons que contrairement à une opinion répandue, S ne mesure pas le désordre d'un système, mais plutôt l'ignorance que l'on a sur son état microscopique. Le calcul de l'entropie fait le lien entre la physique statistique et la thermodynamique classique. L'exploitation de ce lien fait l'objet de toute la suite de ce cours.

D. Ensemble microcanonique

L'étude des systèmes physiques réels demande donc de connaître la distribution de probabilité des différents microétats d'un système. La distribution microcanonique découle directement du postulat fondamental de la physique statistique, et servira de socle aux autres descriptions.

I. Définitions préliminaires

I.1. Paramètres de contrôle

Ce sont les paramètres fixés à l'échelle macroscopique par l'expérimentateur. Par exemple P et/ou T et/ou V pour un gaz, $\vec{B}_{\text{ext}}$ lorsqu'on impose un champ magnétique, etc.

I.2. Grandeurs conservées

Ce sont les grandeurs générales de la physique soumises à des lois de conservation : énergie, quantité de mouvement, charge électrique, nombre de molécules par exemple. Pour un système isolé, ces grandeurs sont constantes.

I.3. Paramètres extérieurs et variables internes

Les **paramètres extérieurs** sont l'ensemble des paramètres de contrôle et des grandeurs conservées dans un système isolé. Les autres grandeurs, libres de fluctuer au sein du système, sont appelées **variables internes**. On peut calculer leurs distributions de probabilité, leurs valeurs moyennes, leurs écarts-type, etc.

II. Distribution microcanonique

On considère un système isolé : il n'échange donc ni énergie, ni particules, ni volume avec son environnement extérieur. Ces grandeurs sont donc des paramètres extérieurs imposés au système. Ces grandeurs fixes ne sont toutefois connues qu'avec une certaine incertitude. Par exemple, l'énergie réelle du système peut être comprise entre les valeurs E et $E + \delta E$. Un grand nombre d'états microscopiques sont néanmoins accessibles au système compte tenu de ces contraintes. En les indexant par ℓ, ils doivent satisfaire, entre autres : $E \leq E_\ell \leq E + \delta E$. Ces états sont au nombre de Ω, dépendant des paramètres extérieurs et de leur incertitude : $\Omega(N,V,E,\delta E,\ldots)$. On peut le plus souvent exprimer Ω à l'aide de la densité d'états ρ : $\Omega(E,\delta E) = \rho(E)\,\delta E$.

II.1. Postulat fondamental

À l'équilibre, tous les états microscopiques accessibles ont la même probabilité.

Ce que l'on peut exprimer par $P_\ell = 0$ si l'état est inaccessible et $P_\ell = \mathrm{Cte} = 1/\Omega(E,\delta E)$ si l'état est accessible. Notons que pour un système qui n'a pas (encore) atteint l'équilibre, ces probabilités sont différentes. Les échanges de travail et de chaleur internes au système vont tendre à égaliser ces différentes probabilités.

II.2. Entropie microcanonique

De la définition de l'entropie statistique $S = -k\sum_\ell P_\ell \ln P_\ell$, on obtient $S = -k\sum_\ell \frac{1}{\Omega}\ln(1/\Omega)$, et enfin :

$$\boldsymbol{S_{\mathrm{microcanonique}} = k\ln\Omega}$$

Formules approchées

En général, $\Omega \propto E^{\alpha N}V^{\beta N}$ avec α et β de l'ordre de 1. Il s'agit donc de très grands nombres pour des systèmes macroscopiques, provenant du décompte d'un nombre d'états dans un espace de très grande dimension (de l'ordre de N). Or, une propriété intéressante des espaces de grande dimension est que l'essentiel de leur « volume » est concentré près de la « surface » – c'est le phénomène de la *concentration de la mesure*. Si bien que $S \approx k\ln\Phi(E)$: on peut inclure tous les états d'énergie inférieure à E dans le dénombrement car ils représentent une quantité négligeable devant ceux d'énergie voisine de E.

On a donc $\Phi \propto E^{\alpha N}$, d'où $\rho = \frac{d\Phi}{dE} \propto \alpha N E^{\alpha N-1}$. Ceci donne $\ln\Phi \sim \alpha N\ln E$ et $\ln\rho \sim \ln(\alpha N) + (\alpha N-1)\ln E$. Comme N est en général très grand (de l'ordre de $\mathcal{N}_A$), le second terme domine complètement le premier, et l'on peut aussi écrire $S \approx k\ln\rho(E)$. On pourrait croire à un problème d'homogénéité, mais il faut sous-entendre dans le logarithme que ρ est multiplié par l'unité d'énergie utilisée – on vérifie facilement que la valeur de S est en pratique indépendante de ce choix d'unité, que l'on considère une unité d'énergie aussi petite ou aussi grande que possible.

III. Propriétés et comportement d'un système isolé

III.1. Distribution de probabilité d'une variable interne X

Prenons l'exemple d'une enceinte de volume V contenant N particules à énergie interne totale E fixée. On s'intéresse à la variable interne X : nombre de particules dans un sous-volume v.

On désigne alors par $\omega(E,x,\delta x)$ le nombre de microétats accessibles avec l'énergie E et vérifiant $x \leq X \leq x+\delta x$. La probabilité $p(X=x)$ à dx près vaut alors $p(x) = \frac{\omega(E,x,\delta x)}{\Omega(E)}$. La valeur $x = x_m$ la plus probable correspond donc au maximum de $\omega(E,x,\delta x)$ selon x, et donc à celui de $\ln\omega(E,x,\delta x)$. On définit alors l'**entropie microcanonique partielle** $s = k\ln\omega$, qui vérifie alors $\partial s/\partial x = 0$ et $\partial^2 s/\partial x^2 < 0$ en $x = x_m$. Un développement limité de s à l'ordre 2 autour de $x = x_m$ aboutit alors une distribution gaussienne pour $p(x)$, centrée sur $x = x_m$ et d'écart type Δ tel que $\frac{1}{\Delta^2} = -\frac{1}{k}\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}_{|x=x_m}$.

On peut alors en déduire l'ordre de grandeur des fluctuations de x en valeur relative Δ/x_m : $1/\Delta^2 \sim \frac{1}{k}\frac{s}{{x_m}^2} \sim \frac{Nk}{k{x_m}^2}$. On obtient alors $\Delta/x_m \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, ce qui rejoint le résultat obtenu dans ce cours (§II.4) quant au caractère négligeable des fluctuations pour un système macroscopique.

III.2. Évolution spontanée après relâchement d'une contrainte

Partons d'une situation où un variable interne X a d'abord été fixée à la valeur x_i, puis laissée libre de fluctuer en relâchant une contrainte (ex : paroi amovible dans une enceinte). Il existe donc strictement moins de microétats initialement accessibles en vérifiant $X = x_i$: $\Omega_i = \omega(E,N,V,x_i)$ par rapport à la situation d'équilibre final ($\Omega_f = \Omega(E,N,V)$). On a alors $\Omega_f > \Omega_i$: **l'entropie d'un système isolé croît lorsqu'on relâche une contrainte.**

IV. Équilibre entre sous-systèmes d'un système isolé

IV.1. Température microcanonique

Par analogie avec la thermodynamique classique, on définit la température microcanonique T par la relation :

$$\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{T}} = \left(\frac{\boldsymbol{\partial S}}{\boldsymbol{\partial E}}\right)_{\boldsymbol{|V,N}}$$

Pour tout système physique possédant une énergie cinétique, on peut montrer que S est une fonction croissante de E. On a alors $T > 0$.

Équilibre thermique

Considérons deux sous-systèmes 1 et 2 d'un même système isolé, séparés par une paroi ne laissant passer que les flux de chaleur (1 et 2 ne peuvent donc échanger ni travail mécanique, ni particules). V_1 , N_1 , V_2 et N_2 sont donc fixés, mais E_1 et E_2 peuvent fluctuer librement, à condition de vérifier $E_1 + E_2 = E = \mathrm{Cte}$. On s'intéresse à la valeur la plus probable de E_1.

On peut écrire les entropies $S_1 = k \ln \Omega_1(E_1,V_1,N_1)$ et $S_2 = k \ln \Omega_2(E_2,V_2,N_2)$ si les sous-systèmes sont découplés (en négligeant les interactions à longue distance entre eux). Le nombre total d'états du système $\{1+2\}$ isolé vaut donc $\Omega_{1+2} = \Omega_1 \times \Omega_2$, d'où $S_{1+2} = S_1 + S_2$. On démontre au passage le fait que l'entropie microcanonique est bien une grandeur extensive, comme en thermodynamique classique.

On a donc pour l'ensemble du système $\{1+2\}$ une entropie partielle en fonction de la variable interne E_1 :

$$s(E_1; E, N, V) = S_1(E_1,N_1,V_1) + S_2(E_2 = E - E_1,N_2,V_2)$$

. Cette entropie partielle est maximale pour la valeur la plus probable E_{1m} de E_1, ce qui donne alors $\partial s/\partial E_1 = 0 = \partial S_1/\partial E_1 - \partial S_2/\partial E_2 = 1/T_1 - 1/T_2$. On en déduit que $T_1 = T_2$: les échanges de chaleur entre les sous-systèmes tendent à égaliser leurs températures.

IV.2. Généralisation

S ne dépend pas seulement de E, mais aussi de N et V. Par analogie avec la thermodynamique classique, on définit la **pression microcanonique** P par :

$$\frac{\boldsymbol{P}}{\boldsymbol{T}} = \left(\frac{\boldsymbol{\partial S}}{\boldsymbol{\partial V}}\right)_{|\boldsymbol{E},\boldsymbol{N}}$$

De façon générale, si l'entropie dépend d'une grandeur extensive X, il est possible de définir la grandeur intensive conjuguée y par la relation : $\frac{y}{T} = -\frac{\partial S}{\partial X}$, ce qui aboutit alors à l'identité thermodynamique généralisée $dE = TdS - PdV + ydX$.

Le raisonnement vu en §IV.1 peut alors se généraliser également : si deux sous-systèmes peuvent échanger une grandeur extensive (par exemple, du volume), alors l'entropie partielle du système complet sera maximale selon la grandeur extensive du sous-système 1 à sa valeur d'équilibre, ce qui amènera à l'égalité de la variable intensive associée (ici, la pression) entre les deux sous-systèmes.

E. Ensemble canonique

Introduction

Le formalisme microcanonique impose une énergie constante pour le système étudié, la température n'étant alors qu'un paramètre dérivé du système que l'on calcule indépendamment. Or, les situations que l'on rencontre en général sont plutôt à température fixée par un *thermostat*, l'énergie du système étant alors libre de fluctuer. Le formalisme canonique est alors plus adapté, et très souvent d'un maniement et compréhension intuitive plus simple que le formalisme microcanonique (même si ce dernier est plus fondamental).

Rappels mathématiques : trigonométrie hyperbolique

Les fonction trigonométriques usuelles (dites *circulaires*), à savoir $\sin$, $\cos$ et $\tan$, sont définies sur $\mathbb{C}$ au moyen d'exponentielles complexes suivant les formules de Moivre :

$$\sin x = \frac{\exp(ix) - \exp(-ix)}{2i} \; ; \; \cos x = \frac{\exp(ix) + \exp(-ix)}{2} \; ; \; \tan x = \frac{\sin x}{\cos x}$$

On définit alors par analogie les fonctions trigonométriques *hyperboliques* sur $\mathbb{C}$ de la façon suivante :

$$\sinh x = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{2} \; ; \; \cosh x = \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{2} \; ; \; \tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x}$$

La proximité de ces définitions fait que la plupart des formules que vous connaissez en trigonométrie circulaire ont leur analogue en trigonométrie hyperbolique. En voici une courte liste non exhaustive :

$\cos^2 x + \sin^2 x = 1$	$\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$
$\cos' = -\sin$	$\cosh' = \sinh$
$\sin' = \cos$	$\sinh' = \cosh$
$\tan' = \frac{1}{\cos^2} = 1 + \tan^2$	$\tanh' = \frac{1}{\cosh^2} = 1 - \tanh^2$

TABLE E.1. – Quelques formules usuelles en trigonométrie circulaire et hyperbolique

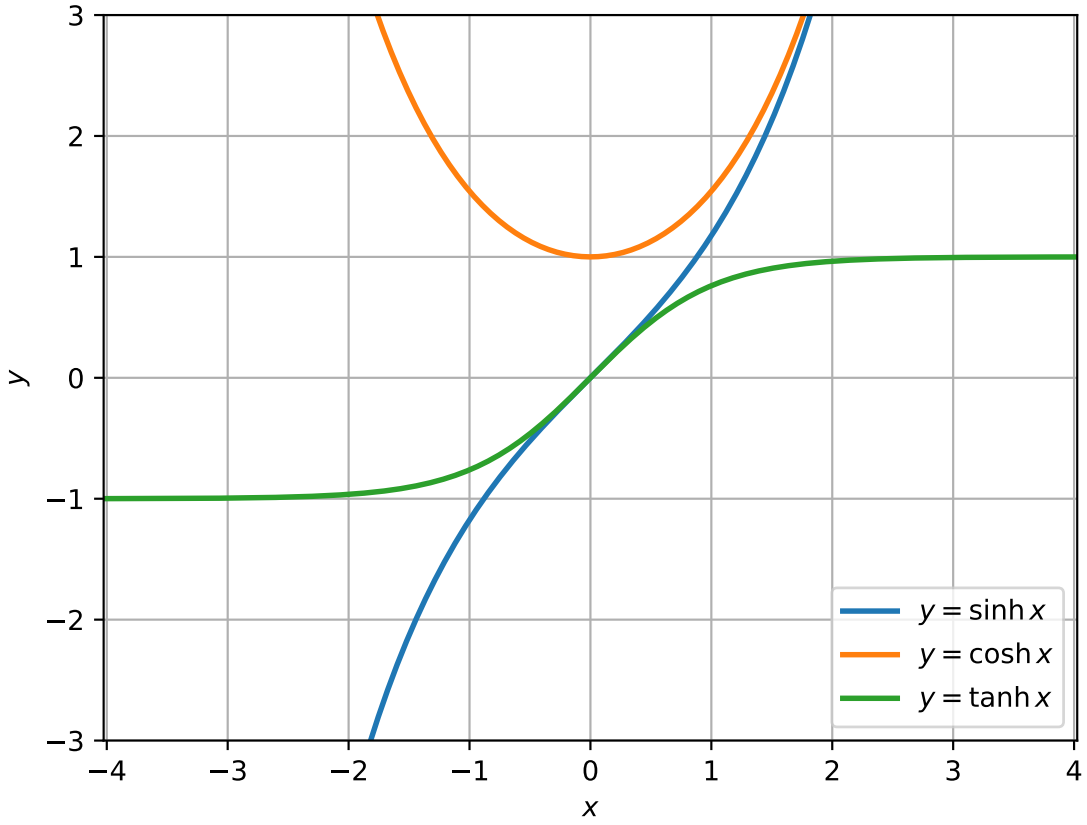

FIGURE E.1. – Tracé des fonctions trigonométriques hyperboliques

Il peut être également utile de connaître l'expression des fonctions réciproques arcsinh, arccosh et arctanh :

$$\sinh x = y \Rightarrow x = \operatorname{arcsinh} y = \ln\left[y + \sqrt{y^2+1}\right]$$
$$\cosh x = y \Rightarrow x = \pm \operatorname{arccosh} y = \pm \ln\left[y + \sqrt{y^2-1}\right]$$
$$\tanh x = y \Rightarrow x = \operatorname{arctanh} y = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+y}{1-y}\right)$$

I. Distribution canonique

I.1. Définition du thermostat

Soit un système $\{s\}$ en contact avec un système $\{\tau\}$, de telle sorte que $\{s \cup \tau\}$ soit isolé et que pour tous les macroétats de probabilité non négligeable, $E_s \ll E_\tau$. Alors, $\{\tau\}$ possède une température constante T_τ.

Démonstration Avec $E_{\mathrm{TOT}} = E_s + E_\tau$, on a : $\frac{\partial S_\tau(E_\tau)}{\partial E_\tau} = \frac{1}{T_\tau} = \frac{\partial S_\tau(E_{\mathrm{TOT}}-E_s)}{\partial E_\tau}$. En effectuant un développement limité, on obtient :

$\frac{1}{T_\tau} = \frac{\partial S_\tau}{\partial E_\tau}|_{E_\tau=E_{\mathrm{TOT}}} - E_s\frac{\partial^2 S_\tau}{\partial {E_\tau}^2}|_{E_\tau=E_{\mathrm{TOT}}} + \ldots$ Montrons que le second terme est négligeable devant le premier terme constant : l'ordre de grandeur du premier terme est $\frac{S_\tau}{E_\tau} \sim \frac{N_\tau}{N_\tau} \sim 1$, celui du second terme est $E_s\frac{S_\tau}{{E_\tau}^2} \sim \frac{E_s}{E_\tau} \ll 1$.

Cette température T_τ est donc un paramètre extérieur pour le système $\{s\}$. On voit dès lors la différence de point de vue entre la description microcanonique et la description canonique :

microcanonique E_s est un paramètre extérieur fixé, qui détermine Ω, puis S, puis toutes les autres fonctions thermodynamiques ;

canonique E_s est variable, mais T_τ est un paramètre extérieur.

I.2. Probabilité d'un microétat

Plaçons nous dans la situation d'un couplage *faible* entre $\{s\}$ et $\{\tau\}$: un état de $\{s\cup\tau\}$ peut alors se décrire comme le produit (cartésien) d'un état de $\{s\}$ d'énergie E_ℓ et d'un état de $\{\tau\}$ d'énergie E_L. L'hypothèse fondamentale microcanonique donne alors comme probabilité pour cet état de $\{s\cup\tau\}$: $P_{\ell,L} = \frac{1}{\Omega_{\mathrm{TOT}}(E_{\mathrm{TOT}})}$ si l'état est accessible, et 0 sinon. On s'intéresse ici à la probabilité que $\{s\}$ se trouve dans un microétat d'énergie E_ℓ, ce qui implique que $\{\tau\}$ se trouve dans un état L quelconque d'énergie E_L telle que $E_{\mathrm{TOT}} \leq E_\ell + E_L \leq E_{\mathrm{TOT}} + \delta E$. On en tire alors

$$P_\ell = \frac{1}{\Omega_{\mathrm{TOT}}} \times \Omega_\tau\left(E_{\mathrm{TOT}} - E_\ell\right)$$

Or, $S_\tau = k\ln\Omega_\tau$, d'où $\Omega_\tau = \exp\left(\frac{S_\tau}{k}\right)$. Si on développe S_τ autour de $E_\tau = E_{\mathrm{TOT}}$, on trouve $S_\tau(E_{\mathrm{TOT}} - E_\ell) = S_\tau(E_{\mathrm{TOT}}) - \frac{E_\ell}{T_\tau} + \ldots$ où les termes d'ordre 2 ou davantage sont négligeables car $\{\tau\}$ est un thermostat. On trouve alors $P_\ell = \frac{\exp(S_{\mathrm{TOT}}/k)\exp(-E_\ell/kT)}{\Omega_{\mathrm{TOT}}(E_{\mathrm{TOT}})}$. Les constantes sont difficiles à évaluer séparément, mais peuvent se retrouver par normation des probabilités $\sum_\ell P_\ell = 1$. On en tire alors :

$$\boldsymbol{P_\ell = \frac{\exp\left(-\frac{E_\ell}{kT}\right)}{\sum_\ell \exp\left(-\frac{E_\ell}{kT}\right)}}$$

— La seule propriété du thermostat qui subsiste du point de vue du système $\{s\}$ est sa température T.

— La démonstration ci-dessus reste valide même pour un système microscopique, tant que le couplage reste faible.

— Un argument qualitatif dû à Richard Feynman est que si P_ℓ dépend seulement de E_ℓ et ne doit pas dépendre de la position arbitraire du zéro des énergies, seule une dépendance $P_\ell \propto \exp(-E_\ell/kT)$ fonctionne.

— Le rapport $\Delta E/kT$ est donc d'importance cruciale pour caractériser un système physique : si ce rapport est petit, il est possible d'accéder à l'ensemble des microétats alors que s'il est grand, seuls les microétats de plus basse énergie seront accessibles. Par exemple, pour $\Delta E = 1\,\mathrm{eV}$ typiques des niveaux d'énergie électronique autour des atomes, on a $\Delta E/kT = 1$ pour $T \approx 12000\,\mathrm{K}$: les phénomènes d'ionisation ne sont pas accessibles de façon thermique à la température ambiante.

I.3. Distribution d'une variable interne : l'énergie

La probabilité pour $\{s\}$ d'avoir une énergie E_ℓ est donc donnée par la somme des probabilités des microétats qui ont précisément cette énergie : $P(E_\ell) = \frac{g(E_\ell)\exp(-E_\ell/kT)}{\sum_{\ell'}\exp(-E_{\ell'}/kT)}$. $g(E_\ell)$ est appelée *dégénérescence* du niveau E_ℓ. On a alors $\langle E\rangle = \sum_{\text{niveaux } E_\ell} E_\ell P(E_\ell) = \sum_{\text{états } \ell} E_\ell P_\ell$.

Lorsque $kT \gg \delta E$ (écart typique entre deux niveaux), on peut passer en *approximation continue* en utilisant la densité d'états $\rho(E)$ telle que $p(E_\ell \geq E \geq E_\ell + dE) = w(E)\,dE = \frac{\exp(-E_\ell/kT)}{\dots}\rho(E)\,dE$. La constante de renormalisation au dénominateur est notée usuellement Z et s'écrit alors :

$$Z = \int_{E_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\rho(E)\,dE$$

et on a :

$$\langle E\rangle = \frac{1}{Z}\int_{E_0}^{\infty} E\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\rho(E)\,dE$$

Il y a concurrence entre les deux termes de l'intégrande : le premier, $\exp(-E/kT)$, décroît exponentiellement avec E. Le second, $\rho(E)$, est en général un polynôme de degré très élevé en E. On montre alors facilement que $w(E) \to 0$ lorsque $E \to 0$ et lorsque $E \to \infty$, passant par un maximum entre les deux.

Ce maximum est atteint en $\frac{\partial \ln w(E)}{\partial E} = 0$, d'où $\frac{\partial \ln \rho}{\partial E} - \frac{1}{kT} = 0$. Comme $S = k\ln\rho$, on aboutit à $T_{\text{micro}} = T$: l'énergie du système s'ajuste de façon à égaliser sa température avec celle du thermostat.

Examinons à présent la dépendance de $w(E)$ autour de son maximum : $\ln w(E) = \ln w(E_{\max}) + \frac{(E-E_{\max})^2}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln w}{\partial E^2}\right)_{|E=E_{\max}}$. Posons $\frac{1}{\Delta^2} = -\left(\frac{\partial^2 \ln w}{\partial E^2}\right)_{|E=E_{\max}}$. On a alors $w(E) = w(E_{\max})\exp\left(-\frac{(E-E_{\max})^2}{2\Delta^2}\right)$: $w(E)$ suit une dépendance gaussienne aux alentours de $E = E_{\max}$. Estimons à présent l'ordre de grandeur de $\Delta/E_{\max}$: avec $\rho(E) = CE^{\alpha N}$, on trouve $E_{\max} = \alpha NkT = C_V T$ avec $C_V = N\alpha k$. On a alors $\frac{1}{\Delta^2} \sim \frac{N\alpha}{(N\alpha kT)^2} = \frac{1}{N\alpha(kT)^2}$. D'où $\Delta \sim kT\sqrt{N\alpha}$, et $\Delta/E_{\max} \sim 1/\sqrt{N}$: la dispersion de l'énergie autour de sa moyenne est très petite pour un système macroscopique, et $\langle E\rangle \approx E_{\max}$.

II. Fonction de partition

II.1. Définition

La **fonction de partition** Z est le facteur de normalisation précédemment calculé, et à partir duquel il est possible de calculer la moyenne des diverses variables internes du système.

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

Z dépend a priori de T, du volume V, du nombre N de particules, etc. En modélisation continue, cela donne :

$$Z = \int_{E_0}^{\infty}\rho(E)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\,dE = \int_{E_0}^{\infty}\rho(E)\exp(-\beta E)\,dE$$

en introduisant le **facteur beta** $\beta = \frac{1}{kT}$.

Une grandeur utile dérivée de Z et faisant le lien avec la thermodynamique classique est l'**énergie libre** canonique F définie par $\boldsymbol{F = -kT\ln Z}$.

microcanonique	E, V, N	$\Omega(E,V,N)$	$S = k \ln \Omega$	...
canonique	T, V, N	$Z(T,V,N)$	$F = -kT \ln Z$	...

TABLE E.2. – Comparaison entre ensembles canonique et microcanonique

II.2. Propriétés

Énergie

On montre facilement que $\langle \boldsymbol{E} \rangle = -\frac{\boldsymbol{\partial \ln Z}}{\boldsymbol{\partial \beta}}$. De même, la dispersion typique ΔE calculée en §I.3 est donnée par $\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$. On en déduit également que $\langle E \rangle = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$.

Capacité calorifique C_V

Cette quantité est définie comme $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}_{|V,N}$. On en déduit alors $\boldsymbol{C_V = \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}}$, et également $C_V = -T\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$.

Variable interne y quelconque

On a par définition $P(y) = \frac{1}{Z}\sum_{\ell \in \mathcal{L}(y)} \exp(-\beta E_\ell)$ où $\mathcal{L}(y)$ désigne l'ensemble des microétats du système où la variable prend la valeur y désirée. On peut donc écrire $P(y) = \frac{z(T,V,N,y)}{Z(T,V,N)}$ où z est la fonction de partition *partielle* à y fixé. De même, on peut alors définit une énergie libre partielle $f(y) = -kT \ln z$. La valeur de y la plus probable est alors donnée par la position du minimum de $f(y)$ selon y.

Entropie canonique

Par définition, $S = -k\sum_\ell P_\ell \ln P_\ell$. Avec la loi de probabilité canonique sur les microétats, cela donne

$$S = -k \sum_\ell \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_\ell}{kT}\right)\left[\frac{E_\ell}{kT} + \ln Z\right]$$

. On trouve alors aisément que

$$S = \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{F}{T}$$

, ce qui est équivalent à $F = \langle E \rangle - TS$, comme en thermodynamique classique si on identifie U à $\langle E \rangle$. Tout comme en thermodynamique classique, on peut alors calculer la pression canonique et le potentiel chimique canonique comme :

$$\boldsymbol{P_{\text{cano}} = -\frac{\partial F}{\partial V}_{|T,N}} \; ; \; \boldsymbol{\mu_{\text{cano}} = \frac{\partial F}{\partial N}_{|T,V}}$$

Il est possible de montrer que pour des systèmes macroscopiques, ces grandeurs canoniques sont égales aux grandeurs microcanoniques correspondantes. À l'équilibre thermodynamique, on a donc le droit de choisir la description qui nous convienne (la plus simple pour le système considéré), à condition de ne s'intéresser qu'aux valeurs moyennes (c'est-à-dire en excluant les fluctuations).

II.3. Relâchement d'une contrainte

Considérons à nouveau le système $\{s \cup \tau\}$. On sait qu'à l'équilibre, l'entropie microcanonique totale est maximale. Or,

$$S_{s\cup\tau} = -k \sum_{\ell,L} P_{\ell,L} \ln P_{\ell,L}$$

. On en tire, avec $P_{\ell,L} = P_\ell(E_\ell) \times P_L(E_{\mathrm{TOT}} - E_\ell)$:

$$S_{s\cup\tau} = S_s + \sum_\ell P_\ell S_\tau(E_{\mathrm{TOT}} - E_\ell)$$

En effectuant un développement limité de S_τ autour de E_{TOT}, on obtient alors

$$S_{s\cup\tau} = S_\tau(E_{\mathrm{TOT}}) - \frac{\langle E\rangle}{T} + S_s = S_\tau(E_{\mathrm{TOT}}) - F/T$$

Si on relâche une contrainte, $S_{s\cup\tau}$ augmente, donc F doit diminuer. On retrouve bien le comportement classique de F en tant que potentiel thermodynamique pour un système à température fixée (et donc d'énergie interne non constante).

III. Description des systèmes de particules indépendantes

III.1. Formules générales

Ici, $\{s\}$ est constitué de N particules identiques et indépendantes (interactions mutuelles négligeables : $H_s = \sum_i h_i$. Si les états propres des hamiltoniens individuels h_i sont indexés par λ avec les valeurs propres correspondantes ε_λ, alors les états propres de H le sont par $\ell = (\lambda_1, \ldots, \lambda_N)$ avec des valeurs propres $E_\ell = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\lambda_i}$. On suppose de plus les particules discernables. On a alors :

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_{\lambda_1,\ldots,\lambda_N} \exp\left[-\beta\left(\varepsilon_1 + \ldots + \varepsilon_N\right)\right]$$

$$Z = \left[\sum_{\lambda_1} \exp(-\beta\varepsilon_{\lambda_1})\right] \times \ldots \times \left[\sum_{\lambda_N} \exp(-\beta\varepsilon_{\lambda_N})\right] = \left(\sum_\lambda \exp(-\beta\varepsilon_\lambda)\right)^N$$

On peut alors reconnaître la fonction de partition d'une particule individuelle $z = \sum_\lambda \exp(-\beta\varepsilon_\lambda)$, ce qui donne alors $\boldsymbol{Z = z^N}$ et donc, de façon analogue : $F = Nf$ et $\langle E\rangle = N\langle\varepsilon\rangle$.

Cas des particules indiscernables

C'est le cas le plus fréquent. On en trouve de deux types distincts :

Bosons Ce sont les particules de spin entier, comme les photons (spin 1), les noyaux d'hélium 4 (spin 0), etc. Il n'y a pas de restrictions sur les états que peuvent occuper les différents bosons d'un système.

Fermions Ce sont les particules de spin demi-entier : électrons, protons, neutrons, noyaux d'hélium 3 (spin 1/2). Ils obéissent au *principe d'exclusion de Pauli* : deux fermions non discernables ne peuvent occuper le même état quantique (si un fermion se trouve dans un état propre λ, aucun autre ne peut prendre le même).

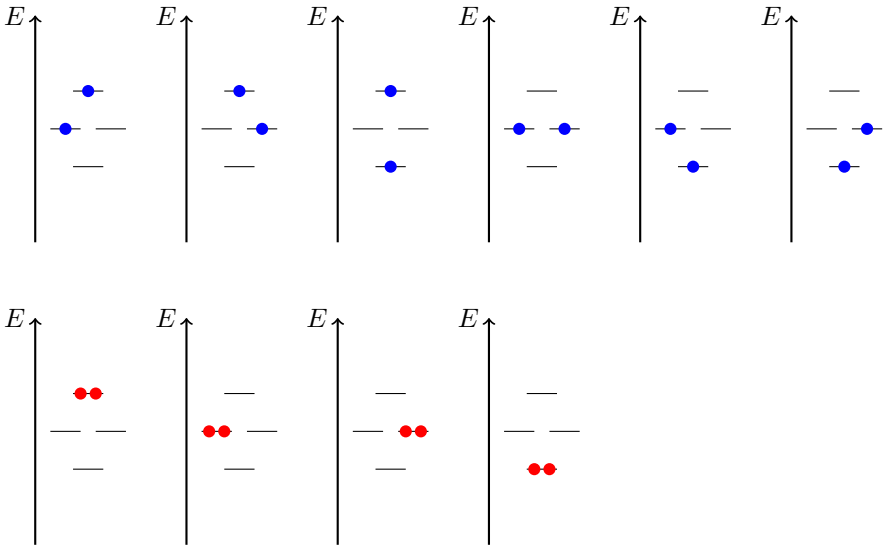

FIGURE E.2. – États possibles pour deux fermions ou deux bosons avec 4 niveaux d'énergie (en bleu). États supplémentaires possibles uniquement pour deux bosons (en rouge).

Dans le cas général, on ne sait pas calculer simplement les fonctions de partition globales correspondantes. Il est cependant possible de supposer réalisée l'**approximation de Maxwell-Boltzmann** : notons $\langle N_\lambda \rangle$ le nombre moyen de particules dans l'état λ. Si ce nombre est très petit devant 1, alors en trouver deux dans ce même état (pour des bosons) est encore plus rare, et supposé négligeable. La probabilité pour une particule de se trouver dans l'état λ étant donnée par $\frac{\exp(-\beta\varepsilon_\lambda)}{z}$, cette approximation est valide si et seulement si $N \ll z\exp(\beta\varepsilon_\lambda)$.

Alors, à cette condition, il suffit pour les bosons comme pour les fermions d'identifier les états consistant en une simple permutation des particules : $\boldsymbol{Z = \frac{z^N}{N!}}$.

IV. Distribution canonique en mécanique classique

IV.1. Formules fondamentales

Avec le critère habituel d'applicabilité de la mécanique classsique (c'est-à-dire, toute action doit être grande devant $\hbar$), l'état d'un système est décrit par un point dans l'espace des phases dépendant des coordonnées généralisées q_i et de leurs moments conjugués p_i. L'énergie du système en fonction de ces coordonnées (c'est-à-dire son hamiltonien) s'écrit alors $\mathcal{H}(\vec{q},\vec{p}) = \sum_i \frac{{p_i}^2}{2m} + V(q_1,\ldots,q_N)$. La densité de probabilité $w(\vec{q},\vec{p})$ de cet espace des phases par le système est alors définie par $w(\vec{q},\vec{p})dq_1\ldots dp_N = dP(\vec{q},\vec{p})$. De façon analogue avec le cas quantique, on a alors :

$$w(\vec{q},\vec{p}) = \frac{\exp\left[-\beta\mathcal{H}(\vec{q},\vec{p})\right]}{\int\cdots\int dq_1\ldots dp_N \exp\left[-\beta\mathcal{H}(\vec{q},\vec{p})\right]}$$

Le dénominateur de cette expression peut se voir comme l'analogue classique de la fonction de partition, mais sa dimension ne correspond pas (Z est sans dimension). Avec la discrétisation habituelle de l'espace des phases pour

avoir une équivalence quantique, on obtient :

$$Z \simeq \frac{\int \cdots \int dq_1 \dots dp_N \exp\left[-\beta \mathcal{H}(\vec{q},\vec{p})\right]}{h^{N/2}}$$

À titre de vérification, le calcul de Z suivant la formule ci-dessus dans le cas du gaz parfait donne bien une expression semblable au raisonnement quantique vu précédemment (au paradoxe de Gibbs près). Pour tenir compte de l'indiscernabilité, il convient de diviser Z par $N!$ lorsque l'approximation de Maxwell-Boltzmann est valide (ce qui correspond au même critère que celui d'application de la mécanique classique portant sur l'action).

IV.2. Théorème d'équipartition de l'énergie

Ce théorème n'est valide que lorsque la mécanique classique s'applique ! Considérons un hamiltonien de la forme $\mathcal{H}(\vec{q},\vec{p}) = a{p_m}^2 + b$ où a et b peuvent être fonctions de toutes les coordonnées sauf p_m. Il est alors possible de montrer que

$$\langle a{p_m}^2 \rangle = \frac{\int \cdots \int dq_i\, dp_i\, a{p_m}^2 \exp\left[-\beta\left(a{p_m}^2 + b\right)\right]}{\int \cdots \int dq_i\, dp_i\, \exp\left[-\beta\left(a{p_m}^2 + b\right)\right]} = \frac{kT}{2}$$

ce que l'on résume souvent par **l'énergie moyenne pour un degré de liberté quadratique d'un système thermalisé à la température T vaut $kT/2$.**

Exemples d'application

- Gaz parfait monoatomique : $3N$ degrés de liberté quadratiques (en translation), $\langle E \rangle = \frac{3}{2}NkT$
- Gaz parfait diatomique : $5N$ degrés de liberté quadratiques ($3N$ en translation, $2N$ en rotation), $\langle E \rangle = \frac{5}{2}NkT$
- Oscillateurs harmoniques 3D (bon modèle des cristaux) : $6N$ degrés de liberté quadratiques ($3N$ en position, $3N$ en impulsion), $\langle E \rangle = 3NkT$ (loi de Dulong et Petit)

Dans le cas du modèle de Dulong et Petit, la validité de la mécanique classique impose $(kT) \times \frac{1}{\omega} \gg \hbar$, soit $kT \gg \hbar\omega$: l'énergie thermique moyenne par degré de liberté doit être grande devant l'écart entre deux niveaux d'un oscillateur. Si ce n'est pas le cas (comme pour le diamant à température ambiante), il faut utiliser un modèle quantique comme le modèle d'Einstein. Ce dernier rencontre lui-même des limitations à très basse température lorsque les interactions entre atomes ne peuvent plus être négligées (il faut alors passer au modèle de Debye).

Complément : travail et chaleur

Un système macroscopique étant constitué d'un grand nombre de particules identiques peuplant différents niveaux d'énergie, on voit qu'il y a deux façons principales de changer l'énergie interne U d'un système :

- soit, en gardant chaque niveau d'énergie inchangé, en changeant la population des niveaux ;
- soit, à population constante des différents niveaux, en altérant la position des niveaux d'énergie.

En termes plus mathématiques, cela correspond à

$$U = \sum_\lambda n_\lambda \varepsilon_\lambda \Rightarrow dU = \sum_\lambda dn_\lambda \varepsilon_\lambda + \sum_\lambda n_\lambda d\varepsilon_\lambda$$

. Le premier terme s'appelle **chaleur** tandis que le second s'appelle **travail** en thermodynamique classique : $\delta Q = \sum_\lambda dn_\lambda \varepsilon_\lambda$ et $\delta W = \sum_\lambda n_\lambda d\varepsilon_\lambda$, d'où $dU = \delta W + \delta Q$

Prenons l'exemple du gaz parfait monoatomique dans un boîte cubique de côté L : les états du système sont donnés par $3N$ nombres quantiques $|n_{x,i}, n_{y,i}, n_{z,i}\rangle$, et l'énergie correspondante par $E = \frac{h^2}{8mL^2} \sum_i \left({n_{x,i}}^2 + {n_{y,i}}^2 + {n_{z,i}}^2\right)$. Si l'on change le volume de la boîte, et donc son côté L, les niveaux d'énergie vont être altérés, et l'énergie du système aussi : on aura échangé de l'énergie sous forme de travail. Si de plus la population des niveaux reste inchangée, il n'y aura pas d'échange de chaleur (transformation adiabatique).

En revanche, à volume fixé, la seule façon de changer l'énergie du système consiste à changer la population des différents niveaux (fixes) ; il s'agit alors d'un échange de chaleur (isochore), qui s'accompagne en général d'un changement de température, définie par la population des différents niveaux qui est proportionnelle à $\exp(-\beta\varepsilon_\lambda)$ à l'équilibre.