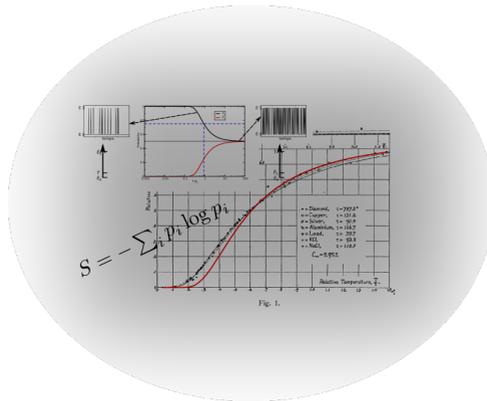




COURS DE PHYSIQUE STATISTIQUE.

Bahram Houchmandzadeh



<http://houchmandzadeh.net/PhyStat/phystat.htm>

First Version : Septembre 2008

Present Version : January 9, 2020

Table des matières

1. Introduction.	6
2. Le monde microscopique.	9
3. La description probabiliste des systèmes physiques.	14
3.1. Le concept de probabilité.	14
3.2. Probabilités : approfondissement.	22
3.3. exercices.	26
4. Postulat fondamental de la physique statistique.	29
4.1. Mise en place.	29
4.2. Développements.	39
4.3. Exercices.	43
5. Liens avec la thermodynamique.	45
5.1. La première loi de la thermodynamique.	45
5.2. L'entropie.	46
5.3. Changement de température.	48
5.4. Changement de volume.	50
5.5. Principe de minimum.	51
5.6. Les forces généralisées.	53
5.7. Fluctuations.	59
5.8. Exercices.	63
6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.	64
6.1. L'énergie libre & co.	65
6.2. La démarche inverse.	70
6.3. Exercices.	71

Table des matières

6.4.	Ajout de degrés de libertés.	73
6.5.	Mélange de gaz parfait et le paradoxe de Gibbs.	74
6.6.	Théorie cinétique des gaz.	77
6.7.	Détour : construire une simulation numérique des gaz parfaits.	78
7.	Applications des gaz parfaits.	79
7.1.	Réactions chimiques.	79
7.2.	Adsorptions.	80
7.3.	Solutions diluées.	83
7.4.	Pression osmotique.	85
7.5.	Au delà de l'approximation des gaz parfait : le développement de Viriel.	85
8.	Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.	86
8.1.	Le potentiel harmonique.	86
8.2.	Voir les fluctuations.	87
8.3.	Fonction de partition d'un oscillateur harmonique.	88
8.4.	Les atomes d'un cristal.	91
8.5.	Le cristal quantique.	95
8.6.	Les phonons.	96
8.7.	La statistique des phonons.	105
8.8.	La corde vibrante et le rayonnement du corps noir.	110
8.9.	Détour : les cristaux à 1,2 et 3d.	112
9.	Quelques développements sous forme de problèmes.	113
9.1.	Equilibre Solide-Gaz.	113
9.2.	Le Magnétisme : Para et Fero.	113
9.3.	Conformations des polymères	118
9.4.	Alliage binaire : cristal à une dimension.	122
9.5.	Intégrales de chemins et la physique des polymères.	124
9.6.	Intégrales de chemins en mécanique quantique.	124
9.7.	Le frigidaire à base de son.	124
9.8.	Effet pelletier.	124
10.	Physique statistique des systèmes quantiques.	127
10.1.	Un peu de mathématiques des opérateurs linéaires.	127

Table des matières

10.2. La mécanique quantique.	133
10.3. La matrice densité.	136
10.4. Physique Statistique des systèmes quantiques.	137
11. Le gaz quantique.	139
11.1. Concepts généraux.	139
11.2. Gaz de fermions.	143
11.3. Gaz de Bosons.	143
12. La route vers l'équilibre.	147
12.1. Le modèle d'Ehrenfest.	148
12.2. Théorème H en mécanique quantique.	151
12.3. Théorème H en mécanique classique.	151
13. Le mouvement Brownien.	154
14. Les Transitions de Phases.	155
15. Réponse Linéaire et théorie cinétique.	156
A. Quelques notions mathématiques.	157
A.1. L'intégrale d'une gaussienne.	157
A.2. Les multiplicateurs de Lagrange.	158
A.3. La méthode d'approximation de Laplace et le "steepest descent".	158
A.4. La densité d'état.	160
B. Encore plus de probabilité !	164
B.1. Somme de deux variables aléatoires.	164
B.2. Fonction d'une variable aléatoire.	165
B.3. Autres fonctions additives, le cumulants.	167
B.4. Distribution de Poisson.	168
C. La transformation de Legendre.	169
D. Corrigé des exercices.	170

Table des matières

E. Pêle-mêle, avant que j'oublie.

172

1. Introduction.

Il existe des centaines de livres sur la physique statistique et on peut douter de l'utilité d'ajouter un autre ouvrage à l'ensemble déjà existant. Je voudrais donc dire quelques mots ici pour justifier l'existence de ce manuscrit.

Je me souviens quand en tant qu'étudiant j'ai abordé ce sujet. La physique statistique était considérée comme un cours difficile par les étudiants de niveau L3. Nous commençons le cours par un grand rappel de la mécanique analytique, sujet encore peu assimilé à cet âge, de l'espace des phases, des trajectoires et de conservation de volume dans cet espace à $3N$ ou $6N$ dimension, des micro et macro états, de l'équipartition, ... Nous avons soudain l'impression d'être submergé par un flot de concepts supérieurs et écrasants. Après un long détour par ces concepts, nous arrivions enfin à $\exp(-E/T)$ et là, tout devenait plus paisible. Nous n'avions plus besoin de tous ces concepts supérieurs qu'on pouvait allégrement oublier et nous en venions à calculer les phénomènes physiques, la chaleur spécifique des solides, le moment magnétique d'un gaz sous champs, une transition de phase, le spectre de fluctuation d'un polymère, la signification de la viscosité ou du coefficient de diffusion, ... Tout d'un coup, l'ensemble de la physique à température finie nous devenait accessible et pour tout cela, nous n'avions besoin que d'une chose, $\exp(-E/T)$. Pourquoi alors avoir dépensé autant d'énergie et de "temps de cerveau disponible" sur la première partie du cours, si cela n'est d'aucune utilité ?

Par la suite, je suis devenu physicien et une bonne partie de ma recherche est en relation étroite avec la physique statistique que je pratique, pour ainsi dire, tous les jours. A nouveau, la pratique de la physique statistique ne demande pas l'utilisation de concepts autres que la fameuse exponentielle. Il y a eu un renouveau d'intérêt pour les fondements théoriques dans les années 1980 quand les systèmes hors-d'équilibre sont devenus très à la mode et qu'il y a eu une tentative de la communauté pour étendre la physique statistique à ces sujets, mais l'essentiel de la pratique de la physique statistique réside encore dans le calcul de l'énergie libre.

Je continue à me demander pourquoi on fait subir aux étudiants, dans un cours

1. Introduction.

d'introduction à la physique statistique, une telle masse de connaissance finalement peu utile pour ensuite les oublier si totalement. Les cours modernes de mécanique quantique, autre sujet où les probabilités constituent le fondement, sont bien plus abordable : voilà les expériences qui nous amènent à formuler les choses de façon probabilistes, voilà la formulation, calculons maintenant les choses. On dédie toujours un cours pour retrouver la limite classique, mais on ne se soucie pas plus que ça de justifier la mécanique quantique, on le postule. Depuis la conférence Solvay de 1928, les physiciens ont accepté (intériorisé) la nature probabiliste des phénomènes quantiques.

Une des raisons est peut-être un sentiment confus de culpabilité ou d'infériorité, un peu comme des gens pauvres qui se présenteraient à un dîner de riche et qui porteraient une attention démesurée à leurs tenus "pour être à la hauteur". Les bases de la physique statistique ne sont pas aussi solide que d'autres domaines de la physique. Le problème de l'irréversibilité pas exemple n'est pas trivial et sa justification a nécessité, et nécessite toujours, des développements formels extrêmement poussés : les équations régissant les atomes et molécules sont réversibles et restent inchangées par une inversion de temps. Pourquoi des équations décrivant des moyennes statistiques sur ces quantités devraient être irréversible? La lourdeur de la réponse et sans commune mesure avec la simplicité de la question. Un autre problème similaire s'est posé pour les transition de phases : comment la somme d'exponentielles, des fonctions on ne peut plus lisse, pourrait donner une fonction discontinue? A nouveau, des éléments de réponse et même quelques modèles qu'on sait résoudre exactement (au moins à deux dimensions) existent, mais là encore, la lourdeur de la réponse dépasse de loin la simplicité de la question. Peut-être que les enseignants, connaissant ces faiblesses, sortent l'artillerie lourde pour convaincre les étudiants que la méthode est légitime ; ou peut-être qu'ils veulent partager avec les étudiants justement les points intéressants qui méritent toute notre attention.

Personnellement, je ne partage pas ce point de vue. La difficulté que nous avons à traiter l'interaction d'une charge avec son propre champs électromagnétique n'a jamais obligé les enseignants de commencer l'électromagnétisme par un cours sur les groupes de renormalisation, on peut laisser ce problème à un cours avancé. Je pense la même chose de la physique statistique : postulons $\exp(-E/T)$ et montrons aux étudiants le champs immense des résultat qu'on peut obtenir, un cours avancé de physique statistique se donnera comme but de justifier dans la plus grande rigueur possible ce postulat. Mais ne mettons pas la charrue devant le boeuf.

1. Introduction.

Le plan de ce cours va donc être le suivant : nous allons passer un chapitre pour nous habituer aux fluctuations dans le monde microscopique, définir le concept de probabilité et des quantités statistiques. Nous y ferons également un petit tour des processus stochastiques. Le chapitre suivant postulera la loi de Boltzmann, sans trop de démonstration à travers deux exemples fondamentaux qui sont l'oscillateur harmonique et le gaz parfait. Les quelques chapitres suivants appliqueront ensuite ce principe à une multitude de systèmes physiques tirés de la physique atomique et moléculaire, de la physique du solide et de la théorie des champs. Nous consacrerons ensuite un chapitre au théorème H dans sa forme simplifiée, en oubliant totalement l'espace des phases (la démarche n'est pas moins rigoureuse que la démonstration classique). Nous traiterons ensuite quelques phénomènes quantiques. La distinction entre les systèmes classiques et quantiques, du point de vue de la physique statistique, est artificielle ; cela nous permet cependant de ne pas superposer les difficultés de deux branches de la physique. Enfin, la dernière partie du cours est consacrée à la théorie cinétique qui peut à nouveau être enseignée simplement à partir du postulat de base.

2. Le monde microscopique.

Dans le monde macroscopique qui nous est familier, disons le monde à l'échelle du mètre, quand nous posons une carafe sur une table, elle y reste. Dans le monde microscopique, disons à l'échelle du micron et en dessous, si nous disposions de tables et de carafes microniques, nous verrons la carafe constamment bouger sur la table ; pour la maintenir fixe, il faudra constamment lui exercer une force (fig.2.1). L'expérience est des plus facile : dispersez des petites particules microniques (graines de pollen, bille de latex,...) dans l'eau et observez les au microscope. Vous verrez une danse ininterrompu de vos particules, comme si un vent aléatoire soufflait à ces échelles. Ceci est *la* grande différence entre le monde microscopique et le monde macroscopique. Cette expérience a été effectuée avec beaucoup de soin par R. Brown en 1827. Son explication a été donné par Einstein en 1905 et c'est une des premières démonstration de la nature moléculaire de la matière. Nous y reviendront longuement sur cet histoire plus tard, mais citons ces quelques lignes de l'article fondateur de Jean Perrin en 1909 :

Quand nous considérons une masse fluide en équilibre, toutes les parties de cette masse nous paraissent complètement immobiles. Si nous y plaçons un objet plus dense, cet objet tombe, le tout exactement selon la verticale s'il est sphérique[...]. On sait bien enfin que, lorsqu'il est au fond, il ne se met pas à remonter, et c'est là une façon d'énoncer le principe de Carnot (impossibilité du mouvement perpétuel de second espèce).

Ces notions si familières ne sont bonnes pourtant que pour l'échelle de grandeurs à laquelle notre organisme est accoutumé, et le simple emploi du microscope suffit pour en imposer de nouvelles[...].

Il serait difficile, en effet, d'examiner longtemps au microscope des préparations en milieu liquide sans observer que toute particule située dans le liquide, au lieu de prendre, selon sa densité, un mouvement régulier de chute ou d'ascension, se trouve au contraire animée d'un mouvement

2. Le monde microscopique.

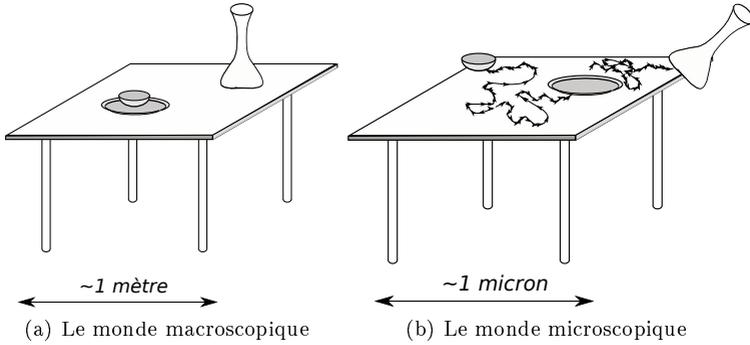


FIGURE 2.1. – Les mondes microscopiques et macroscopiques. Aux petites échelles, tout fluctue et pour garder quelque chose en place

parfaitement irrégulier. Elle va et vient, s'arrête, repart, *monte*, descend, *remonte encore*, sans tendre aucunement vers l'immobilité [...].

Ce qui est absolument crucial à retenir pour l'instant est le concept de fluctuation aux petites échelles : plus l'échelle est faible, plus les fluctuations prennent de l'importance. Nous appelons ce phénomène bruit ou fluctuation *thermique*. Nous verrons plus tard l'origine du choix de ce mot, mais pour l'instant, voyons quelques exemples.

Considérons le cas d'une réaction chimique $A + B \rightleftharpoons C + D$. Nous avons appris depuis nos cours de chimie élémentaire que la concentration des espèces doit obéir à une relation

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K \quad (2.1)$$

où K est une constante d'équilibre liée à cette réaction. Nous savons qu'au bout d'un certain temps, quand l'équilibre est atteint, chaque espèce atteint sa concentration d'équilibre satisfaisant à la relation ci-dessus et reste ensuite à ce niveau. Ceci est vrai pour la chimie à l'échelle macroscopique, quand nous manipulons de litres ou des millilitres de solution. Si par contre, notre chambre de réaction a des dimensions microniques, on ne verrait jamais l'espèce A (ou B, C, D) rester à sa va-

2. Le monde microscopique.

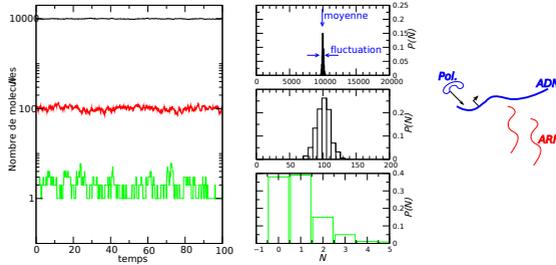


FIGURE 2.2. – Une réaction chimique fondamentale dans la cellule est la *transcription* : Une protéine appelé polymérase se lie à l’ADN et produit une molécule d’ARN. On peut écrire la réaction simplifié comme $\text{POL} + \text{ADN} \rightleftharpoons \text{POL} + \text{ADN} + \text{ARN}$ ou encore $\emptyset \rightleftharpoons \text{ARN}$. La figure de gauche représente le nombre de molécule d’ARN présent dans le système en fonction du temps quand le nombre d’ADN et de POL est très important, moyen ou faible de façon à ce que le nombre moyen d’ARN soit 10000, 100 ou 1. Nous voyons que dans le premier cas, les fluctuations sont négligeables tandis que dans le dernier cas, les fluctuations sont plus grand que la moyenne. On peut calculer à partir de la figure de gauche l’histogramme du nombre d’ARN observé par unité de temps (figure de droite) pour mieux quantifier les fluctuations. Une façon de calculer cet histogramme par exemple est de calculer le temps relatif pendant lequel nous avons observé 0 molécule d’ARN, 1 molécules d’ARN, ... et appelé ces chiffres $P(0)$, $P(1)$, ... On parle alors en terme de “probabilité d’avoir 0 molécules, 1 molécules, ...”. C’est ce que représente la figure de droite.

2. Le monde microscopique.

leur d'équilibre; au contraire, le nombre de molécule de cet espèce sera consternent (et aléatoirement) en train de fluctuer autour de la valeur d'équilibre donnée par la relation (2.1). Or, il se trouve justement que le micron est la taille typique des bactéries et des cellules. Les fluctuations qui à notre échelle peuvent paraître négligeable prennent une importance cruciale pour les cellules, qui ont développé tout une panoplie de stratégie pour amoindrir ou parfois au contraire, amplifier le bruit thermique. La stratégie des cellules consiste essentiellement à coupler de diverses manières plusieurs réactions chimiques; nous verrons cela plus en détail quand nous aurons un peu développé le cours. Disons que pour l'instant, ce genre de phénomène donne lieu à ce qu'on appelle l'individualité non génétique.

Prenons maintenant l'exemple d'un circuit électrique. Quoi de plus trivial que de mesurer la tension au bord d'une résistance? Surtout si cette résistance n'est pas connecté à une source quelconque? Nous savons depuis nos cours élémentaire d'électricité que la tension au bord du circuit doit être nulle. Or, si nous branchons un voltmètre suffisamment précis, nous constaterons que ce n'est pas le cas, et que la tension fluctue constamment autour de la valeur zéro. Cette expérience a été réalisé la première fois par B. Johnson des laboratoires Bell qui a mesuré très précisément cet effet. Comme vous pouvez constater sur le graphique, la valeur de ces fluctuations est de l'ordre du micro volt au plus et à notre échelle macroscopique n'a pas beaucoup d'importance. Par contre, pour les circuits miniaturisés, combattre ce bruit devient primordial. Une caméra numérique à des pixels de l'ordre du micron; si les caméra des astronomes coûtent quelques centaines de milliers d'euros au lieu de quelques centaine d'euro pour les caméras de loisir, ce n'est pas tellement à cause du nombre de pixels, mais surtout à cause des circuits électroniques qu'il faut développer pour réduire le bruit thermique. Notons par ailleurs, et nous y viendront bien sûr en détail, que l'amplitude du bruit est une fonction croissante de la température et les circuits des caméras coûteuses sont maintenus à la température de l'azote liquide.

On peut multiplier les exemples à l'infini : où que l'on regarde, quel que soit les phénomènes physiques que l'on observe, les fluctuations sont présentes. On ne les aperçoit pas directement dans le monde macroscopique, mais leurs effets sont consternent présents : si un solide fond à une certaine température et devient liquide, c'est que les fluctuations sont devenus trop importantes pour être contenues par l'énergie de cohésion. Si la chaleur spécifique ou la résistance électrique d'un corps ont une forme particulière et varient de façon très particulière en fonction de la température, c'est que les fluctuations ne sont pas quelconques et nous allons passer justement le reste

2. Le monde microscopique.

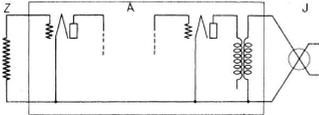


Fig. 1. Simplified diagram of the circuit.

- (a) Le diagramme de l'expérience, (b) La mesure des fluctuations en fonction de différentes valeurs de la résistance.
 où Z est la résistance mesurée et A le circuit amplificateur.

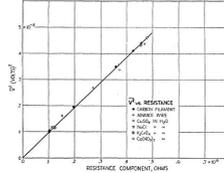


Fig. 4. Voltage-squared vs. resistance component for various kinds of conductors.

FIGURE 2.3. – L'expérience originale de Johnson. La figure de droite montre l'importance des fluctuations ΔV^2 autour de la tension moyenne $V = 0$ pour différentes valeurs de résistance. Source : B. Johnson, Phys. Rev **32** :97-109 (Juillet 1928).

de ce cours à les calculer proprement. Pour comprendre la conformation des polymères, la polarisabilité d'un diélectrique, le sens d'une réaction chimique, la loi d'Arrhenius, l'existence de la plasticité dans les solides, le rayonnement d'une étoile ... pour tous ces phénomènes et tous les autres que nous n'avons pas cités, nous devons comprendre et prendre en compte les fluctuations aux échelles microscopiques. Les lois de la thermodynamique ne sont pas indépendantes du reste de la physique, mais sont une conséquence directe de l'inclusion des fluctuations dans le calcul des phénomènes physiques. La branche de la physique qui étudie ces phénomènes est appelée la physique statistique; nous pourrions aussi bien l'appeler la physique à température non nulle.

Les fondements de la physique statistique ont été établis par Maxwell, Boltzmann, Gibbs dans les années 1870, en tentant de donner une interprétation mécanique à la chaleur et à la thermodynamique en général. Le sujet a ensuite été développé par des grands noms tels que Planck, Einstein, Landau,...

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

3.1. Le concept de probabilité.

Loi de distribution. Nous parlons de probabilité quand nous manquons d'information sur un système et que l'on ne peut pas prédire son comportement. Connaissant le temps aujourd'hui, la météo peut prédire de façon presque sûr le temps demain, mais aura beaucoup de mal à prédire le temps dans 10 jours. Comment quantifier notre incertitude? Supposons que nous faisons une expérience de jeté de dès. La connaissance des contraintes physiques nous amène à postuler que les dès ne peuvent pas produire n'importe quel résultat, mais seulement un entier entre 1 et 6. Nous avons énormément réduit l'ensemble des résultats possible de la "variable aléatoire jeté de dès"; par contre, nous avons utilisé toute l'information que nous avons et nous ne pouvons pas aller plus loin dans nos prédictions. Dans ce cas, nous postulons que "la probabilité d'obtenir n ($n \in \{1, 2, \dots, 6\}$) est $1/6$ ". Ce postulat vient de notre expérience passé : ayant jeté des dès des centaines de fois, nous avons eu l'impression qu'aucun nombre n'était privilégié par rapport aux autres. Formellement, nous imaginons un robot ayant jeté des dès des milliard de fois et qui a dressé le nombre relatif de chaque résultat obtenu, et constaté que ce nombre relatif n'est pas différent des autres. Ceci est le cœur du concept de probabilité : nous ne pouvons rien dire de très précis, nous ne faisons que résumer le résultat d'un très grand nombre de réalisation passé. Si nous avions grandi avec des dès pipés vers le six, nous aurions postulé probablement une phrase du genre "la probabilité d'obtenir 6 est $1/2$, la probabilité d'obtenir les autres chiffres est $1/10$ ".

Supposons maintenant que quand nous obtenons 6, nous gagnons 10 euros et que pour les autres chiffres, nous devons payer 1 euro. Dans ce cas, nous basant sur nos postulats de dès non pipés, nous pouvons formuler la phrase suivante : "A

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

chaque réalisation, la probabilité d'obtenir 10 euros est $1/6$, la probabilité de perdre 1 euro est $5/6$ ". Ce postulat vient de notre connaissance de la loi des dès non pipés (équiprobabilité des entiers entre 1 et 6) et de la loi de transformation (ou là règle du jeu). Ceci est exactement le travail du physicien statisticien : connaissant la loi de répartition des différents états microscopiques, et comment chacun de ces états influe sur le comportement global du système, prédire ce comportement global.

Précisons tout cela. Nous appelons une variable aléatoire X un phénomène physique que l'on ne peut pas prévoir exactement, comme par exemple la tension exact au bord d'une résistance ou le nombre exact de molécule à un temps donné. Chaque mesure du phénomène physique est appelé "une réalisation". Supposons pour l'instant que notre variable aléatoire produit des valeurs distincts x_1, x_2, x_3, \dots . Pour caractériser notre variable aléatoire, nous faisons un très grand nombre de réalisations (mesures), disons N . Nous comptons ensuite le nombre de fois N_1 ou nous avons obtenu x_1 , le nombre de fois N_2 ou nous avons obtenu x_2 et ainsi de suite, et nous résumons tout cela dans un tableau ou une graphe où l'on porte x_i en abscisse et N_i en ordonnées. En faite, on fait même un peu mieux, on porte le nombre relatif $P(x_i) = N_i/N$ en ordonné. En théorie des probabilité, nous supposons toujours que nous avons fait une infinité de mesures, ou que l'on peut imaginer un robot fictif qui aurait fait cette infinité de mesure pour nous.¹ Dans ce cas, la donnée des couples $\{x_i, P(x_i)\}$ caractérise entièrement le phénomène aléatoire en question (ou autrement dit résume *toute* l'information que nous possédons sur le phénomène). Nous appelons la fonction P la *loi de distribution* du phénomène aléatoire. Pour un nombre donné x_i , nous appelons $P(x_i)$ sa *probabilité*. Par exemple, pour la variable aléatoire "jet de dès", la probabilité d'obtenir 6 est $P(6) = 1/6$.

Composition des probabilités : ET. Supposons que nous avons deux dès non pipés. Quelle est la probabilité d'obtenir 1 avec le premier *et* 3 avec le deuxième lors

1. Évidemment, une infinité de mesure n'appartient pas à notre monde physique. Le concept d'infini peut cependant être une très très bonne approximation pour les phénomènes physiques. Surtout, nous savons que dans la plupart des cas, plus nous faisons de mesure, plus nous nous approchons de la probabilité théorique. Le lecteur notera que je présente le concept de probabilité à travers l'oeil du physicien. Pour le mathématicien, le concept de probabilité est juste une extension de la théorie mathématique de la mesure et n'a pas besoin de "robot fictif" faisant des expériences répétées.

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

d'un jeté simultané? Si les deux évènements sont indépendant², les probabilités se multiplient. La raison est simple : considérons une expérience de N ($N \rightarrow \infty$) jets de deux dés. Dans cet ensemble, une proportion $P(X_1 = 1)$ a obtenu le premier dès égal à 1. Considérons maintenant l'ensemble des résultats où le premier jet est égal à 1. Une proportion $P(X_2 = 3)$ a obtenu le deuxième dès égal à 2. En tout donc, une proportion $P(1)P(3)$ ont satisfait au critère. De façon générale, pour deux évènements indépendants E_1 et E_2 combinés par un ET logique et régit par des lois P_1 et P_2 , nous avons

$$P(E_1, E_2) = P_1(E_1)P_2(E_2)$$

Composition des probabilités : OU. la probabilité pour obtenir une réalisation ou une autre, si ces deux réalisations sont mutuellement exclusives, est la somme des probabilités individuelles³. Par exemple, la probabilité d'obtenir 1 ou 3 est de $1/6 + 1/6 = 1/3$. Considérons à nouveau une expérience de N ($N \rightarrow \infty$) jets de dés. Un nombre N_1 retourne le résultat 1 et un nombre N_2 le résultat 3. Le nombre total de jet ayant rendu 1 ou 3 est donc $N_1 + N_2$ et la probabilité de cet évènement est $(N_1 + N_2)/N = N_1/N + N_2/N = P_1 + P_2$. De façon général, pour deux évènement mutuellement exclusive, nous avons

$$P(E_1 \text{ OU } E_2) = P(E_1) + P(E_2)$$

Par exemple, pour la variable aléatoire "somme de deux jets de dés", $P(7) = 1/6$. Nous avons différentes façon d'obtenir ce dernier résultat. Une façon de voir cela est de dire que pour obtenir 7 pour la somme d'un double jet, nous devons obtenir soit $\{1,6\}$, soit $\{2,5\}$,... soit $\{6,1\}$; chaque évènement mentionné a une probabilité de $1/36$, d'où le résultat énoncé.

Variable aléatoire continue. Dans beaucoup de cas, l'appareil de mesure que nous utilisons est de précision limitée par rapport au phénomène que nous mesurons. Par exemple, notre voltmètre a une précision de milivolt ou nous mesurons les positions d'une bille au nanomètre près. Dans ce cas, nous parlons de "probabilité d'obtenir un résultat entre x et $x + h$, où h est la précision de notre mesure, et nous notons cela

2. Les évènements sont indépendants si le résultat obtenu par l'un n'influe pas sur l'autre.

3. En théorie axiomatique des probabilités que nous avons évité d'énoncer ici, nous prenons cette assertion comme un axiome.

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

$P(x < X < x + h)$. Un problème se pose quand nous mesurons le même phénomène par deux appareils différents de précision différentes. Comment faire le lien entre les deux ensemble de mesures? Nous voyons que la fonction P dépend ici de deux variables x et h . Cependant, il nous semble naturelle de dire en divisant l'intervalle $[x, x + h]$ en deux, que

$$P(x < X < x + h) = P(x < X < x + h/2) + P(x + h/2 < X < x + h)$$

Cela découle directement de la loi des composition OU. En divisant l'intervalle en N morceau au lieu de deux ($N \rightarrow \infty$), on abouti à

$$P(x < X < x + h) = \int_x^{x+h} p(x)dx$$

Où la fonction d'une seule variable $p(x)$ caractérise entièrement la fonction de deux variables $P(x, h)$. Autrement dit

$$P(x < X < x + dx) = p(x)dx$$

où dx est une précision infiniment petite⁴. La fonction $p(x)$ est appelé *une densité de probabilité*. Expérimentalement bien sûr nous ne pouvons pas accéder à la précision absolue et les histogrammes expérimentaux portent toujours la trace de h (du "binning" ou de la "fonction d'appareil"); si cependant h est très petite par rapport à l'intervalle de mesure pertinente, nous estimons que nous avons une bonne approximation de la densité de probabilité.⁵

Notons enfin que si la variable aléatoire continue X à un domaine fini, c'est à dire ses mesures (réalisations) tombent toujours dans l'intervalle $[a, b]$, nous pouvons toujours prendre la densité de probabilité $p(x)$ définie sur $] - \infty, \infty[$ avec $p(x < a) = p(x > b) = 0$. Cela nous permettra de toujours écrire les intégrales que nous avons à faire sur $] - \infty, \infty[$ sans faire des cas particulier pour chaque variable aléatoire.

4. Les mathématiques classiques n'aiment pas trop les infiniment petits et leurs usages (pourtant très intuitif pour un physicien) a été banni; Les infiniment petits ont été "relégitimisés" dans les années 1960 à travers ce qu'on appelle l'Analyse non standard et les nombres hyper-réels.

5. Parfois, quand nous connaissons bien notre appareil de mesure, nous pouvons tenter de *déconvoluer* le signal et en exclure l'alliassage produit par l'appareil de mesure. Le résultat n'est pas toujours garanti.

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

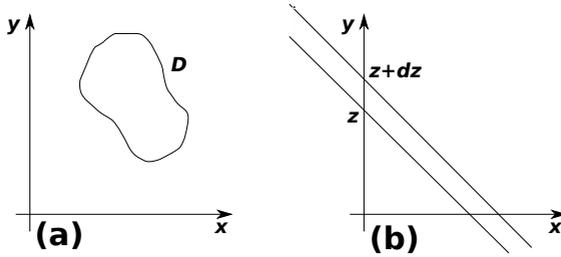


FIGURE 3.1. – (a) La probabilité pour qu’une mesure combiné (x, y) tombe dans un domaine \mathcal{D} est $\int \int_{\mathcal{D}} p(x, y) dx dy$. (b) Pour que la variable aléatoire $Z = X + Y$ tombe dans le domaine $[z, z + dz]$, il faut que le résultat (x, y) d’une mesure combinée tombe dans le domaine délimitée par les deux droites ;

Loi de distribution de deux variables aléatoires. Soit deux variables aléatoires discrètes X et Y de loi de distribution $P_1(x)$ et $P_2(y)$. La probabilité d’obtenir, lors d’une mesure combinée, x dans la première mesure et y dans la deuxième est donnée par une nouvelle loi, $P(x, y)$. Comme nous l’avons dit plus haut, si les deux évènements sont indépendants, $P(x, y) = P_1(x).P_2(y)$ mais en général nous n’avons pas à supposer l’indépendance. Pour une variable continue, nous parlerons de la densité de probabilité $p(x, y)$. Il faut le comprendre comme suit : la probabilité pour que le résultat (x, y) d’une mesure combinée tombe dans un domaine \mathcal{D} est (fig.3.1a)

$$\int \int_{\mathcal{D}} p(x, y) dx dy$$

Si les deux évènements sont indépendants, nous pouvons comme avant écrire $p(x, y) dx dy = p_1(x) dx p_2(y) dy$ ou simplement $p(x, y) = p_1(x) p_2(y)$.

Revenons au cas général de deux variables aléatoires, qu’elles soient indépendante ou non. Nous avons vu comment nous pouvons définir, par des expériences répétées, la loi combinée $P_{i,j}$ ou si les distributions sont continues, $p(x, y) dx dy$. Comment calculer la probabilité qu’une mesure de X tombe donne i quelque soit le résultat de Y ? Du point de vue expérimental, cela revient à ignorer où tombe la variable Y à chaque fois que l’on fait une mesure simultanée. D’un autre côté, si nous avons

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

fait N mesures combinées des deux variables et noté soigneusement les nombres N_{ij} d'obtenir i sur la variable X et j sur la variable y , nous savons que le nombre total de fois où nous avons obtenus $X = i$ quelque soit le résultat obtenu sur Y et

$$N_i = \sum_j N_{ij}$$

ou écrit en langage des nombres relatifs (probabilités) en divisant les deux côtés par N :

$$P(X = i) = \sum_j P(X = i, Y = j)$$

qui pour des probabilités continues, se transforme en

$$p(x) = \int_{\mathbb{R}} p(x, y) dy$$

Moyenne, variance, et moments d'ordre supérieurs. Connaître une loi de distribution nécessite le stockage de beaucoup d'information : l'ensemble des couples $(x_i, P(x_i))$ pour une variable discrète et infiniment plus si la variable est continue⁶. Il se trouve que nous ne sommes pas très bon à imaginer et établir des comparaisons quand nous avons trop de données (c'est un peu comme essayer de tenir plusieurs pastèques dans une main) et nous devons trouver des moyens de réduire de façon intelligente la quantité totale d'information. De plus, il se trouve que dans beaucoup de cas qui intéressent le physique, on peut faire des prédictions en disposant de quelques nombres que l'on tire de la distribution dans son ensemble.

Pour un professeur qui vous veut comparer le niveau de deux classes⁷ une donnée intéressante est la *moyenne*⁸

$$\mu(X) = \sum_i iP_i$$

6. Pour un physicien, l'infini est "fini ment" contrôlé par la précision des mesures.

7. ou un manager comparant deux lignes de production, ou un physicien comparant les tensions au bord de deux circuits,...

8. On appelle cette quantité en mathématique l'espérance de la variable X qu'on note $E(X)$. Ce mot a été choisi par Blaise Pascal pour justifier pourquoi il faut croire en Dieu. Le lecteur ayant quelques connaissances en probabilité et ayant parcouru *les pensées* (science malheureusement très peu répandue auprès des philosophes) pourrait résoudre l'exercice suivant : pourquoi le calcul de Pascal est faux ?

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

où P_i est le nombre relatif d'étudiant (autrement dit, la probabilité) ayant la note i . Si nous manipulons des densités de probabilité continues, $P_i = p(x_i)dx$ et la somme se transforme en intégrale

$$\mu(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} xp(x)dx$$

La moyenne est probablement la fonction la plus célèbre en statistique et probabilité, et nous permet d'un seul coup d'oeil, d'avoir une idée de l'ordre de grandeur du processus aléatoire. Il existe une autre quantité qui est moins sensible au très grande fluctuation⁹ qu'on appelle la médiane : la moitié des mesures tombent plus bas que cette valeur, l'autre moitié plus haut. Cette fonction se traite cependant moins bien analytiquement et est moins utilisé.

Considérons maintenant deux classe de 100 étudiants. Dans la première, tous les étudiants ont 10/20. Dans la deuxième, 50 étudiants ont 20/20, l'autre moitié 0/20. Les deux classes, ayant la même moyenne, ont clairement des distributions très différente. Pour quantifier cette différence, nous pouvons calculer "la moyenne des écarts à la moyenne", par exemple $\sum |x - \mu|p(x)$. Nous n'aimons pas trop cette quantité puisqu'elle contient la valeur absolue, qui ne se traite pas bien analytiquement. Nous calculons donc plus souvent la quantité

$$\text{Var}(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu(X))^2 p(x)dx$$

ou sa version discrète. La racine carré de cette quantité donne l'ordre de grandeur des fluctuation autour de la moyenne. On appelle cette quantité *l'écart quadratique moyen* ou *déviatiion standard* :

$$\sigma(X) = \sqrt{\text{Var}(X)}$$

De façon général, nous appelons le moment d'ordre n d'une distribution la quantité

$$\mu_n(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n p(x)dx$$

9. Si Bill Gate, le président de MicroSoft, entre dans un bar à Grenoble, la moyenne des revenus des clients augmente brusquement. La médiane change beaucoup moins.

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

et le moment centré d'ordre n la quantité

$$\bar{\mu}_n(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu(X))^n p(x) dx$$

Le moment centré d'ordre 3 donne par exemple la dissymétrie de la distribution autour de la moyenne. Il n'est pas fréquent cependant en pratique d'utiliser plus que les deux premiers moments.

Notons enfin que le moment d'ordre zéro est trivial :

$$\mu_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1$$

Revenons à notre exemple de la classe. Supposons que des prix $F(i)$ sont distribués aux étudiants en fonction de leur note i . Quel est le montant moyen de prix accordé à une classe ? Un calcul trivial montre que

$$\mu(F(X)) = \sum_i F(i)P(i)$$

ou en version continue

$$\mu(F(X)) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x)p(x) dx$$

Si par exemple nous disposons de N particules dont les vitesses sont distribuées selon la densité de probabilité $p(v)$, l'énergie cinétique moyen de ces particules est $\mu = \int_I (m/2)v^2 p(v) dv$. D'ailleurs, nous voyons que les moments d'ordre n peuvent s'écrire simplement

$$\mu_n(X) = \mu(X^n)$$

La notation $\langle \rangle$. Les physiciens ont pris l'habitude d'utiliser la notation $\langle X \rangle$ à la place de $\mu(X)$ présenté ci-dessus pour désigner la moyenne d'une distribution. Cette notation nous évite à chaque fois d'écrire des \sum ou des \int et facilite beaucoup l'écriture des formules longues. Voici les règles de manipulation de ce symbole qui se démontrent de façon triviale.

1. $\langle X + Y \rangle = \langle X \rangle + \langle Y \rangle$ quelque soit les variables X et Y .

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

2. $\langle aX \rangle = a \langle X \rangle$ pour un nombre arbitraire $a \in \mathbb{R}$ ou \mathbb{C} .
3. $\langle X.Y \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle$ si et seulement si les deux variables X et Y sont indépendantes.

3.2. Probabilités : approfondissement.

En utilisant les résultats somme toute assez intuitifs ci-dessus, nous allons obtenir quelques résultats légèrement plus compliqués et utiles pour la suite de ce cours. Dans la plupart des cas, nous utiliserons une variable aléatoire continue, plus fréquemment rencontrée dans le monde de la physique, mais évidemment, les résultats ne dépendent pas du caractère discret ou continu du processus. Dans la formulation, il faut seulement remplacer des $\sum P(n)$ par $\int p(x)dx$.

Ergodicité. Etudier plusieurs fois une variable aléatoire dans le temps, ou faire une mesure simultanée de variable sur un grand nombre de système. Retrouver une photo de la mesure de l'élasticité de l'actine ou de l'ADN par mu-électronique et expliquer la mesure.

Entropie de l'information. Nous voudrions trouver une fonction S pour caractériser le degrés d'imprédictibilité d'un système, et nous allons lui donner le nom d'entropie. Par exemple, quelle est la différence entre un dès à 6 faces et un dès à 10 faces? Le premier est plus déterministe, puisque il possède moins de résultats possible. On peut donc simplement prendre le nombre W de cas possible pour un système comme une mesure de sa nature probabiliste. Allons un peu plus loin, nous voulons que la fonction S soit additive, c'est à dire que si on considère deux systèmes (indépendants) ensemble, leurs entropie s'ajoute. Si W_1 et le nombre de cas possible du premier système et W_2 le nombre de cas du deuxième système, le nombre de cas possible sera $W_1 W_2$; si nous avons choisi le nombre de cas comme la définition de l'entropie, cette fonction serait multiplicative et non additive. Qu'à cela ne tienne, nous connaissons la fonction logarithme qui transforme les multiplications en additions, et donc nous pouvons définir

$$S = \log W \tag{3.1}$$

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

Cette définition a quelques petites avantages supplémentaire. Si par exemple un système est parfaitement déterministe et nous connaissons toujours à l'avance le résultat d'une mesure, alors le système n'a qu'un cas possible et son entropie est $S = 0$. Boltzmann (vers 1875) était tellement satisfait avec cette définition qu'il l'a fait gravé sur sa tombe.

Nous pouvons un peu arranger cette définition pour l'exprimer en terme des probabilité. Dans le cas d'un système ou tous les événements sont équiprobable, la probabilité pour un événement i est simplement $p_i = 1/W$ et nous pouvons donc réécrire S

$$S = -\log p_i$$

et pour ne pas favoriser un événement i en particulier,

$$S = -(1/W) \sum_i \log p_i$$

où même mieux encore

$$S = -\sum_i p_i \log p_i \tag{3.2}$$

L'effort semble un peu vain, c'est comme si au lieu de parler du chiffre 1, nous parlions du chiffre "232 fois 1 232ème". Mais cela est pour palier à un gros défaut de l'expression (3.1). Considérons un système avec deux résultats possible A et B avec $P(A) = p; P(B) = 1 - p$. Si nous utilisons l'expression (3.1), l'entropie de ce système est toujours $\log 2$. Mais il est évident qu'un système ou $p = 1/2$ est plus aléatoire qu'un système où $p < 1/2$. A la limite où $p \rightarrow 0$, le système devient presque déterministe et nous nous attendrions à ce que $S \rightarrow 0$; pourtant, si nous utilisons la définition (3.1) l'entropie sera $\log 2$ quelque soit p . Une meilleur solution serait de pondérer la contribution de chaque résultat possible à l'entropie (le facteur $\log p_i$) par sa probabilité p_i , ce que fait exactement l'expression (3.2). Pour notre système à deux états, quand $p \rightarrow 0$, l'entropie définie par (3.2) tend effectivement vers zéro.

Notons que cette définition conserve l'additive de l'entropie. Considérons deux systèmes indépendants déterminés par les probabilités $\{P_i|i \in A_1\}$ et $\{Q_j|j \in A_2\}$. Le système combiné sera caractériser par $\{R_{ij} = P_i Q_j|(i, j) \in A_1 \times A_2\}$. L'entropie

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

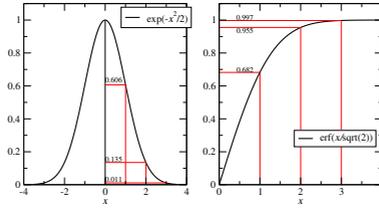


FIGURE 3.2. – Les fonctions $\exp(-x^2/2)$ et $\operatorname{erf}(x/\sqrt{2})$

du système combiné sera

$$\begin{aligned}
 S_{12} &= \sum_{i,j} R_{ij} \log R_{ij} \\
 &= \sum_{i,j} P_i Q_j (\log P_i + \log Q_j) \\
 &= \sum_i P_i \log P_i \sum_j Q_j + \sum_j Q_j \log Q_j \sum_i P_i
 \end{aligned}$$

Or, par définition des probabilités, $\sum_i P_i = \sum_j Q_j = 1$ et nous trouvons donc finalement

$$S_{12} = S_1 + S_2$$

Cette définition de l'entropie est due plutôt à Gibbs (vers 1890) mais n'est pas gravé sur sa tombe. Une cinquantaine d'année plus tard, Shannon a introduit ce concept en théorie de communication qui plus tard est devenue théorie de l'information. C'est en se basant sur ce concept que nous pouvons par exemple comprimer des fichiers de données. Nous dédierons un chapitre entier à ces concepts plus tard dans le cours de ce manuscrit.

Théorème central limite. Parmi toutes les fonctions de distribution de probabilité, la “gaussienne” joue un rôle très particulière :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2}$$

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

le facteur $1/\sqrt{2\pi}\sigma$ assure la normalisation de la fonction : $\int_{\mathbb{R}} f(x)dx = 1$ ¹⁰. Cette fonction étant symétrique, sa moyenne est nulle, et sa variance $\int_{\mathbb{R}} x^2 f(x)dx$ vaut justement σ^2 . La primitive de cette fonction est appelé la fonction d'erreur $\text{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-t^2)dt$. La probabilité pour que la variable aléatoire X ayant cette fonction de distribution tombe dans l'intervalle $[-x, x]$ est donc

$$F(x) = P(-x/\sigma < X < x/\sigma) = \int_{-x}^x f(x)dx = \text{erf}(x/\sqrt{2}\sigma)$$

En particulier, $F(1) = 0.68$, $F(2) = 0.955$ et $F(3) = 0.997$. Cela veut dire en particulier qu'il y a très peu de chance (< 0.003) d'observer la variable au delà du 3σ ; les chances de l'observer au delà de 5σ est de l'ordre de 10^{-7} .

Revenons maintenant au problème de somme Y de N variables aléatoires X_n identiques. On peut imaginer les variables comme "jeté de dès" et leur somme comme somme de N jetés. Nous avons défini cela comme

$$Y_N = \sum_{n=1}^N X_n$$

Appelons μ et σ^2 la moyenne et la variance des X_n : $\mu = \langle X_n \rangle$ et $\sigma^2 = \text{Var}(X_n)$. Nous savons que

$$\langle Y_N \rangle = \sum_{n=1}^N \langle X_n \rangle = N\mu$$

et quand les X_n sont indépendantes,

$$\text{Var}(Y_N) = \sum_{n=1}^N \text{Var}(X_n) = N\sigma^2$$

Nous pouvons dire quelque chose de beaucoup plus précis sur Y si le nombre N est très grand. Il existe un théorème fantastique en mathématique¹¹, appelé théorème

10. Pour retrouver facilement le facteur de normalisation, il suffit de se souvenir que $\int_{\mathbb{R}} \exp(-x^2)dx = \sqrt{\pi}$. Il suffit ensuite d'effectuer le changement de variable $x \rightarrow x/\sqrt{2}\sigma$ pour retrouver le bon facteur.

11. Dû à Laplace (~1810) pour certains cas particuliers et démontré dans le cas général par Liapunov (1901).

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

“limite centrale” qui énonce que la fonction de distribution de Y_N , $f_N(y)$ converge vers une Gaussienne quand $N \rightarrow \infty$:

$$f_N(y) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N}\sigma} e^{-(y-N\mu)^2/2N\sigma^2}$$

Peut importe la loi de distribution des X_n , leurs somme, pourvu que N soit assez grand, est une gaussienne. La convergence est extrêmement rapide dans la plupart des cas et la somme d’une centaine de variable aléatoire est très souvent une très bonne gaussienne. Si N est un nombre aussi important qu’une mole, $\sim 10^{23}$, ou même une fraction de ce nombre, on ne peut distinguer $f_N(y)$ d’une gaussienne; une bonne illustration est donnée par la figure 2.2.

3.3. exercices.

1. Quelques lois célèbres. Soient les lois suivantes

— binomiale (discret) :

$$P(0) = 1 - p; P(1) = p$$

— Poisson (discret) :

$$P(n) = e^{-\lambda} \lambda^n / n! \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

— Normale (continue) :

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

— Poisson(continue) :

$$p(t) = \mu e^{-\mu t} \quad (t \in [0, +\infty[$$

— Cauchy (continue) :

$$p(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma}{(x - \mu)^2 + \sigma^2} \quad (x \in] - \infty, +\infty[$$

Dans chaque cas, tracer la fonction (soit la probabilité, soit sa densité, selon le cas), calculer la moyenne et la variance de la variable aléatoire.

3. La description probabiliste des systèmes physiques.

2. La notation $\langle \rangle$ Démontrer

1. $\langle X + Y \rangle = \langle X \rangle + \langle Y \rangle$ quelque soit les variables X et Y .
2. $\langle aX \rangle = a \langle X \rangle$ pour un nombre arbitraire $a \in \mathbb{R}$ ou \mathbb{C} .
3. $\langle X.Y \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle$ si et seulement si les deux variables X et Y sont indépendantes.
4. $Var(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$
5. $Var(X + Y) = Var(X) + Var(Y)$ si et seulement si les deux variables X et Y sont indépendantes.

3. Combinaison des probabilités : coupure de ligne. Soit un ensemble de lignes horizontales équidistant de a . Soit une barrette de taille a qu'on lance sur le plan. Démontrer que la probabilité que la barrette coupe une ligne est $2/\pi$.

4. Combinaison des probabilités : urne. Soit un sac contenant une proportion p de boules blanches. Nous faisons l'expérience suivante : nous tirons une boule, notons sa couleur et le remplaçons dans le sac ; Nous réitérons cette expérience N fois. Quelle est la probabilité d'obtenir n boules blanches ? Quelle est la limite quand $N \rightarrow \infty, p \rightarrow 0$ mais $Np \rightarrow \lambda > 0$?

5. Combinaison des probabilités : urne biaisé. Soit un sac contenant une proportion p de boules blanches. Nous faisons l'expérience suivante : nous tirons une boule ; si la boule est noire, nous la remplaçons dans l'urne sans noter sa couleur avec la probabilité s , et notons sa couleur avec la probabilité $(1 - s)$. Si la boule est blanche, nous notons sa couleur et la remplaçons dans l'urne. Nous pouvons dire que nous avons conféré aux boules blanches un avantage s .

Soit maintenant l'expérience suivante : nous venons de noter une couleur sur notre papier. Quelle est la probabilité que la couleur notée soit blanche ?

6 Pour deux variables aléatoires continues indépendantes X et Y , donner la densité de probabilité de la variable $Z = X - Y$, $Z = X/Y$ et $Z = XY$. Donner dans chaque cas les hypothèses sur X et Y nécessaires à l'existence de la variable.

3. *La description probabiliste des systèmes physiques.*

7 fonction d'une variable aléatoire : les autres cas (fonction monotone décroissante et fonction oscillante).

8 démontrer qu'en général, $\langle f(X) \rangle \neq f(\langle X \rangle)$. A quelle condition l'égalité est vérifiée?

9 Démontrer l'additivité des moments centrés pour des variables indépendantes.

10 Démontrer la relation (B.2) entre les dérivées des cumulants et les moments centrés pour $n = 1, 2, 3$. Démontrer que pour $n = 4$, cette relation n'est plus vérifiée.

11 Démontrer que pour une variable normale, seuls les deux premiers cumulants sont $\neq 0$.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

4.1. Mise en place.

Nous arrivons maintenant au cœur de notre cours. Comme nous l'avons dit, aux échelles microscopiques, tout fluctue. Si nous prenons comme image celle d'un gaz parfait dans un réservoir, nous devons imaginer des milliards d'atomes bougeant dans tous les sens, subissant des chocs, échangeant de l'énergie et changeant de vitesse lors de ces chocs.

Aux échelles macroscopiques (le notre par exemple), nous pensons en terme de dissipation d'énergie, quand par exemple l'eau bouillante refroidit ou un objet flottant dans l'eau ralentit jusqu'à s'arrêter. A l'échelle microscopique il n'y a pas de dissipation bien sûr : seulement des atomes et des molécules (et des champs) qui échangent leurs énergies. L'énergie de l'eau refroidissant n'est pas *perdue*, les atomes de l'eau ont seulement transmis une partie de leurs énergies cinétiques aux atomes de l'air lors des chocs entre les atomes de ces deux milieux¹.

Les micro-états. Nous devons donc délaisser notre description déterministe de la matière et utiliser l'arsenal probabiliste pour décrire la probabilité pour le système de ce trouver dans un certain état. Imaginons un système physique quelconque et supposons que nous pouvons caractériser entièrement l'état du système par une variable i (qui peut être discrète ou continue, scalaire ou vectoriel). Par exemple, si dans un monde à d dimension, nous disposons de N particules, la donnée² des

1. ou de transfert d'atomes d'un milieu à un autre ;

2. En général, nous n'avons pas à supposer que la dimension de l'espace physique est 3. Nous la désignerons souvent par l'entier d . Les physiciens sont allés parfois très loin et étudient des dimensions fractionnaires, comme la dimension 2.2 ou $4 - \epsilon$.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

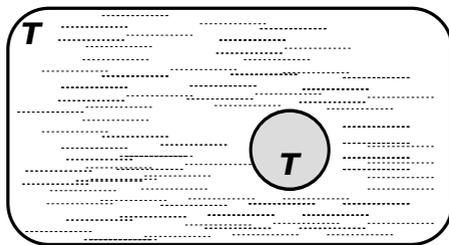


FIGURE 4.1. – Un petit système à l'équilibre avec un grand réservoir à température T .

$d.N$ coordonnées et des $d.N$ vitesses caractérise entièrement le système et la variable i désigne là ces $2dN$ quantités ensemble (ou si vous voulez, la variable i est une quantité vectorielle de dimension $2dN$). Si nous sommes dans un monde unidimensionnel et que nous avons deux particules, le quadruplet $i = (x_1, v_1; x_2, v_2)$ caractérise notre système. Un état du système est donné par exemple par $x_1 = 1\text{cm}$, $v_1 = 2.35\text{cm/s}$, $x_2 = 3.5\text{cm}$, $v_2 = -4\text{cm/s}$. On obtient un autre état en changeant n'importe lequel de ces paramètres³. Si nos particules possèdent en plus des moments magnétiques, nous devons ajouter deux angles d'Euler pour décrire chaque particule et nous décrirons notre système à N particules dans un monde à d dimensions par $i = (x_1^1, \dots, x_d^1, v_1^1, \dots, v_d^1, \theta^1, \phi^1; x_1^2, \dots)$. De façon générale, nous appelons chaque composante de la variable d'état pour chaque particule un *degré de liberté* et nous supposons que la variable i balaye efficacement l'ensemble des états possibles du système⁴. Dans le premier exemple, l'ensemble des états possibles du système est \mathbb{R}^4 . Dans le cas générale d'un système de N particules à d degrés de liberté, l'ensemble des états possible est \mathbb{R}^{Nd} , ce qui est très grand, mais que les outils d'analyse dont nous disposons permettent souvent de traiter.

La température. Imaginons maintenant notre système en équilibre avec un très grand réservoir à température T (fig.4.1). Comme vous l'avez remarqué, cette phrase

3. En physique statistique, nous avons l'habitude d'appeler ces états des "états microscopiques" ou les micro-états.

4. Sinon nous n'avons pas bien choisi la variable i .

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

contient beaucoup de notion que nous n'avons pas encore défini. Leur définition exacte est justement un des objectifs de la physique statistique. Disons d'abord que d'un point de vue expérimental, la température est ce que l'on mesure avec un thermomètre⁵ ; en suivant le même point de vue expérimental, nous pouvons dire que notre système est à l'équilibre quand sa température devient, de façon stable, T ⁶.

D'un point de vue microscopique, la température est l'énergie moyenne par particules (ou plutôt par degrés de liberté de particule) : nous avons des 10^{23} d'atomes dans le réservoir, chacun ayant une énergie différente et la distribution de ces énergie pourrait être très large. Par contre, l'énergie *moyenne* de ces atomes est extrêmement bien défini : cette assurance nous est fourni par le théorème central limite qui nous indique que si la variance de la distribution des énergies des atomes est σ^2 , la variance de la moyenne est σ^2/N . Pour N de l'ordre d'une mole, les fluctuation de l'énergie moyenne sont en dessous de tout ce que l'on peut construire comme appareil de mesure. [**Comment** : donner ici un exemple concret tiré d'un gaz parfait réaliste à RT ; l'argument est toujours circulaire, mais on peut construire sûrement une expérience par la pensée]. Un des chapitres de ce manuscrit est consacré à donner une définition précise de la température, mais cette image d'énergie moyenne par degrés de liberté est très bonne et nous l'adoptons pour le moment : la température est une quantité statistique, relié à la valeur moyenne de l'énergie d'un très grand nombre de particules qui échangent constamment de l'énergie les uns avec les autres. Comme nous manipulons des systèmes ayant beaucoup (beaucoup beaucoup) de degrés de liberté, nous pouvons la définir précisément.

Les unités de mesure de la température. Les physiciens expérimentateurs n'ont pas attendu les éclaircissements des théoriciens pour mesurer la température. Dans la myriade des unités, quelques unes sont restées dont le Celcius et le Kelvin (deux échelles décalées d'environ 273 unités). Par contre, nous venons de voir que la température reflète une énergie et donc, en unités modernes, elle devraient a priori être

5. Nous sommes en train de faire une argumentation circulaire : le thermomètre est lui même un système que l'on met en équilibre avec les objets d'études. Parfois, les physiciens appellent les arguments circulaires "self-consistant" ; le doute est permis quant à la validité de l'argument, mais au moins nous sommes sûr qu'il n'y a pas de problème d'incohérence interne.

6. ou autrement dit, la différence de température entre le système et le bain thermique devient plus faible que la précision du thermomètre.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

mesurée en joule (ou n'importe quelle autre unité de l'énergie adéquate). La force des habitudes étant ce qu'elle est, nous continuons de mesurer la température en Kelvin (ou même plus souvent en Celsius) et nous utilisons un facteur de conversion pour la transformer en énergie :

$$1T_{\text{énergie}} = kT_{\text{Kelvin}}$$

où $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ est appelé le facteur de Boltzmann. L'utilisation de deux unités différentes pour l'énergie et la température est un peu comme si nous mesurons les distances dans la direction nord-sud en inch et dans la direction est-ouest en km⁷, mais nous devrions nous habituer à cette gymnastique. Dans la plupart des livres de physique, la notation utilisée pour l'énergie est kT et la température est mesurée en Kelvin. Nous utiliserons dans ce cours la température comme énergie et nous omettrons partout le facteur de conversion.

Donnons nous quelques ordre de grandeur. Une liaison hydrogène de l'eau a une énergie de l'ordre de $\sim 1.3 \times 10^{-20} \text{ J}$, ce qui correspond à une température d'environ 960K, environ trois fois la température moyenne ambiante sur terre. Ce n'est pas une énergie loin de ce que le bain thermique peu offrir et ces liaisons se font et défont facilement à température ambiante. C'est pourquoi les assemblages biologiques de macro-molécules sont souvent basés sur cette liaison et permettent aux architectures complexes de se réarranger facilement⁸. Par ailleurs, l'ordre de grandeur des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou ioniques est l'électron-volt, $1\text{ev} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 11000\text{K}$, ce qui est très loin de la température ambiante; ces liaisons sont donc très stables à ces températures.

L'équilibre. Le deuxième concept que nous devons définir est celui d'équilibre. D'un point de vue microscopique, nous pouvons imaginer les atomes du bain ayant des chocs avec les parois du système et les parois ayant des chocs avec les atomes du système. Nous pouvons dire que le système est à l'équilibre quand sa température (définie statistiquement sur ses propres atomes) atteint celui du bain de façon stable.

7. ou mesurer les temps en seconde et les distances en mètre, ce qui oblige, dans un livre sur la relativité, d'écrire partout ct au lieu de t .

8. Par exemple, les deux brins de l'ADN sont reliés par des liaisons hydrogène entre bases complémentaires; la même chose vaut pour la structure tridimensionnel de l'ARN ribosomal ou de de transfert.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

Ainsi, le concept d'équilibre est donnée par l'égalité entre deux valeurs moyennes (calculées sur deux ensembles différents). La question qui a le plus troublé les physiciens au XIXème siècle (et avouons le, nous trouble encore de nos jours) est pourquoi nous devrions atteindre une quelconque équilibre ? Peut on déduire la marche vers l'équilibre des valeurs moyennes à partir des équations d'évolution des micro-états qui sont parfaitement déterministe ? Pour les gaz parfaits par exemple, la seule chose que l'on doit calculer est la vitesse des particules après un choc, connaissant leurs vitesses avant les chocs.

La première démonstration de la marche vers l'équilibre a été donné par Boltzmann dans les années 1870 et est connu sous le nom (un peu mystique) du théorème *H*. Nous l'étudierons lors d'un prochain chapitre. Considérons pour l'instant le jeu suivant très simple⁹, que l'on peut résoudre exactement de façon probabiliste ou programmer sur un ordinateur¹⁰. Nous disposons de N feuilles de papier numérotées de 1 à N et de deux emplacement A et B . Chaque feuille peut-être disposée sur un des deux emplacements au choix. La règle du jeu est le suivant : nous tirons au hasard un nombre, et déplaçons la feuille de la case où elle se trouve à l'autre case. Et nous recommençons en tirant un nouveau numéro et ainsi de suite. A chaque étape, chaque feuille a autant de probabilité de passer d'une case à l'autre que n'importe quelle autre feuille. Ceci dit, même si nous avons disposé toutes les feuilles au début du jeu sur une case, après un certain nombre de tirage (de l'ordre de N), nous trouvons que les deux tas deviennent à peu près égaux et que la variable aléatoire "nombre de feuille sur la case A (ou B)" ne fluctue plus beaucoup. Nous avons atteint une sorte d'équilibre; nous verrons plus tard que la différence entre les deux tas fluctuera, mais elle restera de l'ordre de \sqrt{N} . Ce qui est encore plus important, le rapport des fluctuation sur la moyenne par tas est de l'ordre de $1/\sqrt{N}$; quand $N \rightarrow \infty$, les fluctuations, relativement aux moyennes, tendent vers zéro. **[Comment : écrire une petite simulation numérique illustrant ce jeu, et présenter ici la figure pareille pour le deuxième jeu. Ajouter un schéma du jeu]**

Avant de continuer plus loin, étudions un autre jeu probabiliste, celui de la distribution des richesses dans une société non-régulée. Nous imaginons une société formée de N personnes. Au début du jeu, nous distribuons à chaque personne i une somme d'argent $R(i)$. Ensuite, nous tirons au hasard le nom de deux personnes ; ces

9. Cela est appelé l'urne d'Ehrenfest.

10. si nous trouvons trop fastidieux de le jouer vraiment

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

deux personnes mettent tout leur argent dans un pot commun et se le redistribuent de façon tout a fait aléatoire. Une des deux peut repartir avec tout l'argent et l'autre avec rien, ou ils partent avec la somme totale partagée en deux ; ou n'importe quelle autre combinaison entre ces deux là. Ensuite, nous tirons deux autres noms au hasard et nous recommençons. Quelle est la distribution des richesses au bout d'un certain temps ? Et ce qu'on atteint un certain équilibre ou est ce que la distribution évoluera constamment ? Notez que nous ne parlons pas des destins individuels, mais de la distribution des richesses, c'est à dire de la fonction $f(R)$, le nombre (ou plutôt la proportion) des gens ayant une richesse entre R et $R + dR$. Le jeu est à nouveau très facile à simuler sur ordinateur et nous le résoudrons exactement également plus tard. Mais le résultat est le suivant : le système devient très vite très inégalitaires, quelque soit la configuration du départ, et atteint une distribution stable où

$$f(R) = (1/\rho)e^{-R/\rho}$$

où la quantité ρ est l'argent *par personne* (la somme moyenne) distribuée au début du jeu. Très peu de gens très riche, beaucoup de gens très pauvre. A nouveau, à chaque tours, un millionnaire peut devenir SDF ou l'inverse ; mais si nous ne sommes intéressés que par la répartition de l'argent $f(R)$, cette fonction n'évolue plus avec le temps pour les sociétés très grandes ($N \rightarrow \infty$). Pour revenir aux systèmes physiques, Remplacez le mot "personne" par "atome", "argent" par "énergie", "tour de jeux" par "choc entre atome" et vous avez exactement ce qui arrive dans un système isolé de l'extérieur. Ceci est d'ailleurs le cœur du théorème H .

Enfin, donnons encore une définition de l'équilibre. D'abord, regardons le bain tout seul : quand est ce que le bain lui même est à l'équilibre ? La réponse la plus satisfaisante serait le suivant : choisissons un degrés de liberté quelconque de notre système, par exemple la vitesse des particules. Supposons que nous pouvons établir l'histogramme de la distribution de cette variable ou plus exactement la probabilité $p_T(v)dv$ de trouver un atome choisi au hasard avec une vitesse $\in [v, v + dv]$. Supposons maintenant que par la pensée, on divise notre bain en deux morceaux A et B et que l'on établisse les probabilités $p_A(v)dv$ et $p_B(v)dv$. Nous disons que le système est à l'équilibre si

$$p_A(v) = p_B(v) = p_T(v)$$

Cette définition sera une voie alternative que nous poursuivrons plus tard pour établir le postulat fondamental.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

Le postulat fondamental. Le petit système à l'équilibre que nous avons considéré est constamment en train d'échanger de l'énergie avec le bain via les chocs. Il change donc constamment d'état. Si nous avons énuméré les états du système par une variable i , nous verrions i constamment fluctuer et sauter d'une valeur à l'autre [Comment : donner un ordre de grandeur des temps de fluctuation]. Nous pouvons, comme à notre habitude, dresser un histogramme des états du système, soit en suivant le système dans le temps, soit en mesurant un très grand nombre de petit système tous strictement équivalent (revoir notre discussion sur l'ergodicité). Nous pouvons alors parler de la probabilité P_i de trouver le système dans l'état i . Le postulat fondamental de la physique statistique est le suivant : la probabilité de trouver le système dans l'état i est ¹¹

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/T} \quad (4.1)$$

Z est une constante de normalisation pour que la somme des probabilité soit 1 :

$$Z = \sum_{i \in I} e^{-E_i/T} \quad (4.2)$$

où I désigne l'ensemble des valeurs que peut prendre l'indice i , qu'on appelle également l'ensemble des états accessibles au système. La quantité Z est communément appelé la *fonction de partition* ; elle dépend bien sûr de la température, mais également des autres variables qui caractérisent le système comme son volume, le nombre de molécules présentes, ... La distribution (4.1) est appelé la distribution de Gibbs.

Nous avons affirmé ce postulat pour un "petit" système, mais il reste évidemment valide pour un "grand" système : un grand système à l'équilibre avec un bain thermique n'est que la somme de petits systèmes ; en particulier, son énergie est la somme des énergies des petits systèmes qui le composent. Le grand système est donc également fluctuant. Par contre, nous avons vu que les fluctuations relatives la somme des variables aléatoires *indépendantes* $Y = \sum X_n$ est plus faible que les fluctuations de chacun de ses constituants : $\langle Y \rangle / \text{Var}(Y) = (1/\sqrt{N}) \langle X \rangle / \text{Var}(X)$. Il est donc plus

11. Ce théorème à été formulé par Gibbs en 1901. Il a déduit ce théorème à partir de la distribution des énergies d'un système en contact avec un grand bain thermique, l'ensemble des deux étant considéré isolé du monde extérieur fermé, qu'on appelle ensemble microcanonique. Nous avons préféré énoncer ce théorème comme notre postulat de départ.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

difficile d'observer les fluctuations à grande échelle; cependant, pour comprendre le comportement d'un grand système, nous devons absolument bien comprendre les fluctuations à petites échelles. Nous précisons toutes ces idées en y mettant des ordres de grandeurs dans quelques paragraphes.

On peut écrire l'équation (4.2) de façon légèrement plus homogène en notant $Z = \exp(-F/T)$; dans ce cas, l'expression (4.2) se réécrit comme

$$e^{-F/T} = \sum_{i \in I} e^{-E_i/T}$$

La quantité F est appelée l'énergie libre et nous allons voir qu'elle joue un rôle bien plus fondamental qu'un simple changement de variable. Notons que F est la "exponentiel-somme" des énergies accessibles au système, pondérée par la température¹².

Notons que nous pouvons utiliser l'expression de F pour réécrire les probabilités individuelles :

$$P_i = e^{(F-E_i)/T}$$

Exemple 1 : un système à deux états. supposons que nous disposons d'un système qui ne peut occuper que deux états, qu'on désignera par 0 et 1 d'énergie E_0 et E_1 respectivement. Nous supposons $E_0 < E_1$ (nous y référerons comme les niveaux fondamental et excité). Ceci n'est un exemple purement académique et est utilisé par exemple pour expliquer la transition vitreuse. Nous avons

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{e^{-E_0/T}}{e^{-E_0/T} + e^{-E_1/T}} = \frac{1}{1 + e^{-(E_1-E_0)/T}} \\ P_1 &= \frac{e^{-E_1/T}}{e^{-E_0/T} + e^{-E_1/T}} = \frac{e^{-(E_1-E_0)/T}}{1 + e^{-(E_1-E_0)/T}} \end{aligned}$$

La première chose que nous voyons est évidemment que la valeur absolue des énergies n'a pas d'importance; seulement les différences d'énergie entre niveau joue un rôle pour les probabilités. Nous pouvons donc choisir l'énergie la plus basse (le niveau

12. On appelle la f -somme des variables x_i la quantité y tel que $f(y) = \sum_i f(x_i)$. Par exemple, la résistance équivalente R d'un circuit où les résistances R_i sont en parallèle est la somme harmonique de celle-ci : $1/R = \sum_i (1/R_i)$.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

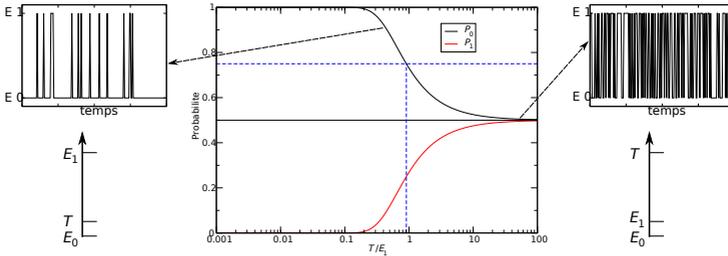


FIGURE 4.2. – Évolution de la probabilité d’occupation des états en fonction de la température dans un système à deux niveaux. A basse température ($T \ll E_1$, panel de gauche) le système reste la plupart du temps dans l’état fondamental ; A haute température (panel de droite), le système fluctue sans distinction entre les états fondamental et excité.

fondamental) comme l’origine des énergies ($E_0 = 0$) et mesurer les autres énergies par rapport à celui là. Nous écrivons donc dans ce cas par exemple $P_0 = 1/(1 + \exp(-E_1/T))$.

Supposons d’abord que nous sommes à basse température, c’est à dire $T \ll E_1$. Dans ce cas, $\exp(-E_1/T) \ll 1$ et nous avons $P_0 \approx 1$ et $P_1 \approx 0$: le système occupe essentiellement le niveau fondamental et s’aventure très rarement au niveau excité. A haute température par contre, c’est à dire quand $T \gg E_1$, nous avons $\exp(-E_1/T) \approx 1$ et donc $P_0 \approx P_1 \approx 1/2$: à haute température, le système occupe les deux niveaux avec pratiquement la même probabilité et la différence d’énergie entre les deux n’a plus beaucoup d’importance (figure 4.2). Nous pouvons nous donner un seuil σ et nous demander à partir de quelle température $P_0 < \sigma$; nous pourrions appeler cette température “température de fonte”. La température de fonte, $T_f = E_1/\log(\sigma/1-\sigma)$ est d’environ $1E_1$ pour un seuil de 0.75.

Il est également très instructif d’étudier l’évolution de l’énergie libre en fonction de la température $F/T = -\log(1 + \exp(-E_1/T))$ (figure 4.3). A basse température, il n’y a que le niveau fondamental qui contribue à l’énergie libre et nous avons $F \approx 0$: l’énergie libre du système égale celle de son niveau fondamental (notez cependant que

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

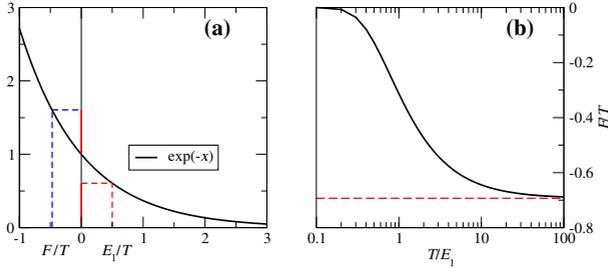


FIGURE 4.3. – (a) Construction graphique de l'énergie libre d'un système à deux états. (b) évolution de l'énergie libre F/T en fonction de la température.

l'énergie libre est toujours strictement inférieure à l'énergie fondamentale). A haute température au contraire, nous avons $F/T = -\log 2$: l'énergie libre du système est indépendante des énergies accessibles à celui-ci ; elle est donnée par la température et le logarithme du nombre d'états accessibles .

Exemple 2 : un système à N états. Considérons le cas légèrement plus compliqué d'un système ayant $N + 1$ états, un fondamental d'énergie 0 et N états excités tous d'énergie E . La probabilité de se trouver dans l'état fondamental est cette fois $P_0 = 1/(1 + N \exp(-E/T))$: à température égale, le système occupe moins le niveau fondamental que le système à deux états. Spécialement, on peut voir que la probabilité d'occuper le niveau fondamental tombe à zéro pour N suffisamment grand et le système passe la majorité de son temps dans un des états excités. La "température de fonte" est donnée cette fois par

$$T_f = \frac{1}{\log \frac{N\sigma}{1-\sigma}} = \frac{1}{\log N + \log \frac{\sigma}{1-\sigma}}$$

Si nous comparons cette expression à celle d'un système à deux états, nous voyons que le système "fond" pour des températures plus basses qu'un système à deux états.

Nous avons ici la deuxième leçon importante de la physique statistique : non seulement le niveau des énergies accessibles au système est important, mais leurs

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

nombre également joue un rôle primordial. Nous pouvons voir cela également sur l'expression de l'énergie libre qui dans ce cas est

$$F/T = -\log(1 + N \exp(-E/T))$$

A basse température, c'est à dire pour $T \ll E/\log N$, l'énergie libre du système égale celle de l'énergie de son niveau fondamental. A haute température ($T \gg E/\log N$) l'énergie libre du système vaut $F \approx -T \log(1 + N)$: la température multiplié par le nombre d'état accessible.

4.2. Développements.

Bien que les quantités Z et F (son logarithme) apparaissent comme des constantes de normalisation, leurs rôles est bien plus important : la connaissance de ces quantités nous donne accès à tout ce qu'il y a à connaître sur le système. Remarquons d'abord que nous avons écrit de façon formel

$$Z = \sum_{i \in I} \exp(-\beta E_i)$$

où i énumère les états du système et I l'ensemble des états accessible, sans détailler comment nous allons faire cette sommation. Le symbole $\beta = 1/T$ est utilisé pour raccourcir les notations. Dans les exemples traités plus haut, effectuer la somme n'était pas très compliqué. Cependant, dans la très grande majorité de cas réels, nous ne savons pas effectuer cette somme, simplement par ce que l'ensemble I est horriblement grand, ou que nous ne savons pas calculer l'énergie E_i d'un état i . Les physiciens ont développé quelques unes des méthodes mathématiques les plus lourde pour traiter ce problème, mais nous sommes loin d'avoir une méthode générale. Il existe quelques cas que nous savons résoudre exactement et la plupart des systèmes sont résolu comme des approximations ajoutées aux cas exactement soluble. Nous apprendrons quelques unes des techniques d'approximations les plus utiles dans ce cours. Cependant, pour dériver les théorèmes généraux et donner un base moléculaire à la thermodynamique, nous n'avons pas besoin d'autres choses que de l'écriture formelle.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

4.2.1. Densité d'état.

Revenons à l'expression de la fonction de partition. Supposons que nous voulons effectuer la somme S des nombres suivants : 1,1,2,2,3,3,3,3,5,5,5,8. Nous pouvons bien sûr les ajouter les uns aux autres ; une façon plus astucieuse est cependant de noter que les nombres se répètent. Nous pouvons donc plutôt calculer l'expression suivante : $2 \times 1 + 2 \times 2 + 5 \times 3 + 3 \times 5 + 1 \times 8$: nous multiplions chaque nombre par son degrés de répétition et ajoutons seulement les résultats partiels¹³. Si nous notons $n(i)$ le degrés de répétitions du nombre i (avec $n(k) = 0$ si le nombre n'est pas présent), alors nous avons $S = \sum_k n(k).k$. Nous pouvons faire la même chose pour la fonction de partition. Si nous connaissons le nombre d'état dont l'énergie est E , nous pouvons directement sommer sur les énergies

$$Z = \sum_E n(E) \exp(-\beta E) \quad (4.3)$$

Si les niveaux d'énergie sont très resserrés (ou forme un continuum), nous pouvons transformer la somme en intégrale en notant $f(E)dE$ le nombre d'état dont l'énergie est dans l'intervalle $[E, E + dE]$:

$$Z = \int_{E_{min}}^{\infty} f(E) \exp(-\beta E) dE \quad (4.4)$$

Nous voyons que la connaissance de la densité d'état nous donne directement Z ¹⁴ ; de même, l'énergie libre apparaît comme le *cumulant* associé à la densité d'état. Souvent, le physicien statisticien ressemble à un comptable, dépensant une énergie considérable à compter le nombre d'état correspondant à une certaine énergie.

Exemple : si la densité d'état était une fonction linéaire de l'énergie, $f(E) = \alpha E$, alors la fonction de partition serait $Z = \alpha/\beta^2 = \alpha T^2$ et l'énergie libre $F = -T \log \alpha T$. Si la densité avait la forme $f(E) = 1/2\sqrt{\alpha E}$, alors $Z = \sqrt{\pi/2\alpha} \cdot \sqrt{T}$

Pour plus de détail sur le calcul de la densité d'état, voir l'appendice A.4

13. Notons que l'opération \times a été inventé pour économiser les opérations $+$.

14. En mathématique, l'expression (4.4) est appelé une transformée de Laplace : $Z(\beta)$ est la transformée de Laplace de la densité des niveaux d'énergie

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

4.2.2. Systèmes non-couplés.

Quelles sont les systèmes simples que nous savons résoudre exactement ? Essentiellement les systèmes non couplés. Précisons ce que cela veut dire. Supposons que nous avons un petit système S_1 dont les états sont énumérés par une variable i_1 . Associons deux de ces systèmes pour fabriquer un plus grand système S . Nous pouvons énumérer les états de S par le couple (i_1, i_2) . Un système est non couplé si

$$E_{(i_1, i_2)} = E_{i_1} + E_{i_2} \quad (4.5)$$

Ceci est une hypothèse forte : quand nous mettons deux systèmes en contact, très souvent une partie de l'énergie est dans l'interaction entre les deux et on ne peut pas en toute rigueur simplement ajouter l'énergie des deux. Cependant, si les forces moléculaires présentes dans les systèmes sont de courte portée et le rapport volume/surface des systèmes est très grand, le nombre de molécules en interaction entre les deux systèmes est très faible comparé aux nombres de molécules en interaction à l'intérieur de chaque volume et l'expression ci-dessus est une très bonne approximation¹⁵.

Si nous disposons de l'hypothèse d'indépendance, la fonction de partition pour S s'écrit :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i_1, i_2} \exp(-\beta E_{(i_1, i_2)}) \\ &= \sum_{i_1, i_2} \exp(-\beta(E_{i_1} + E_{i_2})) \\ &= \left(\sum_{i_1} \exp(-\beta E_{i_1}) \right) \left(\sum_{i_2} \exp(-\beta E_{i_2}) \right) \\ &= Z_1 \cdot Z_2 \end{aligned}$$

La fonction de partition de l'ensemble est le produit des fonctions de partitions. Si nous avons ajouté N systèmes indépendants, nous aurions $Z = \prod_i Z_i$; si tous les

15. Voilà pourquoi nous ne pouvons pas faire de la thermodynamique à l'échelle de l'univers où les forces gravitationnelles à longue portée dominant. Par ailleurs, proche des transitions de phase, les longueurs de corrélations deviennent très grande et le nombre de molécules en interaction entre les deux systèmes devient aussi important que le nombre de molécule en interaction dans chaque volume. Cela rend les transitions de phase particulièrement ardues à traiter en physique statistique.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

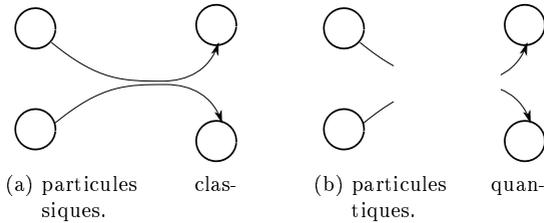


FIGURE 4.4. – Particules classiques et quantiques.

petits systèmes étaient similaires, nous aurions, encore plus simplement, $Z = Z_1^N$. L'énergie libre n'étant que le logarithme de la fonction de partition, nous aurions alors $F = NF_1$. L'énergie libre est bien une quantité additive.

4.2.3. Système de particules indiscernables.

Considérons deux particules *identiques* au temps t se déplaçant l'un vers l'autre. Est on capable de prédire leurs positions et vitesses à un temps ultérieur $t + \tau$? En mécanique classique, bien sûr : on peut suivre la trajectoire de chaque particule et savoir qui est qui. Aux petites échelles, régit par la mécanique quantique, la réponse est non. Les trajectoires perdent leurs sens et les particules sont indiscernables. Grossièrement parlant, nous perdons la discernabilité de deux particules quand la différence de leurs positions et de leur impulsion et de l'ordre d'une constante appelé constante de Plank¹⁶ :

$$|\Delta \mathbf{x}| |\Delta \mathbf{p}| \sim \hbar^3$$

Pour déterminer entièrement une particule à un instant t , nous avons besoin de sa position \mathbf{x} et de son impulsion \mathbf{p} . L'espace à 6 dimensions ainsi constitué est appelé espace des phases. Nous pouvons imaginer l'espace des phases subdivisé en élément infinitésimaux de volumes \hbar^3 ; ces petits volumes constituent notre limite de résolution et deux particules se trouvant dans le même volume sont indiscernable.

Quand on considère un gaz de particules identiques où chaque particule peut occuper n'importe quelle partie du réservoir, nous devons considérer les particules

16. dont la valeur est $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J.s.

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

comme indiscernables. Quand par contre nous étudierons des atomes dans un cristal (où chaque atome reste dans sa maille), nous les considérerons comme discernable. Nous avons besoin d'un peu plus de mécanique quantique pour donner plus de rigueur à ces affirmations et nous référons le lecteur au chapitre 11.

L'indiscernabilité a une conséquence importante sur la physique statistique et la façon dont on compte le nombre de micro-états possédant une énergie donnée. Considérons N particules identiques, chaque particule i étant décrit par un paramètre à 6 dimensions $u_i = \{\mathbf{x}_i, \mathbf{p}_i\}$. L'énergie totale des ces particules est une fonction de tous ces paramètres

$$E = f(u_1, u_2, \dots, u_N)$$

De combien de façons différentes peut on obtenir une énergie donnée? Si les particules sont discernables, on peut échanger par la pensée les coordonnées et impulsions de deux particules, l'énergie devrait rester inchangée. Comme nous avons $N!$ permutations possibles, nous avons autant de possibilité d'obtenir une énergie donnée. Par contre, si les particules sont indiscernables, nous ne pouvons pas parler de permutation. On ne peut pas dire "la particule 1 est en x_1 , la particule 2 en x_2 , ..." mais seulement "nous avons *une* particule en x_1 , *une* particule en x_2 ,...". Nous avons une seule possibilité d'obtenir une énergie donnée. Concrètement,

$$n_{\text{indiscernable}}(E) = \frac{1}{N!} n_{\text{discernable}}(E) \quad (4.6)$$

Si nous avons donc N systèmes indépendants, identiques et indiscernable, la fonction de partition totale s'écrit

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

Il est intéressant de noter que ce phénomène d'indiscernabilité est apparu en physique statistique, bien avant la formulation de la mécanique quantique, quand en 1880 Gibbs s'est rendu compte qu'il avait besoin de cela pour que l'entropie de mélange de deux gaz reste une quantité additive. Nous reviendrons sur ce calcul, appelé paradoxe de Gibbs, un peu plus loin.

4.3. Exercices.

Calcul de fonction de partition & Co. Pour chacun des systèmes suivants, calculer la fonction de partition, l'énergie libre, l'énergie moyenne et l'entropie. Pour chaque

4. Postulat fondamental de la physique statistique.

cas , étudier les régimes limites basse et haute température. Tracer ces quantités en fonction de la température. Etudier également la dérivée de l'énergie moyenne par rapport à la température, $C_V = \partial U / \partial T$, qu'on appelle chaleur spécifique.

1. Système où les états sont énumérés par un indice discret n et où l'énergie d'un état n est donnée par $E(n) = \epsilon n$. Calculer également l'état moyen $\langle n \rangle$. [Oscillateur harmonique en mécanique quantique]
2. Système où les états sont énumérés par deux indices discret n_1 et n_2 et où l'énergie d'un état $n = \{n_1, n_2\}$ est donnée par $E(n) = \epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2$. Étudier le cas $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$.
3. Système où les états sont énumérés par un indice continu $u \in]-\infty, +\infty[$ et où l'énergie d'un état u est donnée par $E(u) = \epsilon u^2$. Calculer l'état moyen $\langle |u| \rangle$. [Gaz Parfait, oscillateur harmonique en mécanique classique, ...]
4. Système où les états sont énumérés par un indice discret $n \in \{1, 2, \dots\}$ et où l'énergie d'un état n est donnée par $E(n) = -\epsilon/n^2$. De plus, chaque niveau n est dégénéré n^2 fois. [l'Atome d'hydrogène.]

Température. Nous avons donné, via le postulat fondamental, une définition très statistique de la température : la probabilité d'être dans un micro-état i est $\propto \exp(E_i/T)$, T étant simplement une constante caractérisant la largeur de la distribution. Si l'on voulait parler en terme d'énergie, la probabilité d'observer le système à une énergie donnée est $\propto f(E) \exp(-E/T)$. Pourtant, T dénote intuitivement l'idée d'énergie : plus T est grand, plus il y a d'énergie dans le système. Nous pouvons donner un peu de rigueur à cette affirmation : Démontrer que $\langle E \rangle$, l'énergie moyenne, est une fonction croissante de la température.

5. Liens avec la thermodynamique.

5.1. La première loi de la thermodynamique.

Il existe une fonction d'état, appelé énergie interne d'un système, qui n'est que fonction de la température du système (et autres variables comme volume, ...) et ne dépend pas du trajet que le système à parcouru pour aboutir à cet état. Cette loi est une fête de la science du XIXème et il a fallu des trésors d'ingéniosité pour y aboutir. Qu'elle est cette énergie interne? Nous avons vu qu'un système est constamment en train de fluctuer et d'échanger de l'énergie avec son environnement : son énergie totale est une variable aléatoire non déterminée. Par contre, la *moyenne* de son énergie est une quantité parfaitement déterminée et c'est cela que nous appelons l'énergie interne U en thermodynamique : $U = \langle E \rangle$. Comme nous connaissons la probabilité d'occuper un niveau donné, nous pouvons exhiber l'énergie interne :

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \sum_{i \in I} E_i P(E_i) \\ &= (1/Z) \sum_{i \in I} E_i \exp(-\beta E_i) \end{aligned}$$

mais à vrai dire, si nous connaissons la fonction $Z(\beta)$, nous n'avons pas à recalculer cette somme : il suffit de noter que¹

$$\begin{aligned} \frac{d(\log Z)}{d\beta} &= \frac{1}{Z} \cdot \frac{dZ}{d\beta} \\ &= -\frac{1}{Z} \sum_{i \in I} E_i \exp(-\beta E_i) \\ &= -U \end{aligned}$$

1. où nous avons assumé sans justification que les opérations de dérivation et de sommation peuvent s'inter-changer.

5. Liens avec la thermodynamique.

L'énergie interne est obtenue très simplement par une dérivée logarithmique de la fonction de partition. Si nous n'aimons pas travailler avec l'inverse de la température β , il suffit de noter que $dT/d\beta = -T^2$ et utiliser la règle des dérivation en chaîne

$$U = T^2 \frac{d(\log Z)}{dT}$$

Nous pouvons arranger encore cette expression en notant que $\log Z = -F/T$ et donc

$$U = F - T \frac{dF}{dT} \quad (5.1)$$

exemple. Pour le système à $1 + N$ état, un fondamental d'énergie $E_0 = 0$ et N excités d'énergie ϵ que nous avons rencontré plus haut, nous avons

$$Z = 1 + N \exp(-\beta\epsilon)$$

Nous trouvons immédiatement l'énergie moyenne du système :

$$U = -(1/Z) \frac{dZ}{d\beta} = \frac{N\epsilon \exp(-\beta\epsilon)}{1 + N \exp(-\beta\epsilon)}$$

Pour les hautes température $\beta \rightarrow 0$, nous avons $U \approx \epsilon$, c'est à dire l'énergie des états excités. Pour les basse température $\beta \rightarrow +\infty$, nous avons $U \approx 0$, c'est à dire l'énergie de l'état fondamental. Notez que si nous n'avions pas pris l'origine des énergies à E_0 , nous aurions trouvé simplement

$$U' = E_0 + U$$

L'origine d'énergie n'a pas d'importance pour les calculs.

5.2. L'entropie.

Nous avons utilisé au chapitre 3.2 le concept d'entropie pour caractériser le degré de stochasticité d'un système :

$$S = - \sum_{i \in I} P_i \log P_i$$

5. Liens avec la thermodynamique.

Nous pouvons maintenant utiliser ce concept pour caractériser le degrés de stochasticité d'un système physique, connaissant les probabilités P_i :

$$S = -(1/Z) \sum_{i \in I} e^{-\beta E_i} (-\beta E_i - \log Z)$$

La première partie de la somme est juste l'énergie interne que nous avons rencontré plus haut. La deuxième partie de la somme est triviale puisque $-\log Z$ est une constante qui sort de la somme, le reste est la somme de toutes les probabilité qui vaut obligatoirement 1. Nous avons donc

$$S = -(-U + F)/T$$

ou encore

$$F = U - TS \tag{5.2}$$

En comparant les expression les expressions (5.1,5.2), nous avons simplement

$$S = -\frac{dF}{dT} \tag{5.3}$$

Expression que nous aurions pu obtenir en dérivant directement F .

Nous devons préciser un peu l'utilisation du symbole de dérivation. Dans les deux paragraphes précédent, nous n'avons pas parlé des autres paramètres définissant le système. Nous avons en tête un système délimité par une cloison, donc deux autres paramètres (au moins) définissent le système, le volume V et le nombre de particule N . Toutes les quantités que nous avons calculés sont donc fonction de plusieurs variables, et nous devons donc remplacer les d par des ∂ :

$$\begin{aligned} U &= F - T \frac{\partial F}{\partial T} \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \end{aligned}$$

Par définition des dérivées partielles, $\partial F/\partial T$ veut dire "la variation provoqué dans F induit par une variation de T , en gardant toute les autres paramètres constante". Dans certains livre, la précision "en gardant toute les autres paramètres constante" est apportée en surplus, et on écrit par exemple

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

5. Liens avec la thermodynamique.

Nous éviterons dans ce cours ces annotations superflues.

5.3. Changement de température.

Considérons maintenant notre système à l'équilibre avec un bain thermique à température T . Nous faisons passer la température du bain de T à $T + dT$. L'énergie U passera à $U + dU$. L'augmentation de l'énergie interne ainsi obtenu, sans aucune action mécanique, est appelée chaleur reçue par le système δQ :

$$dU = \delta Q \quad (5.4)$$

Il est essentiel de préciser cette notion ici. Prenons l'analogie avec l'argent que possède une personne. Cette somme, le stock, peut être augmentée ou diminuée par différentes sources de revenus et de dépenses; les revenus et les dépenses sont des flux qu'il ne faut surtout pas confondre avec le stock. En physique, des quantités telle que l'énergie interne ou l'entropie sont des fonction d'état, l'équivalent des stocks. La chaleur et le travail sont des flux. Pour distinguer ces quantités, surtout lorsqu'on les traite en infinitésimal, on utilise les symboles d et δ ².

Par ailleurs, dans les flux, et ceci pour des raisons essentiellement historiques, nous distinguons le *travail* et la *chaleur*. Les flux qui sont obtenus en mettant en contact un corps chaud et un corps froid sont appelés chaleur. Toutes les autres façons de communiquer de l'énergie à un corps (par changement de volume V , du nombre de particules N , du champs magnétique et électrique si le corps est ferromagnétique ou ferroélectrique,...) sont appelées travail.

Le changement de température entraîne le changement des autres fonctions d'état F et S ; en utilisant la relation (5.2), nous pouvons relier ces changement les uns aux autres :

$$dF = dU - TdS - SdT$$

2. Cela a un sens précis en mathématique. Les formes différentielles sont dites exactes si leur intégration ne dépend pas du chemin, mais seulement des extrémités; les physiciens désignent ces formes par le symbole d et les autres par δ . Les mathématiciens n'utilisent pas des notations distinctes; pour eux, une forme différentielle ω est dite exacte si $d\omega = 0$, où le symbole d désigne la dérivation extérieure. Les deux définitions sont bien sûr strictement équivalentes.

5. Liens avec la thermodynamique.

Or, d'après (5.3), $dF = -SdT$ et nous avons par ailleurs $dU = \delta Q$, ce qui nous amène à

$$dS = \delta Q/T \quad (5.5)$$

Les deux relations (5.4,5.5) ont constitué les fondements de la thermodynamique du XIXème siècle, établies de façon expérimentale et théorique, mais sans aucune approche microscopique, par des chercheurs comme Clausius, Joule, Carnot et Clapeyron. Les premiers thermodynamiciens ont découvert l'existence des deux fonctions d'états, l'énergie interne et l'entropie. Ces fonctions ne sont pas mesurable directement. Si cependant on les connaissait pour une certaine condition de température (et des autres variables) du système, on pourrait les connaître pour toutes les autres conditions : il suffit de mener le système des conditions initiales aux conditions finales par une suite de transformation où l'on injecte de la chaleur (et du travail) dans le système, et en comptabilisant soigneusement l'ensemble des flux. La relation (5.4) est encore incomplet, puisque nous n'avons pas encore envisagé les changements de volume (et le travail injecté), mais en supposant qu'on l'ait fait, nous aurions

$$U_1 = U_0 + \int_1^2 \delta Q + \delta W$$

$$S_1 = S_0 + \int_1^2 \delta Q/T$$

L'intégrale désigne les transformations pour passer de l'état 0 à l'état 1. Ainsi, les thermodynamiciens pouvaient définir les fonctions d'états U et S à une constante additive près.

Nous venons de calculer la quantité de chaleur δQ qui flue vers le système en changeant sa température de dT . Le ratio de ces deux grandeurs est appelé la capacité calorifique³ C_V :

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} \quad (5.6)$$

$$= T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (5.7)$$

$$= -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (5.8)$$

3. Notre réservoir est de volume fixe, d'où l'indice V .

5.4. Changement de volume.

Nous avons jusque là supposé notre système enclos rigidement, capable seulement d'échanger de la chaleur avec le bain thermique. Mais le système est définie macroscopiquement par un ensemble de paramètre comme son volume V , le nombre de molécules présent N , ... Les énergie E_i accessible au système et par conséquent toutes les fonctions d'état comme U, S, F doivent dépendre de ces variables. Ainsi, en toute rigueur, les dérivations ci-dessus du genre dF/dT doivent être remplacées par les dérivées partielles du genre $\partial F/\partial T$ ⁴.

Imaginons un instant un système complètement isolé du bain thermique, ne pouvant pas échanger de la chaleur avec lui. Dans ce cas, son énergie n'est pas une variable aléatoire, mais une quantité bien fixée qui dépend bien sûr du volume : $E = E(V)$. Si nous échangeons le volume du système d'une quantité dV , son énergie change de

$$dE = \frac{\partial E}{\partial V} dV$$

La quantité $P = -\partial E/\partial V$ est appelé la pression⁵. Le changement dans l'énergie est provoqué par une variable globale (V) que l'on peut contrôler, on l'appelle donc le travail : $\delta W = -PdV$ ⁶.

Pour un système en équilibre avec un bain thermique, le système fluctue consternent entre ses différents états i d'énergie E_i et on ne peut plus appliquer telle quelle la définition ci-dessus. Par contre, chacune des énergies dépend du volume $E_i = E_i(V)$ et nous pouvons définir la pression pour chaque état $P_i = -\partial E_i/\partial V$. La pression du système serait maintenant la moyenne de ces pressions $P = \langle P_i \rangle$, autrement dit

$$P = -\frac{1}{Z} \sum_{i \in I} \frac{\partial E_i}{\partial V} e^{-\beta E_i}$$

ou encore,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

4. Remarquons que par contre, le symbole dF garde tout son sens de changement infinitésimal

5. Comme habituellement l'énergie augmente quand le volume diminue, le signe - est choisi pour que la pression soit une quantité positive.

6. Remarquons encore une fois que les flux *reçu* sont considérés positifs.

5. Liens avec la thermodynamique.

La pression est donc la dérivée de l'énergie libre par rapport au volume. Ceci est une démarche générale : quand nous passerons d'un système isolé, nous n'aurons souvent qu'à remplacer l'énergie par l'énergie libre, simplement parce que nous sommes en train de remplacer des variables par leurs valeurs moyennes. Remarquons que le travail reçu par le système (entendu au sens de la moyenne des travaux reçus), conserve sa forme

$$\delta W = -PdV$$

5.5. Principe de minimum.

Etudions maintenant un peu plus en détail l'énergie libre d'un système macroscopique. Un tel système est caractérisé par la température et un ensemble de variable comme son volume, le nombre de molécules, ... Prenons le cas d'une de ces variables que nous appellerons x : $F = F(T, x)$. Jusque là, nous avons considéré ces variables comme fixe, par exemple un volume rigide. Mais supposons maintenant que le système peut échanger cette variable avec l'extérieur, par exemple que la paroi séparant le système du bain est mobile. Dans ce cas, la variable x va également fluctuer et la probabilité de trouver le système dans l'état i et à la valeur x est, d'après le postulat fondamental,

$$P(i, x) = (1/Z)e^{-\beta E_i(x)}$$

où $Z = \sum_{i,x} \exp(-\beta E_i(x))$ et l'énergie libre du système (avec x libre) est $F = -T \log Z$. La probabilité de trouver le système à x quelque soit son état interne est

$$\begin{aligned} P(x) &= \sum_i P(i, x) \\ &= e^{\beta F} \sum_i e^{-\beta E_i(x)} \\ &= e^{\beta(F - F(x))} \end{aligned}$$

où $F(x)$ est l'énergie libre du système à x figée. Comme x est une variable macroscopique, (voir notre discussion ci-dessous et celle sur la somme des variables aléatoires et le théorème centrale limite au §3.2), sa distribution est une gaussienne autour de

5. Liens avec la thermodynamique.

son maximum x^* donnée par $dP/dx = 0$ ou encore x^* tel que

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=x^*} = 0$$

La largeur de la gaussienne étant négligeable (devant sa moyenne) pour une variable macroscopique, nous observerons le système toujours à cette valeur (voir la discussion sur les fluctuations ci-dessous). Nous appelons cela le “principe du minimum”.

Revenons un instant sur notre affirmation selon laquelle la distribution de x est gaussienne. Comme x est une variable macroscopique, de petites variations de x induisent de grandes variations dans $F(x)$. Nous pouvons donc décrire $F(x)$ autour de son minimum à l'ordre deux seulement :

$$F(x) = F(x^*) + \frac{1}{2}C(x - x^*)^2 + O((x - x^*)^3)$$

où

$$C = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \right|_{x=x^*}$$

et donc

$$P(x) \sim e^{-(1/2)\beta C(x-x^*)^2}$$

L'amplitude des variations autour du minimum est donnée par

$$\delta = \sqrt{T/C}$$

Le principe du minimum a une conséquence profonde pour les systèmes thermodynamiques. Supposons que nous avons fixé la variable macroscopique en question à une valeur x_0 donnée à l'aide des contraintes. Si maintenant nous relâchons cette contrainte, le système va évoluer pour que la variable prenne la valeur x^* : le système évolue *toujours à fin de minimiser son énergie libre*. Ceci est le contraste fondamental entre les systèmes mécaniques et thermodynamiques⁷. Si par exemple nous lâchons

7. Cela a pris des siècles à être formalisé et c'est ce qui sépare la physique d'Aristote de celle de Newton. Pour le premier, pour garder un objet en mouvement, il faut exercer une force proportionnelle à sa vitesse ; le second a réalisé que pour les systèmes mécaniques parfaits (non-couplés à l'environnement) ce n'est que l'accélération qui nécessite une force. Il a fallu encore deux siècles ensuite pour formuler la mécanique hamiltonienne et l'appliquer à un très grand nombre de systèmes en interaction pour comprendre le comportement des systèmes thermodynamiques.

5. Liens avec la thermodynamique.

une bille dans un bol, il effectuera un mouvement d'oscillation infini. Notre expérience de tous les jours nous montre cependant que la bille s'immobilise au bout d'un moment au fond du bol et minimise ainsi son énergie. A l'échelle macroscopique, nous expliquons la perte de l'énergie par l'existence de *frottement* ; à l'échelle microscopique cependant, le frottement n'existe pas ; la bille transfère une partie de son énergie initiale aux molécules de l'air et du bol et se *thermalise*. D'ailleurs, la bille ne s'immobilise pas au fond du bol, mais fluctue autour de cette position. L'amplitude de ces fluctuations est extrêmement petite par rapport à nos appareils de mesure habituel, mais nous pourrions le mettre en évidence avec un peu de soin (voir un exemple expérimental au §8).

5.6. Les forces généralisées.

5.6.1. Un peu plus sur la pression.

La définition que nous avons donné de la pression comme $P = -\partial F/\partial V$ est un peu loin de notre intuition de ce concept (une force par unité de surface). Prenons le cas de *deux* systèmes S_1 et S_2 à l'équilibre séparés par une paroi mobile. Les deux systèmes peuvent échanger de la chaleur et du volume ; l'ensemble des deux, considéré comme un seul grand système S , peut échanger de la chaleur avec le bain thermique. L'énergie libre de l'ensemble est la somme de celle des deux sous-systèmes :

$$F(T, V) = F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2)$$

Comme les deux systèmes sont séparés par une paroi, le volume total est conservé

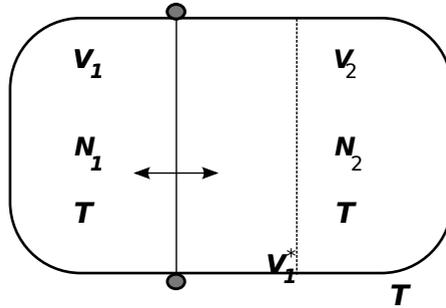
$$V = V_1 + V_2$$

Le volume totale est fixe, nous pouvons considérer V_1 comme une variable interne. Le minimum de l'énergie libre est donné par la condition $\partial F/\partial V_1 = 0$. Comme $V_2 = V - V_1$, $\partial F_2/\partial V_1 = (\partial F_2/\partial V_2)(\partial V_2/\partial V_1) = -(\partial F_2/\partial V_2)$ et nous avons donc

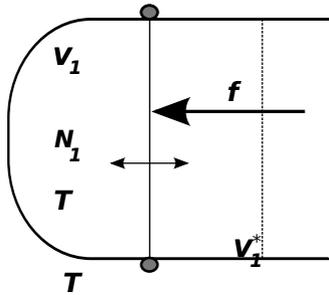
$$\frac{\partial F_1}{\partial V_1} - \frac{\partial F_2}{\partial V_2} = 0$$

ou encore $P_1 = P_2$: la paroi, quelle que soit sa position originale, se déplace pour se mettre autour de la position d'équilibre qui *égalise* la pression dans les deux systèmes.

5. Liens avec la thermodynamique.



(a) échange de volume entre deux système.



(b) échange du volume avec le bain, sous l'action d'une force f

FIGURE 5.1. – La mise à l'équilibre d'une variable interne telle que la position d'une paroi mobile.

5. Liens avec la thermodynamique.

Prenons maintenant le cas d'un seul système possédant une paroi mobile sous l'action d'une force extérieure f . Nous repérons la position de la paroi par l'abscisse x . Les niveaux d'énergie du système sont donnés par $E_i(x) + fx$ où les $E_i(x)$ sont les niveaux d'énergie du système pour un x fixé donné et fx est l'énergie supplémentaire due à l'action de la force extérieure⁸. La fonction de partition s'écrit⁹

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{x,i} e^{-\beta(E_i(x)+fx)} \\ &= \sum_x e^{-\beta fx} \sum_i e^{-\beta E_i(x)} \\ &= \sum_x e^{-\beta(F(x)+fx)} \end{aligned}$$

A nouveau, en posant $Z = \exp(-\beta F)$, nous trouvons que la probabilité de trouver le système à la position x est donné par

$$P(x) = e^{-\beta(F-F(x)-fx)}$$

la position d'équilibre (x étant macroscopique) étant donné par $dP/dx = 0$, nous avons

$$-\frac{\partial F}{\partial x} = f \tag{5.9}$$

La paroi mobile étant de section constante A et $V = Ax$, nous obtenons encore

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{f}{A}$$

La pression du système correspond donc bien à la notion de force par unité de surface.

Ce que nous venons de faire ici sur l'exemple de la pression a un caractère extrêmement général. Résumons, nous avons une variable fixée x imposée par l'extérieur (comme par exemple le volume) et l'énergie libre est fonction de cette variable

8. Le travail reçu par le système pour un déplacement dx est $\delta W = f dx$. L'énergie du système est donc fx . Notons également que la force f dérive du potentiel $-fx$. Ce potentiel caractérise la machine qui fournit la force; l'énergie reçue par le système est donc bien $+fx$.

9. Notons que x étant continue, en toute rigueur nous aurions dû utiliser le symbole $\int()dx$ à la place de \sum_x .

5. Liens avec la thermodynamique.

$F = F(x)$. Nous pouvons, au lieu de figer cette variable, mettre le système sous l'action d'une force f conjuguée (tel que fx représente un travail reçu par le système) et laisser la variable x libre. La variable se mettra alors à une position x telle que la condition (5.9) soit satisfaite. L'énergie libre est alors une fonction de la force f : $F = F(f)$. D'habitude, on donne à cette nouvelle fonction un autre nom que l'énergie libre, comme par exemple G , pour éviter les confusions et insister sur le paramètre extérieure imposé. Notons que nous aurions pu poser pour la nouvelle énergie libre

$$G(f) = \min_x \{F(x) + fx\} = F(x^*) + fx^*$$

où x^* est donnée par la condition (5.9). L'opération mathématique pour passer de la fonction d'une variable à la fonction de sa variable conjuguée est appelé une transformée de Legendre. Pour le cas particulier du volume-pression, l'énergie libre associée à la variable conjugué pression s'appelle l'enthalpie libre

$$G(P) = \min_V \{F(V) + PV\}$$

A compléter : Le réservoir peut être considéré comme un 'setteur' de pression.

5.6.2. Généralisation.

L'énergie libre d'un système dépend d'un ensemble de variables $F = F(x_1, x_2, x_3, \dots)$ (comme le volume, le nombre de molécule, ...) qu'on peut imaginer comme fixée. Une variation de chacune de ces variables provoque un changement dans l'énergie libre

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots$$

les dérivées partielles par rapports à ces variables sont appelées les forces généralisées $f_i = -(\partial F / \partial X_i)$ et les expressions du genre $-f_i dx_i$ expriment des flux d'énergie (appelé travail) reçu par le système¹⁰. Si on laisse libre la variable x_i quand on met deux systèmes en contact, le système évoluera pour minimiser son énergie libre en x_i , et la condition d'équilibre sera

$$\frac{\partial F_1}{\partial x_{i,1}} = \frac{\partial F_2}{\partial x_{i,2}}$$

10. Notez que les "forces généralisées" n'ont pas en général la dimension d'une force telle qu'on l'entend en mécanique.

5. Liens avec la thermodynamique.

La force généralisée que l'on rencontre le plus souvent, en dehors de la pression, est le potentiel chimique, conjugué au nombre de molécules

$$\mu = -\frac{\partial F}{\partial N}$$

Nous rencontrons ce potentiel pour les systèmes ouverts pouvant échanger des molécules, par exemple un liquide en équilibre avec sa vapeur (où la condition d'équilibre est $\mu_1 = \mu_2$) ou les réactions chimiques. Nous consacrons un chapitre à cette force.

A compléter : le réservoir comme un setteur de P, μ_i .

5.6.3. Exemple : la pression de Laplace.

Les phénomènes capillaires sont peu présents dans notre vie de tous les jours, puisque nous vivons à l'échelle de "mètre" ; par contre, quand nous abordons l'échelle de "millimètre", ce phénomène devient prépondérant.

Considérons une goutte de liquide, de volume V et de surface S . Quelle est la pression P à l'intérieur de la goutte? Quelle est sa géométrie? Pour une goutte en équilibre avec un réservoir de pression à P_0 , un changement infinitésimal de géométrie entraîne un changement d'énergie libre $dF = -PdV - \gamma dS + P_0 dV$ où γ est appelé la tension de surface¹¹. Prenons le cas d'un système à V constant. Alors, (problème isopérimétrique), la surface minimum est donnée par la sphère. Pour la sphère, $dV = 4\pi r^2 dr$, $dS = 8\pi r dr$ et donc $dF = -\{(P - P_0)4\pi r^2 + \gamma 8\pi r\} dr$. La condition de minimisation sur F nous donne donc

$$P = P_0 + 2\gamma/r$$

Pour les grands volumes ($r \rightarrow \infty$), la pression dans la goutte vaut la pression extérieure. Mais pour une petite goutte, la différence peut être très sensible. Dans le cas de l'eau, la tension de surface est de l'ordre de 70mN/m. Pour $r \sim 2\gamma/P_0 \approx 10^{-6}m$, c'est à dire de l'ordre du micron, la pression dans la goutte est le double de celle à l'extérieur. Les phénomènes capillaires commencent à jouer à partir du millimètre.

11. La tension de surface est la variable conjuguée à la surface, comme la pression est conjuguée au volume.

5. Liens avec la thermodynamique.

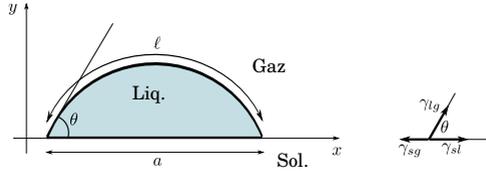


FIGURE 5.2. – (gauche) Une goutte de liquide sur un substrat solide. (Droite) : l'angle de contact vue comme équilibre des forces.

5.6.4. Exemple 2 : angle de contact.

Posons une goutte de liquide sur une surface (figure 5.2). Nous faisons le calcul à deux dimensions, la généralisation à 3d étant trivial. L'énergie libre de la goutte par rapport à l'état de référence (la surface sans la goutte) est

$$F = \gamma_{lg} \ell + (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) a$$

où ℓ est la longueur de l'interface liquide-gaz et a celle de l'interface solide-liquide. Les coefficients $\gamma_{\alpha\beta}$ représente la tension de ligne entre les trois différents milieux. En repérant la hauteur de la goutte par la fonction $y(x)$, et en mettant l'expression ci-dessus sous forme intégrale, nous trouvons

$$F[a, y] = \int_{-a/2}^{a/2} \left\{ \gamma_{lg} \sqrt{1 + y'^2} + (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) \right\} dx \quad (5.10)$$

et nous devons également satisfaire la contrainte de la conservation de la masse

$$\int_{-a/2}^{a/2} y dx = S \quad (5.11)$$

La goutte prend donc la forme qui minimise l'énergie libre 5.10 en satisfaisant la contrainte (5.11).

La minimisation par rapport à une fonction appartient au domaine du calcul variationnel, et s'opère via la résolution des équations d'Euler-Lagrange avec contraintes. Pour cela, il faut minimiser

$$F'[a, y] = F[a, y] - \lambda \int_{-a/2}^{a/2} y dx \quad (5.12)$$

5. Liens avec la thermodynamique.

où λ s'appelle un multiplicateur de Lagrange. L'intégrand est en général appelé le Lagrangien $\mathcal{L}(\dot{y}, y)$. La courbe $y(x)$ qui minimise F' doit obeïr à deux relations :

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{y}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y} = 0 \quad (5.13)$$

$$\dot{y} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{y}} - \mathcal{L} \Big|_{x=\pm a/2} = 0 \quad (5.14)$$

La première relation est une equation différentielle qui donne la forme de la goutte, on y viendra plus tard. La deuxième relation est une conséquence de "conditions au bord libre"¹². La relation (5.14) nous impose donc avoir, à $x = -a/2$ par exemple, $y = 0$ et

$$\frac{\gamma_{lg}}{\sqrt{1 + \dot{y}^2}} - (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) = 0$$

Si nous repérons l'angle de la tangente avec l'axe x par θ , alors $\dot{y} = \tan \theta$ et la relation ci-dessus nous donne

$$\cos \theta = - \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{sg}}{\gamma_{lg}} \quad (5.15)$$

La relation (5.14) qui nous donne l'angle d'équilibre peut-être vue comme un équilibre entre trois forces (figure 5.2 droite) dont les amplitudes sont les tensions de ligne. Pour comprendre cette affirmation, le lecteur a besoin de connaître les concepts de mécanique analytique et voir par exemple que la relation (5.14) est l'équivalent du principe des travaux virtuels en mécanique. Pour comprendre cela, il nous faut utiliser un peu de géometrie différentielle. Répérons l'interface liquide-gaz non pas par ses coordonnées (x, y) , mais par ses coordonnées curvilignes (s, θ) , où $\theta(s)$ est l'angle entre la tangente à la courbe et l'axe x au point s .

5.7. Fluctuations.

Depuis le début de ce cours, nous insistons sur l'importance des fluctuations. Comme nous disposons des probabilités des états, nous pouvons les calculer expli-

12. Ici, nous avons le point extremum qui ne bouge que dans la direction x . Si le point pouvait également bouger dans la direction y , nous aurions une troisième relation. Le lecteur peut se référer à un livre de calcul variationnel pour approfondir ce point.

5. Liens avec la thermodynamique.

citement. Comme nous l'avons dit, si nous disposons d'une énumération des états i , nous pouvons calculer, nous pouvons calculer la distribution et les moments statistiques de n'importe quelle quantité dépendant de i :

$$\begin{aligned}\langle f \rangle &= \sum_i f(i)P(i) \\ \langle f^2 \rangle &= \sum_i f(i)^2 P(i)\end{aligned}$$

Les fluctuations de f sont données par sa variance $Var(f) = \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2$. Encore plus important sont les fluctuations *relatives*, par rapport à la moyenne¹³, qui est donc donné par $\sigma / \langle f \rangle$.

La quantité qui est la plus intéressante à étudier est incontestablement l'énergie. Nous avons vu que l'énergie moyenne est donnée par

$$U = \langle E \rangle = (1/Z) \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

Nous avons vu que cette quantité s'obtient très facilement en dérivant la fonction de partition : $U = -(d/d\beta) \log Z = -(1/Z)(dZ/d\beta)$. Dérivons encore une fois cette expression :

$$\begin{aligned}\frac{dU}{d\beta} &= -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{dZ}{d\beta} \right) \sum_i E_i e^{-\beta E_i} - \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \\ &= -\frac{1}{Z} \left(\frac{dZ}{d\beta} \right) \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} - \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}\end{aligned}$$

Nous voyons que le premier terme à droite vaut juste $\langle E \rangle \langle E \rangle$ et le deuxième $-\langle E^2 \rangle$ et donc

$$Var(E) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{dU}{d\beta}$$

ou encore, si nous préférons les températures à leurs inverses,

$$Var(E) = T^2 \frac{dU}{dT}$$

13. Une fluctuation de $1\mu m$ n'est pas important pour un objet de $1m$, mais elle est significative pour un objet de $1\mu m$.

5. Liens avec la thermodynamique.

En nous rappelant de la définition de la chaleur spécifique C_V (eq. 5.8), nous aboutissons à la relation

$$\text{Var}(E) = T^2 C_V$$

c'est à dire que la chaleur spécifique d'un système est essentiellement la mesure des fluctuations qui y ont lieu. Cette constatation, sous sa forme générale, s'appelle le théorème de fluctuation-dissipation.

Exemple. Reprenons le cas du système à 1 niveau fondamental ϵ_0 et N niveaux excités ϵ_1 . Nous avons vu que l'énergie moyenne était donnée par

$$U = \epsilon_0 + \frac{N\epsilon_1 \exp(-\beta\epsilon_1)}{1 + N \exp(-\beta\epsilon_1)}$$

ce qui nous donne, après une dérivation,

$$\text{Var}(E) = \frac{N\epsilon_1^2 \exp(-\beta\epsilon_1)}{(1 + N \exp(-\beta\epsilon_1))^2}$$

5.7.1. Bruit de Johnson-Nyquist.

L'avancée de l'électronique en 1927 a permis la construction des circuits amplificateurs très performant. Johnson, travaillant pour les Laboratoires Bell, s'est rendu compte qu'à forte amplification, il entendait toujours un grésillement continu, comme si la tension au bord de son circuit ouvert n'était pas nul, mais fluctuante. Il a réalisé qu'il écoutait l'agitation thermique des électrons dans le circuit. De nos jours, le bruit de Johnson est le facteur le plus limitant dans la précision de nos instruments de mesure électronique et c'est pourquoi les instruments performants doivent être refroidi, parfois à jusqu'à la température de l'Azote liquide. C'est ce phénomène que nous allons étudier.

Prenons un circuit ouvert de résistance R , maintenu à température T dont nous sommes capable de mesurer la tension sur un intervalle de temps τ . L'énergie stockée dans ce circuit est alors

$$E = \frac{\tau}{R} V^2$$

5. Liens avec la thermodynamique.

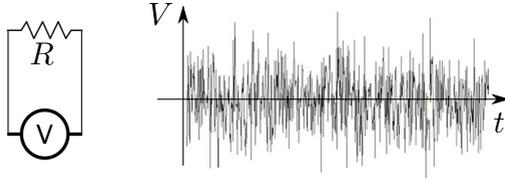


FIGURE 5.3. – Schéma de la mesure par Johnson de la tension au bord d'une résistance (Phys. Rev. **32** :97 (1928)). La mesure est évidemment plus compliquée et nécessite la présence du circuit amplificateur. Johnson utilise un résonnateur RC dont la fréquence de résonance ω donne en faite le temps de mesure τ .

et d'après le postulat fondamental, la densité de probabilité d'observer la tension V est

$$p(V) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\tau V^2}{RT}}$$

Les moments statistiques sont

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} V e^{-\frac{\tau V^2}{RT}} dV \\ \langle V^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} V^2 e^{-\frac{\tau V^2}{RT}} dV \end{aligned} \quad (5.16)$$

où comme il se doit,

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\tau V^2}{RT}} dV = \sqrt{\frac{RT}{\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{RT}{\tau}}$$

Notons tout de suite que $\langle V \rangle = 0$, puisque la fonction $V \exp(-kV^2)$ est impaire. En suivant la méthodologie que nous avons développé plus haut, Il n'est pas difficile de voir que

$$\langle V^2 \rangle = -\frac{R}{\tau} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (5.17)$$

Et par conséquent,

$$\langle V^2 \rangle = \frac{RT}{2\tau}$$

5. Liens avec la thermodynamique.

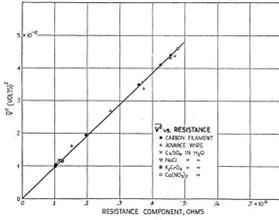


Fig. 4. Voltage-squared vs. resistance component for various kinds of conductors.

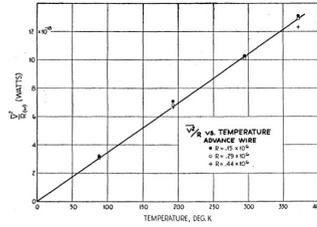


Fig. 6. Apparent power vs. temperature, for Advance wire resistances.

FIGURE 5.4. – Les résultats de Johnson sur les fluctuations en fonction de la résistance et de la température.

qui est la relation fondamentale obtenue par Johnson et Nyquist : (i) Les fluctuations baissent pour les longues temps de mesures, c'est pourquoi la lecture des pixels des caméra sensible se font à basse fréquence ; (ii) les fluctuations augmentent linéairement avec la résistance et bien sûr, avec la température.

5.8. Exercices.

Angle de Contact. Qu'elle est la forme d'une goutte posée sur une surface ? Plus prosaïquement, γ_{LS} , γ_{LS} et γ_{SG} la tension de surface entre les trois substrats solide, liquide et gaz. Qu'elle est l'angle de contact entre le solide et le liquide ?

Hauteur de liquide dans un capillaire. Nous plongeons un capillaire de rayon r dans un liquide. Le liquide monte (ou descend) dans le capillaire à une hauteur h . Démontrer que

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

où γ est la tension de surface liquide-gaz et θ l'angle de contact avec le substrat.

A Ajouter.

1. des exos sur les transformées de Legendre.

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

Depuis le début de la thermodynamique et de la physique statistique, le gaz parfait a joué le rôle du système modèle : c'est un système assez simple pour que l'on puisse tout calculer et donc de mesurer la cohérence des concepts avancés¹ ; c'est un système que l'on peut observer en laboratoire, puisque la plupart des gaz à température et pression ambiante se comportent pratiquement comme parfait ; c'est un bon modèle pour avancer ensuite vers des fluides plus complexes.

Par gaz parfait, nous entendons un ensemble de particules ponctuelles enfermées dans un réservoir qui n'interagissent pas les uns avec les autres. Nous pouvons les imaginer comme des boules se mouvant dans le réservoir et se réfléchissant sur les parois de celui-ci. A vrai dire, il faut un peu plus pour être un gaz parfait : il faut des chocs entre particules. Cela peut paraître un peu contradictoire avec l'hypothèse des particules sans interaction les uns avec les autres, puisque les chocs sont justement des interactions extrêmement fortes ; la contradiction n'est cependant pas trop flagrante tant que la durée des chocs (temps pendant lequel deux particules interagissent) reste très petite devant le temps moyen entre deux chocs. Les chocs sont cependant indispensable pour atteindre l'équilibre et y rester, en permettant l'échange d'énergie entre particules.

1. L'établissement de la loi des gaz parfaits s'est fait essentiellement dans les années 1800-1830 ; les scientifiques qui y ont attaché leur nom sont Boyle (vers 1680), Avogadro, Gay-Lussac et Clapeyron. La théorie cinétique des gaz a été formulé par Maxwell vers 1850. Boltzmann a ensuite utilisé l'exemple des gaz parfait pour établir son théorème H et l'hypothèse du chaos moléculaire.

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

6.1. L'énergie libre & co.

Considérons donc un ensemble de N particules libres et indépendantes dans un réservoir de volume V à température T : nous utilisons (T, N, V) comme paramètre du système donc. L'état de chaque particule i est décrit par son impulsion² \mathbf{p}_i et sa position \mathbf{r}_i et son énergie est donnée par³

$$E_i = (1/2m)p_i^2$$

Notez qu'en absence d'interaction entre les particules ou avec un champs extérieur, nous pouvons choisir l'énergie potentielle égale à zéro.

D'après ce que nous avons dit, il nous suffit de calculer la fonction de partition Z_1 pour une particule ; comme les particules sont indépendante, la fonction de partition totale sera

$$Z_N = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

La fonction de partition pour une particule est donnée par la sommation de l'ensemble des micro-états⁴ :

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{\hbar^3} \int_{\mathbf{p}, \mathbf{x}} e^{-\beta E(\mathbf{p}, \mathbf{x})} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \\ &= \frac{1}{\hbar^3} \int_{\mathbf{p}, \mathbf{x}} e^{-\beta p^2/2m} d\mathbf{x} d\mathbf{p} \end{aligned}$$

Notons d'abord que nous avons inclus un facteur $1/\hbar^3$ devant l'intégrale. En principe, la fonction de partition est un nombre sans dimensions et nous devons donc diviser l'intégrale par une grandeur de dimension [action]³ ; la constante \hbar^3 joue le rôle de cette constante. Pour nos calculs, sa valeur exacte n'a aucune importance,

2. Il est plus naturel (du point de vue de la mécanique) d'utiliser les impulsions plutôt que les vitesses bien que cela n'ait aucune incidence pratique.

3. Nous utilisons évidemment la notation $p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$

4. Nous utilisons la notation

$$\int f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \iiint f(x, y, z) dx dy dz$$

Cela nous évite l'écriture inutile d'intégrale multiple. De la même façon, $\int(\dots) d\mathbf{x} d\mathbf{p}$ représente une intégrale sextuple $\iiint \iiint (\dots) dx dy dz dp_x dp_y dp_z$.

6. Exemple fondamentale 1 : le gaz parfait.

c'est juste un facteur multiplicative qui s'élimine naturellement. D'un point de vue plus fondamental, comme nous l'avons mentionné, \hbar^3 joue le rôle du volume élémentaire de l'espace des phases et il est naturelle qu'on le choisisse comme volume élémentaire.

Notons ensuite que l'intégrand ne contient pas explicitement la position \mathbf{x} et en intégrant d'abord sur celui-ci, nous trouvons

$$Z_1 = \frac{V}{\hbar^3} \int_{\mathbf{p}} e^{-\beta p^2/2m} d\mathbf{p}$$

Ensuite, notons que l'intégrand est séparable : $\exp(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \exp(p_x^2) \exp(p_y^2) \exp(p_z^2)$ et que le domaine d'intégration est rectangulaire, chaque impulsion pouvant varier de $-\infty$ à ∞ . L'intégrale triple se ramène donc au produit de trois intégrales simples identiques :

$$Z_1 = \frac{V}{\hbar^3} \left(\int_{p_x=-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2/2m} dp_x \right)^3$$

et comme nous savons que $\int_{\mathbb{R}} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\pi/a}$, nous avons

$$Z_1 = \frac{1}{\hbar^3} \cdot V (2\pi mT)^{3/2}$$

Posons

$$\Lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mT}}$$

Nous voyons que cette quantité a les dimension d'une longueur ; elle est appelé la longueur thermique de Debroglie. Nous pouvons alors réécrire Z_1 sous une forme plus parlante :

$$Z_1 = \frac{V}{\Lambda^3}$$

c'est à dire le rapport de deux volumes, ou encore comme le nombre de "cases" disponible pour la particule dans le volume V . Pour les atomes d'hydrogène à température ambiante, nous avons $\Lambda = 0.15 \times 10^{-10} \text{m}$ ou environ 0.15 Angstrom^5 , et nous voyons que pour n'importe quelle volume macroscopique, Z_1 représente un nombre très grand.

5. Cette unité ne fait plus partie des unités légitimes

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

En utilisant $Z_N = (1/N!)Z_1^N$ et en approximant $N!$ par la formule de sterling $N! = \sqrt{2\pi N}(N/e)^N$, nous obtenons

$$Z_N = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{e}{N} \frac{V}{\Lambda^3} \right)^N$$

et en prenant le logarithme, nous obtenons enfin l'énergie libre :

$$-F/T = \log \left(\sqrt{2\pi N} \right) + N \log \left(\frac{e}{N} \frac{V}{\Lambda^3} \right)$$

Évaluons les deux terme composant la somme en considérant une mole d'hydrogène dans un cm^3 . Le facteur à l'intérieur du second logarithme est de l'ordre de 10^4 , donc le second terme a un poids de l'ordre de $4 \times 6 \cdot 10^{23}$. La contribution du premier terme à la somme est de l'ordre de $11!$ Nous voyons que le premier terme est totalement négligeable devant le second, et nous pouvons écrire l'énergie libre comme

$$F = -NT \log \left(\frac{e}{N} \frac{V}{\Lambda^3} \right) \quad (6.1)$$

Avant de continuer, il faut que l'on précise le domaine de validité de cette expression. Nous avons traité les atomes comme des particules classique, sans faire appelle à la mécanique quantique. Comme nous le verrons plus tard, cette approximation est très bonne tant que le nombre de "cases" disponible V/Λ^3 est très grand devant le nombre de particules N et que l'on peut traiter le gaz comme à très faible densité. Une autre façon de dire est que la distance entre particules $a = (V/N)^{1/3}$ doit être très grand devant la longueur de Debroglie Λ . Donnons nous quelques ordres de grandeur. Évaluons l'énergie libre d'une mole de gaz parfait d'atome d'hydrogène à température ambiante 300K ($=300k_B$ Joules) dans un volumes de 1 litre. Pour une mole d'hydrogène dans un litre, nous trouvons $a \approx 10^{-9}\text{m}$ ou encore 10 Angström. Nous voyons que $(a/\Lambda)^3 \approx 3 \times 10^5$ et nous pouvons traiter le gaz classiquement. En continuant le calcul, nous estimons $F \approx -3 \times 10^4$ Joules. Classiquement, la valeur absolue de l'énergie libre n'a pas d'importance, ce ne sont que ses variations qui sont mesurable, mais une trentaine de KJ/mole^6 nous fixe l'ordre de grandeur.

6. ou encore, environ 7KCal/mol .

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

(Question : A quelle température le calcul classique devient invalide? environ 0.1 °K)

Nous pouvons à partir de l'expression (6.1) calculer toutes les quantités utiles, par exemple la pression :

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial F}{\partial V} \\ &= NT/V \end{aligned}$$

qui est la fameuse loi des gaz parfaits⁷.

L'entropie du système se calcul aussi facilement :

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= N \log \left(\frac{e}{N} \frac{V}{\Lambda^3} \right) + \frac{3}{2}N \end{aligned}$$

ainsi que son énergie interne

$$U = F + TS = \frac{3}{2}NT$$

et la chaleur spécifique

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{3}{2}N$$

ou 3/2 par molécule. La chaleur spécifique (qui n'a pas d'unité ici et est un nombre sans dimension) est plus souvent mesuré en unité de Joules/°K, et le nombre de molécules en Mole : $N = nN_A$ et $1^\circ K = (1/k_B)\text{Joules}$. Dans ces unités, la chaleurs spécifique s'écrit donc comme

$$C_V = \frac{3}{2}(k_B N_A)n = \frac{3}{2}Rn$$

où $R = 8.3 \text{ Joules/Kelvin}$.⁸

7. Insistons à nouveau que nous mesurons la température en Joule. Si nous la mesurons en kelvin, nous aurions dû écrire $PV = NkT = nRT$ où k est la constante de Boltzmann et n le nombre de Mole.

8. Nous aurions de même pu également énoncer la loi des gaz parfait sous sa forme plus usuelle de $PV = nRT$

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

Notez que l'énergie moyenne par particule est $3(T/2)$, le facteur 3 apparaissant parce que la particule possède trois degrés de liberté, chaque degrés contribuant un facteur $(T/2)$ à l'énergie moyenne. En généralisant ce calcul, nous pouvons affirmer que chaque degrés de liberté apparaissant de façon quadratique (comme chacune des p_x, p_y et p_z) à l'énergie de la particules contribuera un facteur $T/2$ à l'énergie interne. Par ailleurs, ce calcul nous montre que la chaleur spécifique d'un gaz parfait est une constante très précise et ceci est bien vérifié pour certains des gaz monoatomique, mais demande quelques ajouts, puisque les atomes et les molécules possèdent en général d'autres degrés de liberté que nous étudierons plus bas.

Le potentiel chimique du gaz parfait est

$$\begin{aligned}\mu &= -\frac{\partial F}{\partial N} \\ &= T \log \left(\frac{e}{N} \frac{V}{\Lambda^3} \right) - T = T \log \left(\frac{V}{N\Lambda^3} \right)\end{aligned}$$

Tous ces calcul ont été fait avec les variables (T, N, V) . Nous pouvons également utiliser la transformée de Legendre de F par rapport à V et passer aux variables (T, N, P) ⁹. Nous savons que $G(T, N, P)$ et $F(T, N, V)$ sont liés par la relation

$$G = F + PV \tag{6.2}$$

où

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V} \tag{6.3}$$

La relation (6.3) est une relation qui donne P en fonction de V . Nous pouvons l'inverser pour calculer V en fonction de P : $V = NT/P$. Nous prenons donc maintenant P comme variable indépendant (au lieu de V). F est donné par la relation 6.1 ; en remplaçant V dans la relation (6.2) par sa valeur NT/P , nous trouvons

$$\begin{aligned}G &= -NT \log \left(\frac{eNT}{N\Lambda^3 P} \right) + NT \\ &= NT \log \left(\frac{\Lambda^3 P}{T} \right)\end{aligned} \tag{6.4}$$

9. Voir le chapitre sur les transformés de Legendre dans mon cours de mathématiques.

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

Notez que la seule variable extensive dans $G(T, N, P)$ est N . Nous devons donc avoir $G(T, \lambda N, P) = \lambda G(T, N, P)$. Cela impose obligatoirement la forme générale de G : $G(T, N, P) = Nf(T, P)$ ce qui est vérifié dans nos calculs.

6.2. La démarche inverse.

Nous avons ici un cas simple où nous pouvons tout calculer ab initio. En général, pour des systèmes un tant soit peu plus compliqués que le gaz parfait, nous ne sommes pas capable de faire ce genre de calcul. Cela dit, les expériences nous donnent les informations nécessaires pour calculer les fonctions thermodynamiques. Supposons que nous connaissons l'équation d'état de notre gaz

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

Comme nous savons que $P = \partial_v F$, nous devons nécessairement avoir

$$F(T, V, N) = -NT \log(V/V_0) + f(N, T)$$

Nous avons inclus ici une constante arbitraire V_0 pour que l'argument du $\log()$ soit un nombre. Nous pouvons vérifier qu'en dérivant l'expression ci-dessus par rapport à V , nous retrouvons bien l'équation d'état du départ. La fonction $f(N, T)$ ne peut pas être déterminé par l'équation d'état, nous avons besoin d'autres informations. Notons cependant que F étant une fonction homogène de ses variables extensives, nous devons avoir

$$F(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N)$$

Ceci nous impose pour $f()$ la forme $f(N, T) = NT \log(N) + Ng(T)$ où $g()$ est une fonction arbitraire. L'expression de l'énergie libre doit donc être de la forme

$$F(T, V, N) = -NT \log\left(\frac{V}{NV_0}\right) + Ng(T)$$

Supposons maintenant que nous connaissons également l'expression de la chaleur spécifique, et nous avons observé que c'est une constante indépendante de la volume :

$$C_V = aN$$

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

où a est une constante mesurée (par exemple $3/2$). Comme nous savons que par définition, $C_V = -T\partial_T^2 F$, nous avons

$$-TNg''(T) = aN$$

ou encore, en intégrant deux fois,

$$g(T) = -aT \log(T/e)$$

et donc finalement,

$$F(T, V, N) = -NT \log\left(\frac{VT^a}{NV_0}\right)$$

où nous avons inclus e dans la constante V_0 . Ceci est bien l'expression que nous avons calculée à la section précédente.

6.3. Exercices.

1. Densité. Quelle est la densité de probabilité d'observer une particule de vitesse v_x quelques soient les autres degrés de liberté ? Et la densité de probabilité d'observer une vitesse absolue v ? Quelle est la densité de probabilité $p(\mathbf{x})$ d'observer la particule à une position \mathbf{x} ?

2. Gaz parfait dans un champs de gravitation. Soit un gaz parfait de N molécules se trouvant dans un volume $S \times L$, L étant la dimension horizontal. Calculer l'énergie libre, l'énergie moyenne, l'entropie et la position moyenne des particules en présence d'un champ de gravitation. Calculer la densité du gaz en fonction de la hauteur.

3. Gaz parfait dan un champs de rotation. Même question pour un gaz parfait se trouvant dans un cylindre de rayon R en rotation à la vitesse Ω autour de son axe. Help : en se mettant dans le repère tournant, l'énergie s'écrit comme d'habitude avec en plus un potentiel effectif $V = -(1/2)m\Omega^2 r^2$

6. Exemple fondamentale 1 : le gaz parfait.

4. Degrés de liberté interne Supposons que nos particules composant le gaz parfait possèdent un degrés de liberté interne qu'on appellera i , i pouvant prendre des valeurs discrètes allant de 1 à I . Toutes les états internes possèdent la même énergie qu'on prendra comme nulle. Quelle est la fonction de partition et autres grandeurs thermodynamiques de ce gaz, spécifiquement la chaleur spécifique ?

5. Gaz diatomique. On peut imaginer une molécule diatomique comme ayant en plus trois degrés de liberté de rotation qu'on appellera θ_i , $i = 1, 2, 3$; l'énergie cinétique associée à ces degrés de liberté s'écrit :

$$E_c = (1/2) \sum_{i=1}^3 I_i \dot{\theta}_i^2$$

où les I_i sont les moments d'inertie selon les trois axes principaux de symétries et les $\dot{\theta}_i$ les vitesses de rotations instantanées autour de ces axes. Calculer l'énergie libre, l'énergie moyenne par particule et la chaleur spécifique C_v d'un tel gaz.

[Ajout : essayer de retrouver les travaux de Perrin fils sur le mouvement brownien de rotation des particules microniques comme illustration.]

6. Moment Dipolaire. Supposons que nos molécules possèdent un moment dipolaire \mathbf{D} et se trouvent dans un champs électrique uniforme \mathbf{E} . Calculer la valeur moyenne de \mathbf{D} en fonction de \mathbf{E} et de la température, sachant que l'énergie potentiel d'une molécule est $V = \kappa \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$. Calculer l'énergie libre et la chaleur spécifique en présence du champs.

7. Enthalpie libre. Calculer l'enthalpie libre $G = F + PV$ et la chaleur spécifique C_p d'un gaz parfait.

1. 2nd coefficient de viriel comme la moyenne de l'énergie d'interaction de pair.
2. Evaluer le temps moyen entre deux chocs, dans le cadre d'un modèle cinétique classique. Introduire une durée de choc via un modèle d'interaction de lennard-jones, et étudier l'approximation des gaz parfait à diverses conditions de pression et de température.

6. Exemple fondamentale 1 : le gaz parfait.

8. Gaz de Van der Waals. Soit l'équation d'état

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$$

où a et b sont deux constantes. Trouver la forme générale de l'énergie libre.

6.4. Ajout de degrés de liberté.

Dans le calcul de la section précédente, nous avons utilisé l'impulsion \mathbf{p} et la position \mathbf{r} comme degrés de liberté de la molécule et nous avons écrit

$$Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{pos}}$$

où Z_{trans} est une sommation sur le degrés de liberté impulsion et Z_{pos} et une sommation sur le degrés de liberté de position. Nous avons pu écrire cela puisque ces degrés de liberté contribuent de façon indépendante et additive à l'énergie d'un micro-état

$$E = E_{\text{trans}} + E_{\text{pos}}$$

Nous avons plus l'habitude de parler d'énergie cinétique pour E_{trans} et potentielle pour E_{pos} . Toute les quantité thermodynamique que l'on calcule ensuite possède la même additivité : $F = F_{\text{trans}} + F_{\text{pos}}$, $U = U_{\text{trans}} + U_{\text{pos}}$, ... Chaque degrés de liberté indépendante des autres contribue de façon additive.

Une molécule est cependant plus complexe et possède plus de degrés de liberté : il y a les rotations de la molécule, les vibrations interne des atomes de la molécule, les excitations électronique, ... Cependant, si l'on peut écrire

$$E = E_{\text{trans}} + E_{\text{pos}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} + \dots$$

où chacun de ces degrés de liberté contribue de façon indépendante à l'énergie,¹⁰ alors nous pouvons calculer une fonction de partition pour chacune de ces degrés de liberté ; la fonction de partition totale sera le produit de ces fonctions de partition par degrés de liberté.

10. c'est à dire que E_{rot} ne contient que les degrés de liberté de rotation, E_{vib} que les degrés de liberté de vibration et ainsi de suite

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

La chaleur spécifique que nous avons calculé précédemment, $C_v = 3/2$, ne devrait pouvoir s'appliquer qu'aux atomes les plus simples. Pour une molécule diatomique, on devrait s'attendre à $C_v = 7/2$, puisque nous avons trois degrés de liberté de rotation et un degrés de vibration en plus et chacun contribue quadratiquement à l'énergie. Même pour un atome, on pourrait penser qu'elle doit être capable de tourner sur elle même et doit donc avoir une chaleur spécifique de $C_v = 6/2 = 3$.

Les mesures qui s'accumulaient à la fin du XIXème siècle étaient en contradiction avec ces prédictions. Très peu de gaz possédaient une chaleur spécifique de $3/2$, la plupart possédant une chaleur spécifique de $5/2$! Soit on ne comprenait rien à la mécanique et aux molécules, soit la physique statistique était fausse. La réponse est bien sûr que l'on ne comprenait rien à la mécanique, et que pour traiter les degrés de libertés internes, il fallait inventer une nouvelle mécanique qu'on appelle quantique.

Commençons par le degrés de liberté de rotation.

6.5. Mélange de gaz parfait et le paradoxe de Gibbs.

Nous avons introduit l'indiscernabilité des particules d'un gaz parfait en le postulant. En fait, cela s'est imposé à Gibbs très rapidement pour résoudre un problème de cohérence interne de la physique statistique et de la thermodynamique.

Considérons deux réservoir de volumes V chacun contenant N particules de même espèce. Nous avons utilisé pour un gaz parfait l'expression $Z = (1/N!)Z_1^N$ où Z_1 est la fonction de partition d'une particule

$$Z_1 = V/\Lambda^3$$

où Λ est la longueur thermique de Debroglie $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mT}$. Supposons que l'on ne tient pas compte du terme de correction en $1/N!$ et que nous écrivions directement $Z = Z_1^N$ et donc

$$F = -NT \log(V/\Lambda^3)$$

Revenons maintenant à nos deux compartiments de gaz parfait de même espèce. L'énergie libre de ce système et la somme des deux énergies libres :

$$\begin{aligned} F_a &= F_1 + F_2 = 2F_1 \\ &= -2NT \log(V/\Lambda^3) \end{aligned}$$

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

Abaissons maintenant la barrière et permettons aux gaz de se mélanger. Maintenant, nous avons un système de $2N$ particules se trouvant dans un volume $2V$ et l'énergie libre de ce système s'écrit

$$\begin{aligned} F_b &= -2NT \log(2V/\Lambda^3) \\ &= F_a - 2NT \log 2 \end{aligned}$$

nous venons d'abaisser l'énergie libre de la quantité $2NT \log 2$ qui correspond à l'augmentation de l'entropie du au mélange. Maintenant, abaissons à nouveau la barrière. Remarquons que nous faisons cela en n'effectuant aucun travail ni en fournissant aucune chaleur. Nous nous retrouvons à nouveau avec deux réservoirs de volume V chacun contenant N particules¹¹ et nous nous retrouvons à l'état original

$$F_c = F_a = F_b + 2NT \log 2$$

Nous venons d'augmenter l'énergie libre du système en ne fournissant aucun travail ni chaleur! On pourrait en concevoir des machines perpétuelles de cette façon.

C'est pour résoudre ce paradoxe que Gibbs a été amené à introduire l'indiscernabilité et le facteur $N!$. Comme nous l'avons dit, cela revient aux deux questions suivantes.

1. de combien de façon peut on ordonner N boules rouge numéroté de 1 à N ?
Réponse : $N!$
2. De combien de façon peut on ordonner N boules rouge indiscernable? Réponse : 1

Réintroduisons donc le facteur $1/N!$ dans l'expression de Z , l'énergie libre de N particules dans un volume V devient donc

$$F = -NT \log(eV/N\Lambda^3)$$

Dans la première situation, nous avons

$$\begin{aligned} F_a &= F_1 + F_2 \\ &= -2NT \log(eV/N\Lambda^3) \end{aligned}$$

11. Bien sûr, le partage s'étant fait au hasard, il n'y aura pas exactement N particules dans chaque compartiment ; l'amplitude de l'écart est $\delta = \sqrt{N}$ et pour N grand, ces fluctuations relative δ/N sont négligeable.

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

En abaissant la barrière et en permettant aux gaz de se mélanger, nous avons maintenant $2N$ particules se trouvant dans un volume $2V$ et donc

$$\begin{aligned} F_b &= -(2N)T \log \left(\frac{e}{\Lambda^3} \frac{2V}{2N} \right) \\ &= F_a \end{aligned}$$

Et bien sûr, en rabaisant la barrière, on retrouve la situation originale et $F_c = F_b$.

Considérons maintenant le cas de deux gaz *d'espèce* différent, appelons les A et B , chacun occupant originalement un réservoir. Nous continuons à considérer N molécules de chacun ($N_A = N_B = N$). Dans la première situation, nous avons

$$\begin{aligned} F_a &= F_1 + F_2 \\ &= -2NT \log(eV/N\Lambda^3) \end{aligned}$$

En abaissant la barrière, chacune de deux espèces a à sa disposition un volume $2V$; il suffit d'ajouter l'énergie libre de chacune pour trouver l'énergie libre du système :

$$\begin{aligned} F_b &= -NT \log(e2V/N\Lambda^3) - NT \log(e2V/N\Lambda^3) \\ &= -2NT \log(e2V/N\Lambda^3) \\ &= F_a - 2NT \log 2 \end{aligned}$$

Restaurons maintenant à nouveau le cloison et séparons les deux volumes. Dans chaque réservoir, nous avons $N/2$ molécules de chaque espèce et nous avons donc cette fois

$$\begin{aligned} F_c &= 4 \left(-\frac{N}{2} T \log \left(\frac{e}{\Lambda^3} \frac{V}{(N/2)} \right) \right) \\ &= -2NT \log(e2V/N\Lambda^3) \\ &= F_b \end{aligned}$$

En restaurant la cloison, nous ne trouvons plus la situation originale, des particules discernable ont été mélangé, ce mélange a abaissé définitivement l'énergie libre de $2NT \log 2$. Pour revenir à la situation originale, nous devons effectuer un travail équivalent pour séparer les deux gaz, ce que ne peut pas faire la simple restauration de la barrière.

6.6. Théorie cinétique des gaz.

6.6.1. Le calcul de Maxwell.

Nous avons obtenu la distribution des vitesses et positions dans un gaz parfait ; nous pouvons mettre cela à profit pour calculer par exemple la pression que les molécules exercent sur une paroi¹².

Nous supposons que notre volume est cubique, de côté L . Considérons une des parois, par exemple celle de droite à $x = L$. Donnons nous une vitesse v_x et demandons nous combien de particules ayant leur vitesse en $[v_x, v_x + dv_x]$, pendant un temps court dt , ont un choc avec cette paroi. Pour les chocs avec cette paroi, seule la composante de vitesse selon x est importante ; pour ne pas alourdir la notation, nous laissons tomber l'indice x . Le nombre moyen de particules ayant une telle vitesse est, d'après ce que nous savons

$$n_1 = N \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv^2/2T} dv$$

Parmi cela, seul celles qui se trouvent proche de la paroi dans une couche d'épaisseur

$$dx = v dt$$

auront un choc avec la paroi. La densité linéaire étant uniforme et égale à $1/L$, le nombre de particules ayant la vitesse v qui auront un choc avec la paroi sera

$$n_2 = n_1 \frac{dx}{L} = \frac{N}{L} \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv^2/2T} v dv dt$$

La force est par définition la variation de la quantité de mouvement par unité de temps $\Delta p/\Delta t$. La force exercée par les molécules ayant la vitesse v et frappant la paroi est :

$$df = n_2 \frac{2mv}{dt} = 2m \frac{N}{L} \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv^2/2T} v^2 dv$$

12. Le calcul est dû à Maxwell dans son article de 1873, confisqué par les copyright de la revue Nature.

6. Exemple fondamental 1 : le gaz parfait.

Nous venons de calculer la force exercée par les seules molécules ayant la composante x de leurs vitesses en $[v, v + dv]$. Pour trouver la force totale, il faut sommer la force exercée par les molécules ayant toutes les vitesses positives¹³ possible :

$$F = \int_I df = \int_0^\infty 2m \frac{N}{L} \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv^2/2T} v^2 dv$$

Comme nous savons que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \exp(-au^2) du = \sqrt{\pi/2a}^{-3/2}$$

nous trouvons que

$$F = NT/L$$

La pression étant une force par unité de surface, nous avons

$$P = \frac{F}{S} = \frac{NT}{V}$$

notre fameuse loi des gaz parfait.

6.6.2. (★) Le calcul de Smulochowski.

Le calcul que nous venons de faire peut paraître un peu simpliste, surtout à cause de notre traitement des chocs et notre gestion un peu cavalière du temps dt . Nous pouvons faire un traitement mathématiquement beaucoup plus rigoureux, en suivant la méthodologie de Smulochowski (1906) pour le mouvement brownien. De plus, cela nous habituera à l'utilisation de l'équation maîtresse que nous verrons plus tard.

6.7. Détour : construire une simulation numérique des gaz parfaits.

- Jeux d'échange probabiliste.
- modèle cinétique.

13. Les molécules de vitesse négative n'ont aucune chance de rencontrer la paroi pendant le temps dt

7. Applications des gaz parfaits.

7.1. Réactions chimiques.

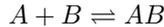
Considérons un gaz parfait, à température T dans un volume V constitué de trois type de molécules : A , B , et AB , présente en quantité respectivement N_1 , N_2 et N_3 . Rappelons que l'énergie libre d'un gaz parfait est

$$F/T = N \log(N/\eta) + NE_0/T$$

où E_0 mesure l'énergie potentielle de la particule due à ses degrés de liberté interne η est une sorte de nombre de case disponible dans le volume :

$$\eta = \Lambda^3/eV = \left(\sqrt{2\pi mT/\hbar}\right)^3 /eV$$

Supposons que dans la réaction chimique



l'énergie potentielle des molécules A et B est nulle, tandis que celle des molécules AB est ϵ . La loi de conservation de masse nous impose de plus deux contraintes :

$$N_1 + N_3 = C_1 \tag{7.1}$$

$$N_2 + N_3 = C_2 \tag{7.2}$$

L'énergie libre totale de ce système constitué de l'ajout de chacun de ces sous-systèmes est donc,

$$F/T = N_1 \log N_1/\eta_1 + N_2 \log N_2/\eta_2 + N_3 \log N_3/\eta_3 + N_3\epsilon/T$$

Nous avons apparemment trois variables N_1, N_2, N_3 ; mais comme nous disposons de deux contraintes (7.1,7.2), nous avons en réalité une seule variable indépendante.

7. Applications des gaz parfaits.

Prenons N_1 comme cette variable, et optimisons l'énergie libre par rapport à cette variable :

$$\frac{d(F/T)}{dN_1} = \frac{\partial(F/T)}{\partial N_1} + \frac{\partial(F/T)}{\partial N_2} \frac{dN_2}{dN_1} + \frac{\partial(F/T)}{\partial N_3} \frac{dN_3}{dN_1} = 0$$

Or, d'après nos deux contraintes, nous savons que $dN_2/dN_1 = 1$ et $dN_3/dN_1 = -1$ et une simple dérivation nous permet d'obtenir :

$$\log \left(\frac{N_1 N_2}{N_3} \frac{\eta_3}{\eta_1 \eta_2} \right) = \frac{\epsilon}{T} - 1$$

ou encore

$$\frac{N_1 N_2}{N_3} = \eta \cdot e^{\epsilon/T}$$

Nous voyons ici apparaître la loi d'action de masse; la quantité $K = \eta \exp(\epsilon/T)$ est appelé constante d'équilibre. Nous pouvons voir que cette constante possède une forte dépendance en température. On peut également constater que bien avant l'apparition de problème de l'équilibre d'un corps avec le rayonnement, on aurait pu mesurer la constante de Plank \hbar ¹.

7.1.1. Exercices.

Généraliser la loi d'action de masse à une réaction quelconque.

7.2. Adsorptions.

Considérons un système simple de N molécules adsorbées sur une surface. Imaginons la surface constituée de case, chaque case ne pouvant accepter au plus qu'une molécule. Si A est l'aire de la surface en question et a^2 est l'aire de la case², il existe $\eta = A/a^2$ case disponible. L'état d'une particules est donnée par la case où elle est

1. A vrai dire, non, on aurait pas pu mesurer la constante de Plank puisque ce modèle néglige les degrés de liberté interne des molécules, qui ne peuvent être traité que dans le cadre de la mécanique quantique. Par contre, les scientifiques aurait du se rendre compte qu'il doit exister un minimum dans l'espace des phase, que l'espace des phases n'est pas continu.

2. le symbole a est souvent utilisé pour désigner la maille élémentaire d'un cristal.

7. Applications des gaz parfaits.

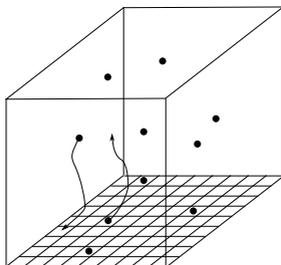


FIGURE 7.1. – Des molécules qui peuvent être soit adsorbée à la surface (avec l'énergie ϵ) soit être dans le volume sous forme gazeux.

adsorbée, et nous supposons qu'à l'état adsorbée, la particule possède l'énergie ϵ . Pour calculer l'énergie libre, nous pouvons estimer que les particules sont indépendantes, ce qui est une très bonne approximation³ si $N \ll \eta$. Dans le cadre de cette approximation, la fonction de partition d'une molécule est

$$Z_1 = \sum_{n=1}^{\eta} e^{-\epsilon/T}$$

et la fonction de partition de N_a molécules est $Z = (1/N_a!)Z_1^{N_a}$, ce qui nous donne l'énergie libre

$$F_{\text{ads}} = -N_a T \log(e\eta/N_a) + N_a \epsilon$$

Le premier terme est bien sûr l'entropie (multiplié par T), le logarithme du nombre de configuration possible; le deuxième terme est l'énergie moyen (multiplié par N) par molécule. On peut bien sûr déduire ces conclusions en utilisant $S = -\partial_T F$ et $U = F + TS$. La quantité qui nous intéresse le plus ici est le potentiel chimique

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ads}} &= -\frac{\partial F}{\partial N_a} \\ &= T \log(e\eta/N_a) - T - \epsilon \end{aligned}$$

3. La maille élémentaire des solides est de l'ordre de 10^{-10} m, ce qui nous impose, pour la validité de cette approximation, des concentrations surfaciques N/A de l'ordre de 10^{20} m^{-2} ou environ 10^{-4} mole/ m^2 .

7. Applications des gaz parfaits.

Prenons maintenant notre surface adsorbante en équilibre avec un volume (figure 7.1) ; les molécules peuvent soit être absorbée à la surface, soit rejoindre la phase gazeuse. Les N_1 molécules de la phase gazeuse ont l'énergie libre F_{gaz} et le potentiel chimique $\mu_{\text{gaz}} = -\partial_N F$:

$$\begin{aligned} F_{\text{gaz}} &= -N_g T \log \frac{e}{N_g} \frac{V}{\Lambda^3} \\ \mu_{\text{gaz}} &= T \log \frac{e}{N_g} \frac{V}{\Lambda^3} - T \end{aligned}$$

L'équilibre nous impose l'égalité des deux potentiel, c'est à dire

$$\frac{N_a}{N_g} = K e^{-\epsilon/T} \quad (7.3)$$

où

$$K = \frac{A \Lambda^3}{V a^2}$$

Nous avons vu qu'aux températures habituelle, $\Lambda \sim 0.1 \times 10^{-10}$ et que $a \sim 5 \times 10^{-10}$, Λ^2/a^2 et donc un nombre déjà assez petit ; le nombre $A\Lambda/V$ est un nombre microscopique ; le préfacteur est donc un nombre extrêmement petit et la fraction de molécule absorbée, à énergie d'adsorption nulle est très petit. Cela relate simplement la différence entre le nombre de configurations disponibles dans le volume V/Λ^3 par rapport à ceux disponible sur la surface A/a^2 . Nous voyons donc que pour avoir une adsorption significative, nous devons avoir des énergie d'adsorption (comparé à T) très négative et /ou nous trouver à basse température. Nous pouvons légèrement arranger l'équation (7.3) en fonction du nombre total de molécule $N = N_a + N_g$:

$$\frac{N_a}{N} = \frac{K e^{-\epsilon/T}}{1 + K e^{-\epsilon/T}}$$

7.2.1. exercices.

1. Nous mettons un volume de gaz un contact avec une surface adsorbante. Quelle est la chaleur dégagé? Comment peut on utiliser ce phénomène pour mesurer l'énergie d'adsorption?

7. Applications des gaz parfaits.

2. Comment nos calculs aurait été modifié si ce n'est pas le volume du gaz que nous avons fixé, mais sa pression ?
3. Calculer les ratios d'adsorption si nous avons deux espèces de gaz dans le volume.
4. Comment la loi des gaz parfait est modifiée en présence d'une surface adsorbante ?

7.2.2. Détour : la microbalance à quartz.

Comme nous avons vu, la mesure d'adsorption donne accès à l'énergie d'interaction. En biologie, la reconnaissance moléculaire est à la base de n'importe quel phénomène et la littérature est dominé par les termes "ligands" et "récepteurs", c'est à dire des molécules capables de se combiner de façon extrêmement sélective ; il est essentiel pour comprendre un phénomène d'avoir accès à l'énergie de liaison (et même mieux, à la cinétique des réactions) des couples récepteur-ligand. Une des techniques pour ces mesures consiste à utiliser l'adsorption.

On procède comme suit : on dépose sur une surface des "récepteurs" à concentration connue, on introduit la solution à concentration de "ligand" connue et l'on mesure l'adsorption. Pour mesurer l'adsorption avec précision, on couple la surface où les récepteurs ont été greffés à un oscillateur, un cristal de quartz (le même que dans les montres). Le cristal de quartz est piézoélectrique et résonne (mécaniquement) sous l'effet d'application d'un potentiel alternatif. Au fur et à mesure que les ligands sont adsorbés, la surface augmente sa masse et la fréquence de résonance du cristal change. Nos appareils permettent de mesurer avec une très grande précision les décalages en fréquence, et l'on déduit assez facilement les constantes d'équilibre et la cinétique de la réaction.

7.2.3. Détour : la micro-calorimétrie.

7.3. Solutions diluées.

Dans un liquide, les molécules interagissent fortement et l'approximation du gaz parfait n'est évidemment plus valable. Par contre, si à un liquide, que nous appellerons *solvant*, nous ajoutons, en faible concentration, des molécules que nous appellerons

7. Applications des gaz parfaits.

solutés, l'énergie libre additionnel prend la forme du gaz parfait. Voyons cela de plus près.

Prenons N molécules de solvant pur qui interagissent les unes avec les autres selon un certain potentiel U_1 . L'état du système est caractérisé par la donnée des impulsions et des coordonnées des N molécules $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ et le calcul de la fonction de partition revient à faire la somme sur tous les degrés de liberté. Nous savons déjà faire la sommation sur les impulsions (qui interviennent de façon quadratique). L'intégration sur les degrés de position prend la forme de

$$Z_{\text{pos}}^{(\text{solvant})} = \int e^{-U_1(\mathbf{R})/T} d\mathbf{R}$$

où $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$. Nous ne savons pas calculer cette contribution, mais cela n'est pas notre objectif.

Ajoutons maintenant n molécules de soluté, dont nous repérons la position par $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$. L'énergie d'interaction totale du système d'écrit maintenant

$$U(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = U_1(\mathbf{R}) + U_{12}(\mathbf{R}; \mathbf{r}) + U_2(\mathbf{r})$$

En solution diluée ($n \ll N$), les molécules de solutés sont écrantés par les molécules de solvant et n'interagissent pas entre elles, nous pouvons donc négliger le terme U_2 . Cela implique également que nous pouvons écrire le terme d'interaction de façon additive

$$U_{12}(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = U_{12}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1) + U_{12}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_2) + \dots U_{12}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_n)$$

L'approximation la plus sauvage consiste à dire que chaque molécule de soluté, dans son sphère d'influence, voit le même environnement⁴.

$$U_{12}(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = Cte = n\phi(T, V, N)$$

Nous ne pouvons pas exclure à priori que la constante dépende du volume et de la température,... c'est pourquoi nous l'avons écrit comme $\phi(T, V, N)$. La fonction de partition totale du système est donc

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{n!} Z_{\text{imp}}^{(\text{solvant})} Z_{\text{imp}}^{(\text{soluté})} \int e^{-U_1(\mathbf{R})/T} e^{n\phi(T, V)} d\mathbf{R} d\mathbf{r}$$

4. Cela s'appelle approximation champ moyen

7. Applications des gaz parfaits.

L'énergie libre du système est donc donnée par

$$F = F^{(\text{solvant})}(N, T, V) - nT \left(\log \left(\frac{V}{n\Lambda^3} \right) + \phi(T, V, N) \right)$$

Nous pouvons également coupler le système à un réservoir de pression P et laisser le volume libre. Nous passons alors à $G = F + PV$ dont l'expression est tout à fait similaire

$$G = G^{(\text{solvant})}(N, T, P) + nT (\log n + \psi(T, P, N))$$

où nous avons mis toutes les constantes dans la fonction ψ .

Continuons maintenant un peu avec les considérations générales. Le terme $G^{(\text{solvant})}(N, T, P)$ est l'enthalpie libre du solvant pure, et ne contient qu'une seule variable extensive, N . Nous devons donc obligatoirement avoir $G^{(\text{solvant})} = N\mu_0(T, P)$ où μ_0 est le potentiel chimique du solvant pur. Le deuxième terme, l'enthalpie libre du mélange est

$$\Delta G(n, N, T, P) = nT (\log n + \psi(T, P, N))$$

qui contient deux variables extensives n et N . Comme nous devons avoir $\Delta G(\lambda n, \lambda N, T, P) = \lambda \Delta G(n, N, T, P)$. La seule façon pour que cela reste valable est d'avoir

$$\psi(N, P, T) = \log \frac{1}{N} + \alpha(P, T).$$

Nous pouvons maintenant écrire proprement l'expression complète de G :

$$G(N, n, P, T) = N\mu_0(P, T) + nT \log \frac{n}{N} + n\alpha(P, T)$$

7.4. Pression osmotique.

Exemple : distribution de poisson-Boltzmann,
pression osmotique, variation de la pression de vapeur saturante.

7.5. Au delà de l'approximation des gaz parfait : le développement de Viriel.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

8.1. Le potentiel harmonique.

Nous allons traiter en détail le cas d'une particule se trouvant dans un potentiel harmonique $V(x) = (1/2)kx^2$. L'image classique que nous nous faisons d'un tel système est celui d'une boule se trouvant au bout d'un ressort. Mais comme nous allons voir, un nombre surprenamment grand de systèmes physiques se ramène effectivement à l'étude de ce problème. Par exemple, chaque atome dans un cristal est soumis à un potentiel effectif dû à son interaction avec tous les autres et qui peut être approximé par un potentiel harmonique. Nous verrons comment améliorer cette approximation en considérant les phonons, mais cela ne sera pas autre chose à nouveau que l'oscillateur harmonique appliqué à d'autres variables. En poussant cet exemple, nous verront que le rayonnement électromagnétique d'un corps à température finie est également traitable par la même méthode¹. Nous pouvons dire la même chose de la conformation d'un polymère semi rigide et d'une foultitude d'autres exemples que nous rencontrerons sur notre chemin. Voilà donc pourquoi cet exemple doit être bien compris. Nous l'utiliserons également pour illustrer différents aspects de la physique statistique et de sa relation avec la thermodynamique.

Le fait que le potentiel harmonique apparaisse si souvent n'est pas vraiment surprenant. Considérons une particule dans un potentiel $V(x)$ quelconque. La position d'équilibre de la particule est donnée par x^* tel que $V'(x^*) = 0$. Si nous choisissons cette position comme l'origine et développons le potentiel autour de ce point, nous avons

$$V(x) - V(0) = V'(0)x + (1/2)V''(0)x^2 + \dots$$

1. Sauf que cela, traité classiquement, mène à la "catastrophe ultraviolette" et a nécessité le développement de la mécanique quantique. Nous y viendrons.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

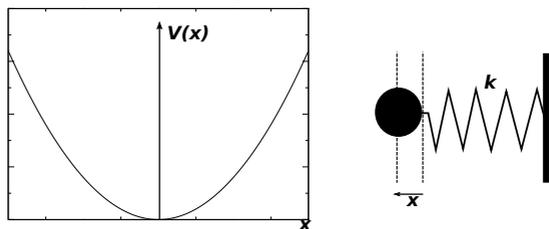


FIGURE 8.1. – Un oscillateur harmonique de raideur k . Un déplacement de x par rapport à la position d'équilibre augmente le potentiel de $(1/2)kx^2$.

Par définition de l'origine, $V'(0) = 0$ et nous nous trouvons donc effectivement, pour des petits déplacements autour de l'origine, avec un potentiel harmonique.

Que veut dire “petits déplacement” et combien pouvons nous être sûr de notre approximation? Il suffit que le prochain terme du développement soit petits² par rapport au terme d'ordre 2, c'est à dire $(1/2)V''(0)x^2 \gg (1/6)V'''(0)x^3$ ou encore

$$x \ll a \approx V''(0)/V'''(0)$$

pour que l'on soit assez confiant. Nous allons apprendre comment calculer le déplacement moyen. Si ce déplacement moyen est petit devant a , nous pouvons garder l'approximation harmonique; sinon, il faut chercher une meilleure approximation. Dans beaucoup de problème physique, cela nous donnera l'intervalle de température où l'approximation est correcte.

8.2. Voir les fluctuations.

Pour les pères fondateurs (Maxwell, Boltzmann, Gibbs), les atomes et molécules étaient des concepts abstraits et seulement les résultats lointains des fluctuations de

2. En réalité, c'est tout le reste du développement qui doit être petit, mais nous avons déjà un assez bon critère que nous pouvons affiner par la suite.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

ces objets à l'échelle macroscopique, par exemple à travers le calcul de la chaleur spécifique d'un corps, pouvaient confirmer ou infirmer la théorie. Ceci n'est plus bien sûr le cas de nos jours et nous pouvons réaliser des systèmes ou nous pouvons visualiser et mesurer les fluctuations en direct. Un très bon exemple de l'oscillateur harmonique a été réalisé en 1984 par Ashkin et son piège optique : on utilise un objectif à très grand ouverture numérique (un bon 100X) pour focaliser un faisceau laser ; le point de focalisation constitue le centre du piège optique et on peut y attraper des objets micrométriques comme des billes de latex, des bactéries, ... On peut en même temps, utiliser l'objectif pour imager les objets ou mesurer précisément leur déplacement. Le montage est utilisé pour manipuler sans contact les petits objets. Les particules attrapées dans le piège sont soumises à un potentiel harmonique. L'échelle du micron étant justement l'échelle où les fluctuations commencent à devenir importantes, on peut les observer en direct.

Si on suit les déplacements $x(t)$ d'une bille dans le piège, on obtient une figure extrêmement bruitée, sans cohérence particulière (fig. 8.3a). Si maintenant nous utilisons ce signal pour construire l'histogramme des déplacements $P(x)$ nous obtenons au contraire une fonction très particulière (fig. 8.3b) : $P(x) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma) \exp(-x^2/2\sigma^2)$, c'est à dire une gaussienne de moyenne nulle et de variance σ^2 . Une autre information intéressante que l'on peut tirer de $x(t)$ et sa transformée de Fourier $\tilde{x}(\omega)$, ou plus exactement son module au carré qui est une Lorentzienne : $|\tilde{x}(\omega)|^2 = A/(1 + B\omega^2)$. Nous viendrons sur cette dernière donnée quand nous traiterons les corrélations

8.3. Fonction de partition d'un oscillateur harmonique.

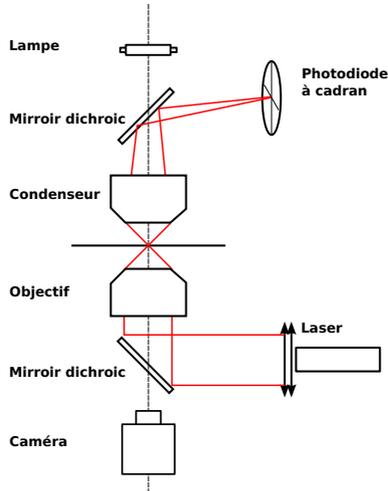
Comme d'habitude, notre particule est caractérisé par son impulsion \mathbf{p} et sa position \mathbf{r} ; à ces coordonnées généralisées est associée l'énergie

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = (1/2m)p^2 + (1/2)k r^2$$

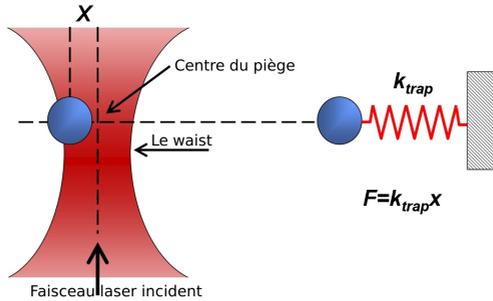
L'énergie étant bien séparable, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} Z &= Z_{impulsion} Z_{position} \\ &= (1/h^3) \int_{\mathbf{p}} \exp\left(-\frac{p^2}{2mT}\right) d\mathbf{p} \int_{\mathbf{x}} \exp\left(-\frac{k r^2}{2T}\right) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.



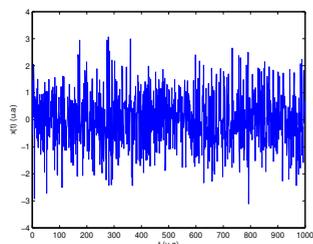
(a) Schéma général d'une pince optique.



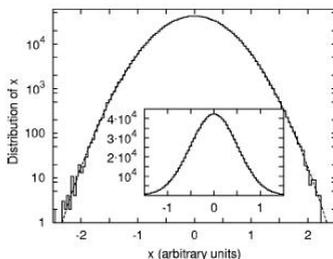
(b) Le centre du faisceau est le centre du piège dans le plan horizontal. Dans le plan vertical, à cause de la pression de radiation, le centre est légèrement décalé.

FIGURE 8.2. – Le faisceau laser fortement convergent sert à piéger des particules ; en formant l'image de ces particules sur un photo-diode à cadran, on peut mesurer les déplacements nanométriques des particules au centre du piège.

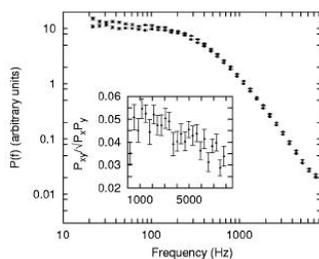
8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.



(a) déplacement $x(t)$ d'une bille dans un potentiel harmonique



(b) histogramme des déplacements.



(c) le spectre de puissance des déplacements.

FIGURE 8.3. – Mouvement dans un puits harmonique (source données expérimentales : berg-soerensen et Flyjberg, *Rev. of Sci. Instrum* **75**, 594 (2004)). Noter que l'histogramme est tracé en échelle logarithmique. $x(t)$ désigne les déplacements en fonction de temps et $\tilde{x}(\omega)$ sa transformée de Fourier ; le spectre de puissance (figure c) désigne $|\tilde{x}(\omega)|^2$.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

Ce sont là deux intégrales gaussiennes que nous avons maintes fois calculées :

$$Z = \frac{1}{\hbar^3} \left(\sqrt{2\pi mT} \right)^3 \left(\sqrt{\frac{2\pi T}{k}} \right)^3$$

Nous pouvons poser $\omega_0^2 = k/m$, qui est la fréquence propre de l'oscillateur, et réécrire la fonction de partition comme

$$Z = \left(\frac{2\pi T}{\hbar\omega_0} \right)^3$$

La fonction de partition est le rapport entre deux énergies : la température et l'énergie propre de l'oscillateur $\hbar\omega_0$.

La probabilité d'observer l'oscillateur à la position x est

$$p(x) = (1/w) e^{-\frac{kx^2}{2T}}$$

et c'est ce que l'on observe sur la figure 8.3.b.

8.4. Les atomes d'un cristal.

Comme nous l'avons mentionné, les atomes d'un cristal peuvent être considéré comme oscillant autour de leur position d'équilibre et emmagasiner une (bonne) partie de l'énergie du cristal sous forme de vibration. Notre premier approche pour calculer les quantités thermodynamiques du cristal est l'approximation "champs moyen" : les atomes sont indépendants les uns des autres et ne sont soumis qu'à un potentiel moyen dû à tous les autres. Nous relaxerons plus bas cette contrainte (et étudierons les limites de cette approximation), mais le "champ moyen" donne de bons résultats dans une large gamme de température. Remarquons également que les atomes, confinés spatialement, sont discernables. La fonction de partition de N atomes du cristal s'écrit alors :

$$Z_N = Z_1^N$$

et on obtient pour l'énergie libre

$$F = -3NT \log \left(\frac{2\pi T}{\hbar\omega_0} \right) \quad (8.1)$$

8. Exemple fondamentale 2 : l'oscillateur harmonique.

Al	Bi	Cu	Au	Pb	Ag	Tg	Zn	Hg	Ca
24.3	25.7	24.5	25.6	26.4	24.9	24.8	25.2	28.3	25.3

TABLE 8.1. – Chaleur spécifique de quelques solides à température ambiante, en J/mol.K, comparé à $3R = 24.9$ (ces nombres sont plus souvent donnés en J/Kg.K, ce qui introduit de grandes différences apparentes)

Nous pouvons à partir de là calculer toutes les autres quantités thermodynamique en effectuant des dérivations. L'entropie est

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\
 &= 3N \log \left(\frac{2\pi T}{\hbar\omega_0} \right) + 3N
 \end{aligned}
 \tag{8.2}$$

L'énergie interne s'écrit :

$$\begin{aligned}
 U &= F + TS \\
 &= 3TN
 \end{aligned}$$

et nous voyons que l'énergie moyenne par atome est $u = 3T$: 6 degrés de libertés (3 impulsions, 3 positions) chacun contribuant de façon quadratique à l'énergie et donc $T/2$ à l'énergie interne. La chaleur spécifique est obtenu en dérivant encore une fois :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N$$

et comme d'habitude, si l'on écrit en unités habituelles (Joules/mole.Kelvin) :

$$C_V = 3R
 \tag{8.3}$$

L'expression (8.3) est une des lois célèbres de la physique, formulée par Dulong et Petit vers 1820 : peu importe la nature du cristal, les éléments qui le compose, sa symétrie,... Sa capacité calorifique est trois fois la constante des gaz parfaits! L'explication de ce phénomène a été donné dans les années 1860 par Boltzmann et

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

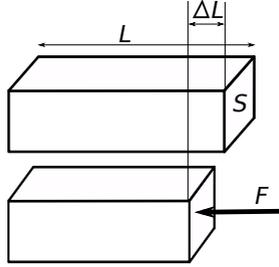


FIGURE 8.4. – Module d'Young : la réponse élastique d'un cristal.

était un des grands succès de la physique statistique ³.

Notre calcul de l'entropie dépend du rapport $T/\hbar\omega_0$. Comme dans le cas du gaz parfait, nous suspectons que pour que nos calculs soit valables et que l'on puissent négliger les effets quantiques, ce rapport doit être suffisamment grand. Essayons d'évaluer la constante de ressort k , cela nous donnera accès à la ω_0 . Une quantité macroscopique bien connue des solides (et facilement mesurable) est leur module d'élasticité ou module d'Young : la force par unité de surface qu'il faut exercer pour changer la taille relative du cristal :

$$F/S = Y \cdot \left(\frac{\Delta L}{L} \right)$$

Le module d'Young doit être relié à la constante microscopique de ressort par ⁴

$$k \approx Y a$$

3. contrairement à la chaleur spécifique des gaz qui a du vraiment attendre l'avènement de la mécanique quantique pour trouver une explication solide

4. Dimensionnellement, c'est la seule façon de relier la constante élastique macroscopique à la constante élastique microscopique. Pour les lecteurs qui n'aiment pas trop ces arguments, procédons comme suit : l'énergie élastique emmagasiné dans le cristal est $E = (1/2)YV(\Delta L/L)^2$; la déformation relative du cristal ($\Delta L/L$) est égale à la déformation relative de la maille élémentaire x/a . L'énergie stockée par N oscillateurs microscopiques est donc $E = (1/2)Nkx^2 = (1/2)Nka^2(x/a)^2$. Il suffit maintenant de noter que $N \sim V/a^3$ ce qui nous donne

$$(1/2)YV(\Delta L/L)^2 = (1/2)(V/a^3)ka^2(x/a)^2$$

qui implique la relation entre les deux constantes élastiques micro et macroscopique.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

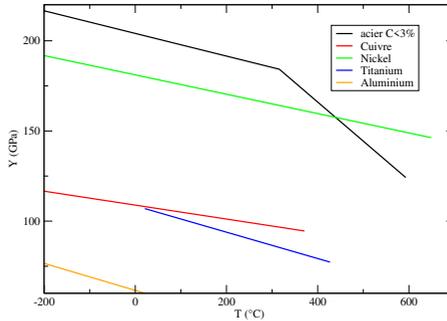


FIGURE 8.5. – Variation du module d'Young en fonction de la température pour quelques matériaux

où a est la maille élémentaire du cristal. Pour la plupart des solides, le module d'Young est de l'ordre de 50GPa; pour un poids atomique de l'ordre de 50, nous trouvons $\omega_0 \approx 2 \cdot 10^{13} s^{-1}$ et $\hbar\omega_0 \approx 2 \cdot 10^{-21} J$, ce qui n'est pas très éloigné de la température ambiante $300K = 4 \cdot 10^{-21} J$. Nous devons donc nous attendre qu'à basse température, nous nous écartions de la loi Dulong-Petit.

8.4.1. Exercices.

Traiter le coefficient de dilatation thermique et le cristal anahormique.

1. Calculer la pression d'un corps solide. Pour un corps isotrope, cette pression s'appelle justement le module d'Young. Comment varie Y en fonction de T ? (Fig. 8.5)
2. Calculer le potentiel chimique d'un corps solide.
3. En utilisant l'égalité des pressions et des potentiels chimique, et en supposant le gaz parfait, calculer la pression de la vapeur saturante au dessus d'un corps solide.

8.5. Le cristal quantique.

Certains éléments échappaient à la loi Dulong et Petit. Vers 1870, Weber a compris⁵ que la loi Dulong-Petit (DP) n'est valable qu'à "haute" température ("haute" dépendant de l'élément et se trouvant souvent vers la température ambiante) et qu'en abaissant la température, tous les éléments s'écartent de la loi DP. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les effets quantiques doivent être prises en compte pour aller plus loin. Le calcul reste aussi simple qu'avant.

Les états d'un oscillateur quantique à une dimension sont énumérable; l'énergie d'un état n est $E_n = \hbar\omega_0(n + 1/2)$ où ω_0 est la fréquence propre de l'oscillateur⁶. La fonction de partition s'écrit alors

$$Z_1 = e^{-\hbar\omega_0/2T} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(\hbar\omega_0/T)n}$$

Ceci n'est rien d'autre qu'une série géométrique $1 + \lambda + \lambda^2 \dots$ dont la somme est donnée par $1/1 - \lambda$. Nous avons donc

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{e^{-\hbar\omega_0/2T}}{1 - e^{-\hbar\omega_0/T}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh \xi} \end{aligned}$$

où pour économiser les symboles, nous avons utilisé

$$\xi = \hbar\omega_0/2T$$

Un oscillateur harmonique à trois dimensions est, comme dans le cas classique, décomposable en trois oscillateurs harmoniques à une dimension. L'énergie libre du système s'écrit donc

$$\begin{aligned} F &= -3NT \log Z_1 \\ &= 3NT \log (2 \sinh \xi) \end{aligned}$$

5. En mesurant la chaleur spécifique de plusieurs éléments comme le Bore, le Silicium et le diamant.

6. Notez qu'ici l'énergie minimum n'est pas 0 mais $\hbar\omega_0/2$. Nous gardons l'énergie du point 0 pour des facilités de calcul. Cela n'a aucune incidence sur la chaleur spécifique bien sûr. Mais nous rencontrerons plus tard les problèmes de l'énergie du point zéro, quand nous traiterons la corde vibrante.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

Notons tout de suite que à la limite haute température $T \gg \hbar\omega_0$, ceci est la même expression (8.1) que nous trouvons pour l'oscillateur classique. Comme d'habitude, les autres quantités thermodynamique s'obtiennent par dérivation⁷ :

$$U = 3N(\hbar\omega_0/2) \coth \xi$$

et

$$C_V = 3N \frac{\xi^2}{\sinh^2 \xi} \quad (8.4)$$

À la limite haute température $\xi \rightarrow 0$, nous retrouvons bien la loi DP et $C_v = 3N$. À la limite basse température $\xi \rightarrow \infty$, la chaleur spécifique chute rapidement vers 0. Le seul paramètre ajustable de ce modèle est la fréquence fondamentale ω_0 ou de façon équivalente, la température caractéristique $T_E = \hbar\omega_0$ qui doit dépendre du matériau. Les limites haute et basse température pour chaque matériaux sont fixées par T_E . Ce modèle, proposé par Einstein en 1907, se révèle étonnement bon pour décrire la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température⁸ (Figure 8.6)

8.6. Les phonons.

L'expression (8.4) donnée précédemment est basée sur une approximation de champs moyen, en supposant qu'un atome ne perçoit qu'un potentiel moyen produit par tous les autres. En particulier, ce modèle prédit une chute très rapide de la chaleur spécifique à basse température, ce qui n'est pas vérifié (voir Fig. 8.7). En réalité, à basse température, la chaleur spécifique des solides se comporte⁹ comme T^3 et s'écarte notamment de la loi d'Einstein. Pour pouvoir aller plus loin, nous

7. Il suffit de noter que $\partial\xi/\partial T = (-2/\hbar\omega_0)\xi^2$

8. En 1907, la mécanique quantique paraissait essentiellement comme une acrobatie de calcul pour guérir de façon injustifiée les divergences mathématiques rencontrées par ailleurs. Ses succès successifs ont commencé à convaincre les physiciens qu'il doit y avoir une réalité derrière ces acrobaties. La présentation des résultats d'Einstein sur la chaleur spécifique par Nernst à la première conférence Solvay en 1911 font partie de ces succès qui ont beaucoup influencé les contemporains.

9. Ces résultats ont été obtenus par Nernst à partir des années 1905, quand les avancées technologiques ont permis d'accéder aux basses températures. Les développements théoriques que nous allons suivre sont l'oeuvre de Debye en 1912.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

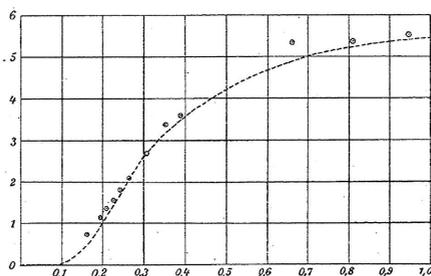


FIGURE 8.6. – La chaleur spécifique (en KCal/Mol K) du diamant en fonction de T/T_E . Pour le Diamant, $T_E = 1300K$, ce qui explique ses écarts à la loi D.-P. à température ambiante. La courbe est l'ajustement d'Einstein, les cercles sont les mesures de Weber. 6 KCal/Mol K est la valeur prédite par la loi D.-P. [Source : A. Einstein, Annalen der Physik, 22 :180(1907)].

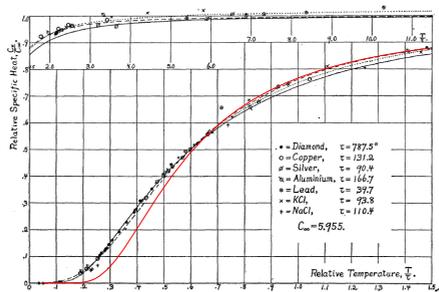


Fig. 1.

FIGURE 8.7. – La chaleur spécifique de différent matériaux comparée aux données. Les données expérimentales sont celles de Linderman et Nerst vers 1912. La courbe en pointillé est la théorie de Debye, la courbe pleine l'alternative proposée par Arthur Compton. Nous avons superposé en rouge la théorie d'Einstein. [Source : Compton, Phys.Rev.6,377(1915)]

8. Exemple fondamentale 2 : l'oscillateur harmonique.

devons dépasser l'approximation champs moyen. Supposons que nous avons N oscillateurs à une dimension couplés harmoniquement entre proche voisins. Notant x_i ($i = 0, 1, \dots, N-1$) les écarts des atomes à leur position d'équilibre, l'énergie totale du système s'écrit

$$E = \frac{m}{2} \sum_{i=0}^{N-1} \dot{x}_i^2 + \frac{k}{2} \sum_{i=0}^{N-2} (x_{i+1} - x_i)^2 \quad (8.5)$$

L'expression ci-dessus n'est pas des plus malléables pour le calcul de la fonction de partition, puisque l'énergie n'est pas la somme d'énergie individuelle $E_0 + E_1 + \dots + E_N$: on ne peut donc plus écrire l'intégrale totale comme un produit d'intégrales à une particule. En d'autres termes, les particules ne sont pas indépendantes. L'existence des termes en $f(x_{i+1} - x_i)$ introduit un *couplage* entre particules.

Il existe cependant, ô miracle, un outil mathématique très pratique pour transformer cette expression en degrés de liberté découplés. Ces nouveaux degrés de liberté s'appellent les modes normaux ou les phonons. S'habituer à les utiliser est tellement fondamental que nous allons prendre ici un peu de temps pour les introduire en détail.

Prenons le cas seulement de deux oscillateurs

$$E = (m/2)(\dot{x}_0^2 + \dot{x}_1^2) + (k/2)(x_0 - x_1)^2 \quad (8.6)$$

Et posons

$$X_0 = (x_0 + x_1)/\sqrt{2} \quad (8.7)$$

$$X_1 = (x_0 - x_1)/\sqrt{2} \quad (8.8)$$

Il n'est pas très difficile de voir que nous pouvons facilement inverser ces relations

$$x_0 = (X_0 + X_1)/\sqrt{2}$$

$$x_1 = (X_0 - X_1)/\sqrt{2}$$

Ce qui est vraiment intéressant est comment l'expression de l'énergie (8.6) s'écrit dans ces nouvelles coordonnées :

$$E = (m/2)\dot{X}_0^2 + \left((m/2)\dot{X}_1^2 + (k/2)2X_1^2 \right)$$

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

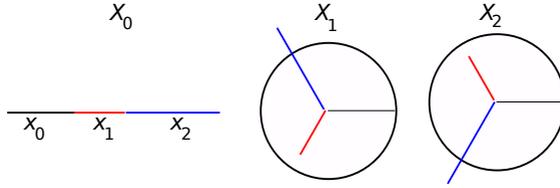


FIGURE 8.8. – Les modes normaux de trois oscillateurs.

Ce qui est l'énergie de deux particules indépendantes : une particule libre X_0 (comme une particule de gaz parfait) et une particule X_1 soumise à un potentiel harmonique. En inspectant les relations (8.7,8.8), nous voyons que ceci est tout à fait normal : X_0 est bien proportionnel à la coordonnées du centre de gravité, tandis que X_1 mesure les déplacements relatifs. Ce qui est magique est que l'utilisation de cette transformation *découple* l'énergie.

Cette procédure se généralise très facilement au cas de N particules, mais pour bien goûter les détails, faisons également le cas de trois oscillateurs de coordonnées x_0, x_1 et x_2 . Nous introduisons trois nouvelles coordonnées en posant :

$$X_\mu = \sum_{n=0}^2 x_n e^{-2i\pi\mu n/3} \quad \mu = 0, 1, 2 \quad (8.9)$$

C'est à dire en particulier (voire fig.8.8)

$$X_0 = (x_0 + x_1 + x_2) / \sqrt{3} \quad (8.10)$$

$$X_1 = (x_0 + x_1 e^{-2i\pi/3} + x_2 e^{-4i\pi/3}) / \sqrt{3} \quad (8.11)$$

$$X_2 = (x_0 + x_1 e^{-4i\pi/3} + x_2 e^{-2i\pi/3}) / \sqrt{3} \quad (8.12)$$

où nous avons utilisé $\exp(-8i\pi/3) = \exp(-2i\pi/3)$. . Notons que nous sommes passés de trois oscillateurs *réels* à trois oscillateurs *complexes*. C'est comme si nous avions doublé le nombre d'oscillateurs, puisque chaque complexe est en fait deux réelles. En inspectant un peu plus soigneusement les relations (8.10,8.11,8.12), nous voyons qu'il n'en est rien : X_0 reste bien réelle, tandis que par construction, $X_2 = X_1^*$.

8. Exemple fondamentale 2 : l'oscillateur harmonique.

Nous reviendrons à ce point plus tard. Nous avons également besoin d'inverser ces relations. Donnons nous α ($=0,1,2$) et formons la somme

$$S_\alpha = \sum_{\mu=0}^2 X_\mu e^{2i\pi\alpha\mu/3}$$

Nous pouvons utiliser la définition (8.9) et écrire une double somme

$$S_\alpha = (1/\sqrt{3}) \sum_{\mu=0}^2 \sum_{n=0}^2 x_n e^{2i\pi(\alpha-n)\mu/3}$$

Comme l'addition est commutative est que $1+2+3=3+1+2$, nous pouvons échanger l'ordre des sommations est de sommer d'abord sur μ et ensuite sur n . Il nous faut encore remarquer qu'en faisant cela, on peut factoriser¹⁰ x_n et parvenir à

$$S_\alpha = (1/\sqrt{3}) \sum_{n=0}^2 x_n \sum_{\mu=0}^2 e^{2i\pi(\alpha-n)\mu/3}$$

Inspectons maintenant la somme sur μ : si $\alpha \neq n$, ceci n'est que la somme de trois exponentielles d'angle equi-réparti autour d'un cercle ($0, 2\pi/3, 4\pi/3$ où une multiple quelconque des ces trois nombres) et la somme vaut exactement zéro ; si $\alpha = n$, nous somme simplement en train de sommer le chiffre 1 trois fois. Nous pouvons écrire, pour résumer cela¹¹ :

$$\sum_{\mu=0}^2 e^{2i\pi(\alpha-n)\mu} = 3\delta_{n,\alpha}$$

et nous parvenons au résultat

$$S_\alpha = (\sqrt{3}) \sum_{n=0}^2 x_n \delta_{n,\alpha} = \sqrt{3}x_\alpha$$

10. Ce sont des opération ordinaire avec les sommes. En l'occurrence, $\sum_i af(i) = a \sum_i f(i)$. a ne dépend pas de l'indice de sommation i et peut donc *sortir* de la somme.

11. $\delta_{i,j}$ est appelé le symbole de Kroneker, mathématicien allemand de la fin du XIXème et début XXème siècle. Ce symbole vaut 1 si $i = j$ et 0 si $i \neq j$.

8. Exemple fondamentale 2 : l'oscillateur harmonique.

où écrit autrement :

$$x_\alpha = (1/\sqrt{3}) \sum_{\mu=0}^2 X_\mu e^{2i\pi\alpha\mu/3} \quad (8.13)$$

Il y a une symétrie parfaite pour la transformation des X_μ et des x_n , il suffit simplement de changer le signe de l'argument de l'exponentiel. Il n'y a rien de particulier à manipuler 3 ou N oscillateurs dans les expressions ci-dessus. Nous revenons donc au cas général de N oscillateurs et utilisons dorénavant les transformations canoniques

$$X_\mu = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} x_n e^{-2i\pi n\mu/N} \quad \mu = 0, \dots, N-1 \quad (8.14)$$

$$x_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} X_\mu e^{2i\pi n\mu/N} \quad n = 0, \dots, N-1 \quad (8.15)$$

Notez que bien que nous ayons N oscillateurs, nous pouvons comprendre les relations ci-dessus au delà de l'indice $N-1$. Nous ne gagnons rien bien sûr, puisque $X_{\mu+N} = X_\mu$ et $x_{n+N} = x_n$ et en particulier, $x_N = x_0$. Les relations ci-dessus sont N -périodiques.

Nous n'avons bien sûr pas fini et il nous faut obtenir l'expression de l'énergie. Pour l'énergie cinétique T , nous avons¹²

$$(2/m)T = \sum_{n=0}^{N-1} \dot{x}_n^2 = (1/N) \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{\nu=0}^{N-1} \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu^* e^{2i\pi n(\mu-\nu)/N}$$

Nous sommes rodés maintenant : nous échangeons l'ordre des sommations en commençant par l'indice n , factorisons dehors les X_μ et X_ν^* , et remarquons que

$$\sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\pi n(\mu-\nu)/N} = N\delta_{\mu,\nu}$$

Dans la double sommation qui nous reste, nous devons donc ne tenir compte que

12. Comme x_n est réel nous avons le droit d'écrire $x_n^2 = x_n x_n^*$.

8. Exemple fondamentale 2 : l'oscillateur harmonique.

des termes où $\mu = \nu$, ce qui nous donne

$$(2/m)T = \sum_{\mu=0}^{N-1} \dot{X}_{\mu} \dot{X}_{\mu}^*$$

l'énergie cinétique se met bien sous une forme découplée (qu'on appelle également canonique).

La manipulation de l'énergie potentielle est presque tout aussi simple; pour simplifier nos calculs, nous introduisons cependant un atome fictif à droite de l'atome $N - 1$ dont les coordonnées sont les mêmes que l'atome 0. Nous faisons cela pour avoir le même nombre de connections harmoniques que d'atomes. Une autre façon de voir cette approximation est d'imaginer les atomes sur un cercle¹³ (8.9). Dans ces conditions, nous pouvons écrire

$$(2/k)V = \sum_{n=0}^{N-1} (x_{n+1} - x_n)^2$$

Il nous faut d'abord remarquer que

$$x_{n+1} - x_n = (1/\sqrt{N}) \sum_{\mu=0}^{N-1} X_{\mu} e^{2i\pi n\mu/N} (1 - e^{2i\pi\mu/N})$$

On peut suivre point par point la procédure pour l'énergie cinétique : prendre le

13. Cela s'appelle les conditions aux bords périodiques et simplifie pas mal l'écriture des expressions. Notons que quand N est grand, cela revient juste à ajouter 1 connection de plus, dont l'énergie est négligeable. Quand nous traitons les petites molécules, nous pouvons bien sûr pas utiliser cette approximation et nous devons faire le calcul exact (voir le problème sur les molécules diatomiques plus bas).

La raison de cette approximation est la suivante : nous avons supposé les atomes distant les uns des autres de la même quantité a , la maille élémentaire du cristal. Or, les atomes du bord ne sont en contact qu'avec un seul voisin (au lieu de deux, un de chaque côté) et donc il ne seront pas exactement à cette distance. De plus, leur écart à cette position se propagera dans le cristal sur une certaine longueur, c'est ce qu'on appelle les modes localisés. Prendre les conditions périodiques nous libère de ces précautions et complications sans conséquence. Notons cependant que les modes localisés peuvent jouer un rôle important proche des transitions de phase. Nous n'irons pas aussi loin dans ce cours.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

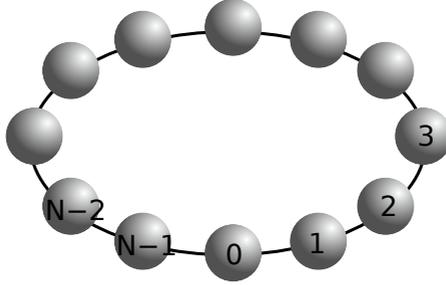


FIGURE 8.9. – Conditions de bord périodiques : l'atome 0 et $N - 1$ ont également une connexion harmonique.

carré, sommer sur l'indice n , etc. On obtiendra alors

$$(2/k)V = \sum_{\mu=0}^{N-1} X_{\mu} X_{\mu}^* (1 - e^{2i\pi\mu/N})(1 - e^{-2i\pi\mu/N})$$

Les termes entre parenthèse peuvent être mis sous la forme plus sympathique de

$$\kappa_{\mu}^2 = 2 - 2 \cos(2\pi\mu/N) = 4 \sin^2(\pi\mu/N)$$

Nous avons donc pour l'expression de l'énergie totale :

$$E = \sum_{\mu=0}^{N-1} \left\{ \frac{m}{2} \dot{X}_{\mu} \dot{X}_{\mu}^* + \frac{k}{2} \kappa_{\mu}^2 X_{\mu} X_{\mu}^* \right\}$$

Nous avons donc N oscillateurs harmoniques, l'oscillateur μ ayant la fréquence propre $\omega_0 \kappa_{\mu}$ où ω_0 est comme d'habitude la fréquence fondamentale $\sqrt{k/m}$. En regardant de plus près, ce n'est pas encore tout a fait le cas puisque les X_{μ} sont complexes tandis que notre traitement ne concernaient que des oscillateurs réel. De plus, c'est comme si nous avions 2 fois plus d'oscillateurs. Notre remarque précédent est toujours valide cependant et nous avons

$$X_{\mu}^* = X_{N-\mu}$$

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

Nous pouvons donc arrêter la sommation à l'indice $(N-1)/2$. Nous pouvons également utiliser les parties réelles et imaginaire $X = A + iB$. Pour donner encore plus de symétries à l'écriture, nous pouvons noter A_μ la partie réelle de X_μ et $A_{-\mu}$ sa partie imaginaire, juste une convention de notation de plus. Alors l'expression de l'énergie devient ¹⁴

$$E = 2 \sum_{\mu=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \left\{ \frac{m}{2} \dot{A}_\mu \dot{A}_\mu^* + \frac{k}{2} \kappa_\mu^2 A_\mu A_\mu^* \right\} \quad (8.16)$$

Nous sommes donc enfin en présence de N oscillateurs.

8.6.1. Exercices.

1. Démontrer que $\sum_{n=0}^{N-1} e^{2i\pi n(\mu-\nu)/N} = N\delta_{\mu,\nu}$ [Help : démontrer pour le cas $\mu - \nu = 1$ et généraliser ensuite.
2. Démontrer que $X_\mu^* = X_{N-\mu}$ [Help : utiliser la relation (8.14), faire un changement de variable dans la somme $n' = N - n$ et remarquer que $X_N = X_0$ par définition.] Faire la construction graphique pour $N = 4$ et $N = 5$ des X_μ pour illustrer cette relation.
3. Comment devrait on écrire l'expression (8.16) si N est pair ?

8.6.2. Problèmes.

Vibrations d'une molécule diatomique. Calculer la contribution de la vibration à C_v ; citer des datas de la spectroscopie Raman et montrer pourquoi à RT, les vibrations ne contribuent pas à la chaleur spécifique.

les phonons des cristaux cubiques Simplifier pour les étudiants l'article de Fines 1939 sur le tungstène est la comparaison avec le modèle de Debye.

Les modes localisés longitudinaux et traverses Cf travaux Houchmandzadeh 1992. Transition de phase et mode mou, une figure de diffusion de neutron pour mesurer les modes mous.

14. Il faut faire un petit peu attention selon que N est impair ou pair. Sans perte de généralités, nous supposons ici N impair.

8.7. La statistique des phonons.

Nous allons nous concentrer ici sur la contribution des phonons à la chaleur spécifique qui est directement mesurable, le calcul des autres quantités thermodynamique est en tout point similaire. Nous savons que la contribution d'un oscillateur de fréquence ω à C_v est donnée par l'expression

$$C_{v,1osc} = 3 \frac{\xi^2}{\sinh^2 \xi}$$

où $\xi = (\hbar/2T)\omega$. Dans le cas d'un gaz de phonons à une dimension, nous avons N oscillateurs X_μ , chacun avec une fréquence¹⁵

$$\omega(\mu) = 2\omega_0 |\sin(\pi\mu/N)|$$

Nous n'avons donc qu'à sommer la contribution de chacun pour obtenir la chaleur spécifique du solide, en posant $T_E = \hbar\omega_0$ comme d'habitude :

$$C_v = 3 \sum_{\mu=-N/2}^{N/2} \frac{\{(T_E/T) \sin(\pi\mu/N)\}^2}{\sinh^2 \{(T_E/T) \sin(\pi\mu/N)\}}$$

Comme nous avons en tête des N très grand, nous pouvons transformer la somme en intégrale : en posant $k = \pi\mu/N$, l'incrément de la somme est $dk = \pi/N$ et donc :

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{3N}{\pi} \sum_{\mu=-N/2}^{N/2} \frac{\pi}{N} \frac{\{(T_E/T) \sin(\pi\mu/N)\}^2}{\sinh^2 \{(T_E/T) \sin(\pi\mu/N)\}} \\ &= \frac{3N}{\pi} \int_{x=-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\{(T_E/T) \sin k\}^2}{\sinh^2 \{(T_E/T) \sin k\}} dk \end{aligned} \quad (8.17)$$

À haute température $T \gg T_E$, $\sinh(T_E/T) \approx T_E/T$ et nous avons

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{3N}{\pi} \int_{k=-\pi/2}^{\pi/2} dk \\ &= 3N \end{aligned}$$

15. Comme la fréquence n'intervient que de façon quadratique, les fréquences $+$ et $-$ sont équivalentes. Nous utiliserons donc la valeur absolue.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

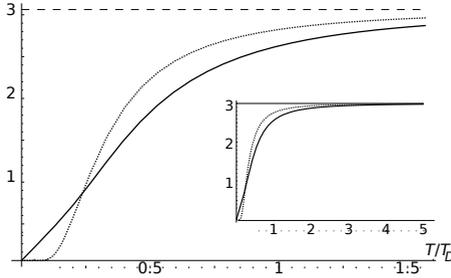


FIGURE 8.10. – Comparaison de la chaleur spécifique des phonons (eq. 8.17) à l'expression d'Einstein. Noter la différence à basse température.

qui est la loi de Dulong et Petit. A basse température, l'intégrand dans l'expression (8.17) est très petit, sauf pour les $k \ll T/T_E$, auquel cas nous pouvons écrire $\sin k \approx k$ et

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{3N}{\pi} \int_{x=-\pi/2}^{\pi/2} \frac{\{(T_E/T)k\}^2}{\sinh^2 \{(T_E/T)k\}} dk \\ &= \frac{6N}{\pi} \frac{T}{T_E} \int_{u=0}^{\pi/2(T_E/T)} \frac{u^2}{\sinh^2 u} du \end{aligned}$$

Comme $\int_0^\infty u^2/\sinh^2 u du = \pi^2/6$, nous avons à basse température

$$C_v \approx \pi T/T_E$$

A basse température, la chaleur spécifique tend vers 0, mais beaucoup plus lentement que le comportement prédit par Einstein, et plus en accord avec les expériences (Fig. 8.10).

Notre accord avec les données cependant n'est pas encore très bon, puisque à basse température, $C_v \sim T^3$ et nous trouvons une dépendance $C_v \sim T$. Ceci vient du faite que nous avons utilisé un solide uni-dimensionnel et que le monde est faite d'objets tridimensionnels¹⁶. Les calculs sont un peu plus long, mais pas tellement plus complexe. Revenons un instant sur l'expression (8.17) : nous effectuions là une

16. On peut le regretter, puisque les calculs dans un monde 1d aurait été beaucoup beaucoup

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

somme sur les modes k , chaque mode possédant une fréquence $\omega(k)$. Nous pouvons bien sûr faire un changement de variable et sommer sur les ω . Posons dans l'intégrale (8.17) $\omega = \omega_0 \sin k$, nous trouvons alors

$$\begin{aligned} C_v &= \int_0^{\omega_0} \frac{(\hbar/T)^2 \omega^2}{\sinh\{(\hbar/T)^2 \omega^2\}} \frac{2(3N)d\omega}{\pi \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}} \\ &= \int_0^{\omega_0} \frac{(\hbar/T)^2 \omega^2}{\sinh\{(\hbar/T)^2 \omega^2\}} \rho(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (8.18)$$

où nous avons noté $3N\rho(\omega)d\omega$ le nombre de mode k ayant leur fréquence entre ω et $\omega + d\omega$. Nous pouvons maintenant refaire nos calculs pour un cristal tri-dimensionnel exactement comme avant (voir problème xxx), calculer $\rho(\omega)$ et ensuite évaluer C_v très précisément. Pour cela, nous devons prendre en compte la symétrie du cristal et la configuration des plus proches voisins contribuant à l'énergie de déplacement d'un atome.

Cependant, si l'on veut obtenir une théorie assez générale, ce n'est peut-être pas la peine de rentrer trop dans le détail moléculaire. Remarquons d'abord qu'à haute température, nous retrouvons toujours la loi Dulong-Petit, quelque soit la dimension :

$$C_v = \int_0^{\omega_0} \rho(\omega) d\omega$$

et comme le nombre total de modes est par définition le nombre de degrés de liberté dans le cristal,

$$\int_0^{\omega_0} \rho(\omega) d\omega = 3N \quad (8.19)$$

Nous avons effectivement la loi Dulong-Petit.

Notons ensuite qu'à basse température, ce sont essentiellement les basses fréquences $\omega \ll \omega_0$ qui contribuent à la somme (8.18). A une dimension, pour les basse

plus simple; d'un autre côté, un monde 1d aurait été probablement trop simple pour donner lieu à des objets suffisamment complexes comme les humains capable de penser à calculer le monde. Ou si des objets pensants émergeaient, ils n'auraient probablement pas eu besoin de consacrer des ressources à maintenir un métier spécifique pour faire ces calculs. Il y a peut-être des chapitres à ajouter aux aventures de M. Pomkins imaginé par G. Gamov.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

fréquence, $\rho(\omega) \sim Cte$. A 3 dimensions, et toujours pour les basses fréquences, nous devons avoir $\rho(\omega) \sim \omega^2$ ou plus précisément ¹⁷ :

$$\rho(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (8.20)$$

A basse température et à trois dimension, nous avons donc

$$\begin{aligned} C_v &= \int_0^{\omega_0} \frac{(\hbar/T)^2 \omega^2}{\sinh\{(\hbar/T)^2 \omega^2\}} A \omega^2 d\omega \\ &= AT^3 \int_0^{\hbar\omega_0/T} \frac{u^4}{\sinh^2 u} du \end{aligned}$$

où A est une constante. Nous retrouvons bien un comportement en T^3 aux basses températures.

Est-il possible de trouver une formule approximative qui donne le comportement de C_v à toute température? Pour cela, il faut trouver une interpolation entre les deux limites basse et haute température. l'approximation de Debye (1912) consiste à étendre le domaine des basses températures, c'est à dire de supposer que même pour les hautes fréquences, la densité de mode suit l'expression (8.20). Pour pouvoir connecter l'interpolation à la limite haute température, il nous faut juste prendre en compte la contrainte (8.19) sur le nombre total de mode, et de trouver une fréquence de coupure ω_D pour que la nouvelle intégrale nous donne les $3N$ modes :

$$\int_0^{\omega_D} \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = 3N$$

ou encore

$$\omega_D = (18\pi^2)^{1/3} c(N/V)^{1/3}$$

Remarquons que $N/V \approx 1/a^3$, où a est la maille élémentaire du cristal, ce qui nous donne des fréquences de coupure de l'ordre de $10^{13} s^{-1}$ pour un cristal où la maille

17. Si nous mesurons les positions \mathbf{r} des atomes en unité de longueur, les modes propres seront indexés par un vecteur \mathbf{k} dont la dimension est l'inverse d'une longueur. Le nombre de mode dans l'intervalle $[k, k + dk]$ est $(V/(2\pi)^3 k^2 dk)$ où V est le volume du solide. Comme $\omega = ck$ à basse fréquence, nous retrouvons la formule énoncé. c ici est la vitesse de propagation des ondes à basse fréquence dans le cristal.

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

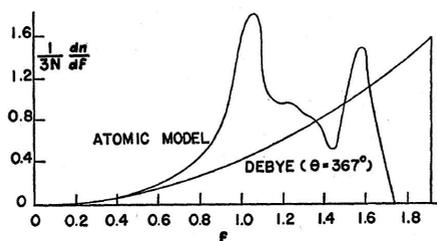


FIG. 1. Frequency distribution.

FIGURE 8.11. – Comparaison de la densité de mode $\rho(\omega)$ entre l'approximation de Debye et le calcul exact pour un cristal cubique face centré comme le tungstène [source : Fine, Physical Review, 1939].

est de 5 Angstrom et la vitesse du son de 1000m/s; ceci est sensiblement la même chose que nous trouvons plus haut en utilisant le module d'Young. Nous avons donc maintenant

$$C_v = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \frac{T^3}{\hbar^3} \int_0^{\hbar\omega_D/T} \frac{u^4}{\sinh^2 u} du$$

Pour nettoyer cette expression, on pose $T_D = \hbar\omega_D$ (température de Debye) et on définit la fonction de Debye par

$$f(x) = \int_0^x \frac{u^4}{\sinh^2 u} du$$

et alors

$$C_v = 9N \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 f(T/T_D)$$

Cette équation a un seul paramètre ajustable, T_D . Elle peut paraître trop simple, puisque la densité de mode a été sauvagement approximée par une fonction quadratique (Fig. 8.11). Malgré sa simplicité, elle modélise incroyablement bien la chaleur spécifique des solides sur pratiquement toute la gamme de température (Fig.8.7).

8.8. La corde vibrante et le rayonnement du corps noir.

Nous avons traité le solide comme un milieu discret, formé d'atome. Nous aurions pu faire le calcul pour un milieu continu. Considérons un solide continu unidimensionnel, et appelons le déplacement d'un point matériel $u(x, t)$. L'énergie du solide pour un déplacement donné est la somme de son énergie cinétique et potentiel.

$$E = (1/2) \int_0^L \left\{ \rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 + \kappa \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\} dx$$

Ce problème est analogue à celui d'une corde élastique tendu entre deux points, $u(x, t)$ mesurant alors l'écart à l'axe à la position x et au temps t . Comme toujours, pour les problèmes quadratiques, le recours aux séries de Fourier est une grande aide. Nous pouvons toujours décomposer la fonction u en ses harmoniques

$$u(x, t) = \sum_n c_n(t) e^{2i\pi n x / L}$$

Le théorème de Parseval¹⁸ nous donne alors l'énergie directement en terme des amplitudes des harmoniques :

$$E = (\rho/2) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \dot{c}_n \dot{c}_n^* + \omega_0^2 n^2 c_n c_n^*$$

où $\omega_0 = (2\pi/L)\sqrt{\kappa/\rho} = (2\pi/L)v$. Nous voyons que nous sommes revenus à un problème d'oscillateurs harmoniques, chaque oscillateur ayant une fréquence propre différente, et chacun contribuant T à l'énergie interne et 1 à la chaleur spécifique.

Mais nous avons un gros ennui ici : le nombre d'oscillateurs est *infini*, et toutes les quantités thermodynamiques divergent ! La source d'erreur est facile à localiser : nous ne pouvons pas considérer la corde comme continue, où plus exactement, nous devons introduire une longueur de coupure inférieure correspondant en gros à la distance

18. Le théorème de Parseval nous indique que l'intégration dans l'espace direct et réciproque donne la même valeur. $\int_T f(x) f^*(x) dx = \sum_n c_n c_n^*$

8. Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.

entre les atomes a ; dit encore autrement, nous devons arrêter notre sommation à $N \approx L/a$, les harmoniques supérieurs n'ayant pas d'existence physique.

La source d'erreur est facile de trouver ici, puisque nous savons que la corde n'est pas continue en dessous d'une certaine longueur. Cependant, l'équation régissant le champ électromagnétique est exactement celle d'une corde vibrante et le champ électromagnétique est vraiment continu, lui ! Ceci a constitué un gros problème pour les physiciens de la fin du XIX^{ème} siècle, quand ils ont voulu appliquer les concepts de la physique statistique aux rayonnement.

Comme nous avons dit, le mode n contribue une quantité T à l'énergie interne. A trois dimensions, un mode est décrit par trois nombre (n_1, n_2, n_3) , qui correspond à une onde de fréquence $\nu_n = \omega_0 n$ et de vecteur $\mathbf{q} = (n_1/n, n_2/n, n_3/n)$, où $n = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$. Le nombre de mode dans l'intervalle $[\nu, \nu + d\nu]$ est $\propto \nu^2 d\nu$ (voir l'appendice A.4 sur la densité d'état et donc l'énergie moyenne contenue dans cette intervalle de fréquence devrait être

$$\langle E_\nu \rangle = \nu^2 T$$

Et cette prédiction absurde de la physique statistique peut être confrontée aux observations : tournez votre télescope vers n'importe quelle étoile ou barre de métal sortant du four, envoyer le signal lumineux sur un spectromètre et regardez la forme du spectre : tous les spectres mesurés ont la même forme, et tous décroissent à partir d'une certaine fréquence. La prédiction absurde selon laquelle le spectre devrait être une fonction croissante de la fréquence était appelée la catastrophe ultraviolette par les scientifiques.

La solution à ce problème a été apporté par Max Planck en 1901 : le champs électromagnétique devraient avoir un caractère discret comme la corde vibrante. Pour coller aux résultats expérimentaux cependant, une discrétisation spatiale comme pour les cristaux n'étaient pas satisfaisante. Planck a réalisé que si il supposait que l'énergie d'un oscillateur électromagnétique de fréquence propre ω avait un caractère discret, tout entrain dans l'ordre : il suffisait, comble de simplicité, supposer que $E = k\hbar\omega$ où \hbar était une constante et k un nombre entier. Cette acrobatie mathématique expliquait parfaitement le spectre des étoiles. Sans crainte, Einstein l'a appliqué à l'interaction de particules avec le rayonnement (effet photo électrique) et à la chaleur spécifique des solides, et ces paquets d'énergie appelés photons sont devenu une réalité physique.

8. *Exemple fondamental 2 : l'oscillateur harmonique.*

8.9. Détour : les cristaux à 1,2 et 3d.

L'instabilité des cristaux à 1d et l'argument de Peirels 1934 ; cas marginal à 2d et Kosterlitz-Thouless (1973) ; les monocouches d'amphiphiles (Berge 1992).

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

9.1. Equilibre Solide-Gaz.

Nous posons un solide dans un récipient de volume V . Des molécules s'en dégagent pour rejoindre la phase gazeuse. En utilisant l'égalité des potentiels chimiques entre un gaz parfait et un solide classique, démontrer que le nombre de molécules dans le gaz et sa pression valent

$$\begin{aligned}N_g &= KVT^{-3/2} \\ P &= K'T^{-1/2}\end{aligned}$$

ce qui est assez étrange et aurait du troubler les physiciens pré-quantique. Refaite le même calcul en prenant un solide d'Einstein pour montrer que tout rentre dans l'ordre.

9.2. Le Magnétisme : Para et Fero.

Quand une matière baigne dans un champ magnétique, il développe une aimantation proportionnelle au champ ; on appelle ce phénomène le paramagnétisme. Quand le champ disparaît, l'aimantation disparaît également. Cependant, certains matériaux comme le fer sont capables de conserver leur aimantation ; on appelle cela le ferromagnétisme. C'est Pierre Curie qui a compris qu'en réalité, un matériau ferromagnétique perd son aimantation au-dessus d'une certaine température, qu'on appelle de nos jours la température de Curie T_c . L'existence de l'aimantation au-dessous d'une certaine température reflète un ordre moléculaire sous-jacent. Nous allons étudier ces phénomènes un peu plus en détail.

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

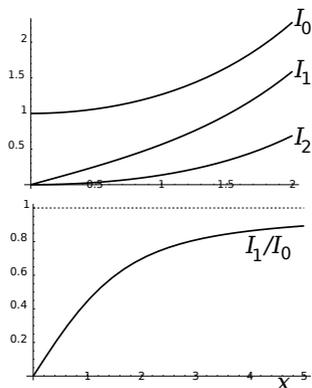


FIGURE 9.1. — Les fonctions de Bessel $I_0(x), I_1(x), I_2(x)$ ainsi que le ratio $I_1(x)/I_0(x)$.

Nous nous intéressons à un cristal de molécules magnétiques : chaque molécule porte un moment magnétique \mathbf{M} de module constant, mais dont la direction peut varier. Le cristal baigne dans un champs magnétique uniforme $\mathbf{B} = B\mathbf{u}_z$ (nous choisissons l'axe z selon la direction du champs magnétique). Nous repérons le moment magnétique par son angle avec l'axe z : $\mathbf{M} = M \cos \theta \mathbf{u}_z$

I. Interaction seulement avec le champ : le paramagnétisme.

Nous négligeons dans cette partie l'interaction d'une molécule avec ses voisins. L'énergie d'une molécule due au champ magnétique est

$$E = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{M} = -BM \cos \theta$$

Nous devons introduire une fonction appelée Bessel d'ordre n (fig. 9.1). Cette fonction présente pas mal de similarité avec la fonction exponentielle. Elle est définie par

$$I_n(x) = (1/\pi) \int_0^\pi e^{x \cos \theta} \cos(n\theta) d\theta$$

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

Nous avons seulement besoin de savoir que pour $x \gg 1$

$$I_n(x) \approx \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}}$$

et que pour $x \ll 1$,

$$\begin{aligned} I_0(x) &= 1 + x^2/4 + O(x^3) \\ I_1(x) &= x/2 + O(x^3); I_2(x) = x^2/8 + O(x^3) \end{aligned}$$

Enfin, nous savons que $I'_0(x) = I_1(x)$ et $I'_1(x) = (I_0(x) + I_2(x))/2$.

A. Fonction de partition.

Ecrire la fonction de partition à une particule $Z_1 = Z_1(B, M, T)$ pour le degré de liberté θ . Quelle est la densité de probabilité d'observer un angle θ ?

B. Moyennes.

1. Que vaut $\langle \cos \theta \rangle$? Que vaut $\langle \cos \theta \rangle$ à $B = 0$? Donner le développement de $\langle \cos \theta \rangle$ à l'ordre 1 en B en champ faible. Tracer la fonction $\langle \cos \theta \rangle$ en fonction de $B \in [0, \infty]$. Donner également l'expression de $\langle \mathbf{M} \rangle$.
2. Démontrer que $\langle \cos \theta \rangle = (T/M)(1/Z_1)\partial Z_1/\partial B$
3. Démontrer que $\langle \cos^2 \theta \rangle = (T/M)^2(1/Z_1)\partial Z_1^2/\partial B^2$. En déduire explicitement $\langle \cos^2 \theta \rangle$ en terme de fonctions de Bessel.
4. Que vaut la variance de $Y = \cos \theta$?

II. Interaction avec les voisins en approximation champ moyen : le ferromagnétisme.

Dorénavant, nous supposons que chaque atome interagit également avec ses plus proches voisins. L'énergie d'interaction entre deux dipôles magnétiques est $E = -\mathcal{J}\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2$. L'énergie de chaque molécule i dans le cristal est donc

$$E_i = - \left(\mathbf{B} \cdot \mathbf{M}_i + \sum_{j \in \text{voisin}(i)} \mathcal{J}\mathbf{M}_i\mathbf{M}_j \right) \quad (9.1)$$

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

Nous ne pouvons pas écrire la fonction de partition d'une molécule, puisqu'elle dépend des moments des autres molécules. D'autres part, nous ne savons pas calculer directement Z_N , la fonction de partition totale du système. Nous allons utiliser une approximation dite champ moyen. Supposons que nous savions calculer Z_N . Dans ce cas, nous pourrions également calculer $\langle \mathbf{M} \rangle$, le moment magnétique moyen par molécule. Nous allons supposer que les molécules qui entourent une molécule i ont tous ce moment magnétique moyen (on néglige donc les fluctuations de celles-ci) et on essaie alors de calculer la fonction de partition Z_1 d'une molécule par l'expression (9.1) qui s'écrit maintenant

$$\begin{aligned} E_i &= -(\mathbf{B} \cdot \mathbf{M}_i + nJM_i \langle \mathbf{M} \rangle) \\ &= -B'M \cos \theta \end{aligned}$$

où

$$B' = B + nJM \langle \cos \theta \rangle$$

où n est le nombre de plus proche voisin (8 dans un cristal cubique face centrée). On peut refaire exactement les mêmes calculs qu'avant, avec en plus la condition de self-consistance : la valeur moyenne du moment magnétique que l'on obtient pour la molécule étudiée doit correspondre à la valeur moyenne des voisins qu'on avait injectée dans l'expression de l'énergie.

1. Utiliser les résultats de la section précédente pour obtenir une équation donnant $\langle \cos \theta \rangle$.
2. Démontrer graphiquement que même en champ nul $B = 0$, On peut avoir $\langle \cos \theta \rangle \neq 0$, si $T < T_c$ où T_c est une température critique qu'il faut calculer.
3. Démontrer que légèrement en dessous de la température de transition, $T = T_c - \epsilon$,

$$\langle \cos \theta \rangle \sim \sqrt{\epsilon/T_c}$$

III. Le Calcul de Langevin.

Dans les deux parties précédentes, nous avons négligé le degrés de liberté de rotation ϕ de la projection du moment magnétique dans le plan xy .

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

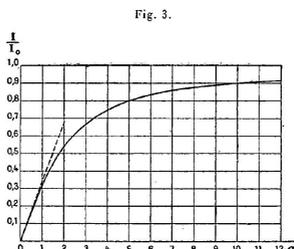


FIGURE 9.2. – Le calcul original de Langevin en 1905 : la courbe tracer pour le moment magnétique moyen correspond à la fonction de Langevin $\coth x - 1/x$. [Langevin, Annale de Chimie et de Physique, 1905].

A. Le paramagnétisme.

Obtenir la fonction de partition et montrer que dans ce cas, sans interaction avec les voisins,

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth (BM/T) - BM/T$$

Pour cela, il faut juste noter que la probabilité d'observer le dipôle magnétique dans la direction θ, ϕ est

$$p(\theta, \phi) d\theta d\phi = (1/Z) e^{-E(\theta)} \sin \theta d\theta d\phi$$

L'ajout du terme en $\sin \theta$ vient évidemment de la transformation des coordonnées en sphérique, puisque pour la sphère unité, l'élément de surface $dS = \sin \theta d\theta d\phi$.

B. Le ferromagnétisme.

Montrer que dans le cas d'interaction avec les voisins, nous avons comme d'habitude une température de transition ferromagnétique T'_c . Montrer alors que $T'_c = 2T_c$, c'est à dire que pour un système avec plus de degrés de liberté, l'ordre magnétique peut exister jusqu'à des température plus haute.

IV. Réflexions sur le modèle.

Pour résoudre le modèle du ferromagnétisme, nous avons utilisé une approximation, qu'on appelle champ moyen. Le modèle du paramagnétisme (et sa solution) a été proposé par Paul Langevin en 1905. Le modèle de ferro-magnétisme a été proposé par Ising en 1920. Le modèle est assez difficile à résoudre exactement, sauf à une dimension. A deux dimensions (et en champ nul) le modèle est très difficile est sa solution a été obtenu en 1940 par Onsanger. A trois dimensions ou plus, le modèle reste un défi pour les physiciens et des générations de scientifiques s'y sont affrontés sans résultat. Beaucoup d'approximations existe pour cerner la transition.

L'existence de la transition de phase posait un problème aux pères fondateurs : la fonction de partition, et donc l'énergie libre, sont des superposition d'exponentiel, des fonctions on ne peut plus lisse. Or, pendant les transitions de phase, l'énergie libre ou une de ses dérivées est discontinue. Comment la somme de fonctions exponentielles peut donner une fonction discontinue? C'est pour cette raison que le modèle d'Ising a joué un rôle si important dans le développement de la physique statistique.

L'approximation champ moyen que nous avons vu tend à trop négliger les fluctuations. A une dimension, les fluctuations sont tellement grandes que l'ordre magnétique ne peut pas exister, et l'approximation est fausse. A trois dimensions, le champs moyen n'est pas trop mauvais.

9.3. Conformations des polymères .

Nous pouvons considérer un polymère comme $N+1$ bâtonnets rigides (monomères) reliés par leurs extrémités les uns aux autres (fig.9.3). Nous pouvons caractériser la conformation d'un polymère par la donnée des N angles $\{\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N\}$, $\theta_i \in [-\pi, \pi]$. Il existe une élasticité entre bâtonnets qui tend à les aligner les uns parallèlement aux autres que nous pouvons modéliser par

$$E(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_N) = -J \sum_{i=1}^N \cos(\theta_i)$$

où J est une constante caractéristique du polymère.

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

Décomposition de la fonction de partition. Écrivez la forme de la fonction de partition Z du polymère (nous prenons en compte ici que les contributions des conformations) et montrer qu'elle peut s'écrire comme

$$Z = Z_1^N$$

où Z_1 est la fonction de partition de l'angle entre deux bâtonnets voisins quelconques.

I. Approximation basse température.

A basse température, le système ne sera pas loin de son état d'énergie minimum $\theta_i \approx 0$. Nous pouvons donc approximer $\cos(\theta) \approx 1 - \theta^2/2$. Par ailleurs, nous savons que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-au^2} du = \sqrt{\pi} a^{-1/2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-au^2} du = (\sqrt{\pi}/2) a^{-3/2}$$

fonction de partition approchée. Dans ces conditions, calculer exactement la fonction de partition Z_1 pour un angle θ_i quelconque, en supposant que les angles varient de $] -\infty, +\infty[$ (la faible valeur de T nous assure que de toute façon, les grands angles ne contribuent pas à l'intégrale, nous pouvons relâcher donc la contrainte sur les bornes). Donner la densité de probabilité $p(\theta)$ d'observer un angle θ entre deux bâtonnets quelconque.

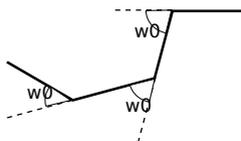


FIGURE 9.3. – Un polymère, vue comme la jonction de $N + 1$ bâtonnets rigides.

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

fluctuations d'angle entre voisins. Montrer que l'angle moyen $\langle \theta \rangle = 0$ et calculer les fluctuations d'angle entre deux bâtonnets voisins

$$\langle \theta^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \theta^2 p(\theta) d\theta$$

Sachant que nous avons supposé les angles petits, que veut on dire par basse température?

fluctuations d'angle entre monomère distants Une autre quantité intéressante est Ψ_n , l'angle entre le monomère $n + 1$ et le monomère 1. Expliquer pourquoi

$$\Psi_n = \sum_{i=1}^n \theta_i$$

En utilisant l'indépendance entre les angles θ_i , calculer $\langle \Psi_n^2 \rangle$.

II. Calcul sans approximation.

Pour aller plus loin, nous devons connaître un peu plus les fonctions de Bessels (voir le problème précédent). A partir de maintenant, nous utilisons la forme exacte de l'énergie.

fonction de partition. Calculer la fonction de partition exacte Z_1 d'un angle θ_i . En déduire la densité de probabilité $p(\theta)$ d'observer un angle θ entre deux monomère.

moyenne du cosinus d'angle. Calculer la valeur moyenne du cosinus d'un angle

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \cos \theta p(\theta) d\theta$$

Quel est la limite quand $T \ll J$? Que peut-on dire alors de l'angle θ ? Vérifier qu'en utilisant la relation $\cos \theta \approx 1 - \theta^2/2$ nous retrouvons la même valeur qu'à la question 3.

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

HT. Que vaut $\langle \cos \theta \rangle$ à haute température quand $T \gg J$ (donner l'expression comme un polynôme de J/T) ? Que vaut $\langle \sin \theta \rangle$? Comment peut-on interpréter physiquement ce résultat ?

Corrélation. Une quantité très intéressante à connaître est $\langle \cos \Psi_n \rangle$. Expérimentalement, c'est cette quantité que l'on mesure pour connaître les propriétés élastiques d'un polymère (voir par exemple la figure 9.4). En remarquant que

$$\Psi_n = \Psi_{n-1} + \theta_n$$

et en utilisant la relation $\cos(a+b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b$ et l'indépendance entre les angles, démontrer par récurrence que

$$\langle \cos \Psi_n \rangle = \lambda^n \tag{9.2}$$

où vous préciserez la valeur de λ .

Rayon. Soit l'axe x défini par l'orientation du premier monomère et R la projection de l'extrémité du monomère n sur cet axe. Nous noterons a la taille de chaque monomère. Démontrer que

$$R/a = 1 + \sum_{i=1}^n \cos(\Psi_i)$$

en déduire que

$$\langle R/a \rangle = (1 - \lambda^n)/(1 - \lambda)$$

III. Quantités thermodynamique.

Energie moyenne. Calculer l'énergie moyen par angle entre bâtonnets voisins. Vous pouvez utiliser directement

$$u = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta}$$

où $\beta = 1/T$. Donner l'expression de u dans le cas $T \ll J$ (BT) et $T \gg J$ (HT).

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

Chaleur spécifique. Calculer l'expression de la chaleur spécifique par angle C_v . Donner la limite $T \gg J$. (si nous avons un peu plus de temps, nous aurions pu démontrer que la limite basse température est $C_v = 1/2$).

IV. Commentaire final.

La relation (9.2) définit une "longueur de persistance" du polymère $\ell_p = a \log \lambda$: un polymère paraît droit à cette échelle. Autrement dit, connaissant l'orientation du polymère à un endroit, son orientation ℓ_p plus loin ne sera pas très différent. Le cytosquelette des cellules est formé d'un polymère appelé microtubule dont la longueur de persistance est de l'ordre du cm, bien supérieur à la taille de la cellule ; le chromosome mitotique (fig.9.4) a une longueur de persistance de l'ordre du micron.

9.4. Alliage binaire : cristal à une dimension.

I. Préliminaire mathématique.

Nous connaissons la relation binomiale

$$\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \lambda^n = (1 + \lambda)^N \quad (9.3)$$

1. Démontrer que

$$\sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} \lambda^n = N\lambda(1 + \lambda)^{N-1} \quad (9.4)$$

[Help : penser à dériver les deux côtés de l'égalité (9.3).]

II. Le problème.

Considérons un cristal unidimensionnel, formé à part égal d'atome A et B . Nous allons dans ce problème nous intéresser qu'aux degrés de conformation de cet alliage (la disposition des A et B les uns par rapport aux autres) et calculer les quantités statistiques y relevant. L'énergie d'interaction entre les atomes est la suivante : quand deux sites voisins sont occupés par des atomes de même type, l'énergie d'interaction

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

est $E = 0$. Quand deux sites voisins sont occupés par des atomes de types différents, l'énergie d'interaction est $E = \epsilon$. Nous voyons ainsi que si $\epsilon < 0$, les atomes auront tendance à s'alterner, tandis que si $\epsilon > 0$, les atomes auront tendance à se grouper de façon uniforme. C'est ce que nous allons étudier.

Un micro-état de la conformation est de la forme suivante :

$$\eta_i = \{A, A, A, B, A, B, A, B, B, B, A, \dots\}$$

L'énergie d'un tel micro-état est donné par le nombre de voisins de type AB . Dans l'exemple ci-dessus, l'énergie est 6ϵ (au moins). Une méthode plus astucieuse pour représenter les micro-état et de fixer le premier atome à A par exemple, et représenter les atomes par 0 ou 1 selon que leurs voisin de gauche est de même type qu'eux ou non. Dans l'exemple ci-dessus, on peut représenter le micro-état par

$$\eta_i = A, \{0, 0, 1, 1, 1, 1, 1, 0, 0, 1, \dots\}$$

(Voir figure 9.5). Pour calculer l'énergie d'un micro-état, nous devons juste compter le nombre de 1.

III. Le calcul.

1. Donnons nous N nombre, soit des 0 soit des 1. De combien de façon on peut avoir n nombre 1 parmi ces N nombres ? Quelle est l'énergie d'une telle conformation ?
2. Calculer la fonction de partition Z des conformation d'un alliage formé de N atomes (nous considérons l'atome 0 fixé et n'en tenons pas compte).
3. Calculer l'énergie moyen U et la chaleur spécifique C_v de l'alliage, dues aux conformations. Tracer U en fonction de la température.
4. Quel est la probabilité d'observer n nombre 1 ? Calculer alors $\langle n \rangle$ exactement. Quelle est la relation entre U et $\langle n \rangle$?

IV. Réflexion sur le modèle.

Le modèle ci-dessus est une variante du modèle d'Ising en magnétisme. Le calcul ci-dessus montre que l'énergie interne et autres quantités thermodynamiques sont des

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

fonctions continues de la température, et qu'il n'y a pas de *transition de phase* entre une phase ordonnée et désordonnée à une dimension. Un argument très similaire à celui-ci a été utilisé par Landau pour affirmer de façon générale qu'il ne peut y avoir de transition de phase dans les systèmes unidimensionnelles : le coût énergétique d'un défaut dans la phase ordonnée est fixe, tandis que le gain en entropie (à basse concentration de défaut) est immense.

On connaît cependant quelques systèmes uni-dimensionnelles où il y a des transition de phase. La raison de leur existence est que le coût énergétique d'un défaut peut-être plus élevé qu'une quantité fixe. Un exemple est celui de la fusion des polymères, comme on le verra au problème suivant.

9.5. Intégrales de chemins et la physique des polymères.

Introduction aux Chaînes de Markov, déduction de l'équivalent de l'équation maîtresse à partir des propagateurs. Après l'introduction de la méthode générale, application à une ligne piégée dans un potentiel attractif.

9.6. Intégrales de chemins en mécanique quantique.

Très courte section pour montrer l'analogie Ph.Stat-M.Q.

9.7. Le frigidaire à base de son.

9.8. Effet pelletier.

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

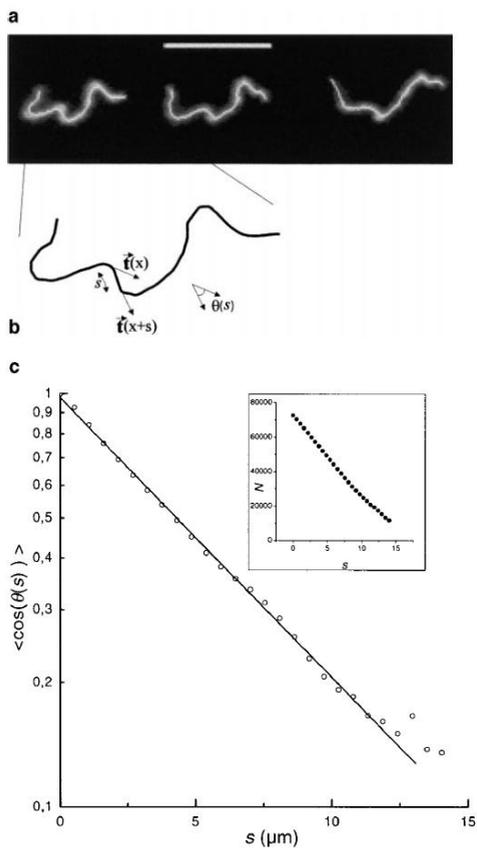


FIGURE 9.4. – Mesure de l'élasticité des chromosome mitotique afin de comprendre leurs structure interne. La figure du haut représente des photographies de chromosomes à différent instant. L'angle θ sur cette figure correspond à l'angle Ψ dans notre énoncé. Notez également que l'axe y est en échelle logarithmique. [Source : Journal of Cell Biology, 1999.]

9. Quelques développements sous forme de problèmes.

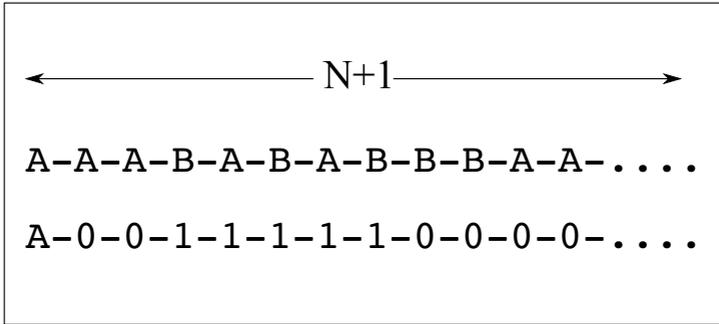


FIGURE 9.5. – Une conformation d'un alliage binaire et sa représentation par des 0,1

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

La mécanique quantique a été formulée, pratiquement dès l'origine¹, en terme probabiliste. On peut dire alors que la physique statistique des systèmes quantiques est doublement probabiliste. A vrai dire, à certains égards, la formulation quantique paraît plus simple, puisque les probabilités ont été intégrées dès la formulation et nous ne sommes pas astreints à les introduire de façon acrobatique comme en physique classique.

Prenons une particule isolée du monde. L'évolution du système est donnée par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\partial_t\psi = H\psi \tag{10.1}$$

la fonction $\psi(\mathbf{r}, t)$, qu'on appelle la fonction d'onde est reliée à la probabilité comme nous le verrons plus tard. L'opérateur H est un opérateur linéaire, c'est à dire un objet mathématique qui prend une fonction en entrée et produit une fonction en sortie. Des exemples de tels opérateurs sont par exemple d/dx (qui à la fonction $f(x)$ associe la fonction $f'(x)$) ou la TF, qui à la fonction $f(x)$ associe la fonction $\tilde{f}(q) = \int_I f(x) \exp(-iqx)dx$. L'équation (10.1) est juste une façon condensée d'écrire une équation à dérivée partielle régissant l'évolution de la fonction ψ .

10.1. Un peu de mathématiques des opérateurs linéaires.

Oui, mais pas seulement. Ecrire l'équation à dérivée partielle de Schrödinger sous la forme (10.1) nous permet de nous libérer des détails et de nous concentrer sur l'essentielle. Une évolution très similaire s'est produite pour la résolution des systèmes

1. Depuis la conférence Solvay de 1927 et la triomphe l'interprétation de Copenhague.

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

algébriques à n équations et m inconnues : au lieu d'écrire pour chaque problème un système différent et se concentrer sur la résolution effective avec des coefficients donnés, les scientifiques ont écrit ces équations sous forme

$$Ax = b \tag{10.2}$$

où l'inconnu x et le second membre b sont des *vecteurs* et A une matrice. A partir de ce moment, nous pouvons nous concentrer sur les propriétés très générales de la matrice et donner des réponses générales sur l'existence des solutions et la façon effective de les construire une fois pour toute.

A partir de la fin du XIX^{ème} siècle, les scientifiques² se sont rendu compte que résoudre des équations différentielles linéaires (ordinaire ou à dérivées partielles) a d'énorme similarité avec la résolution des systèmes algébriques, que c'est pratiquement la même chose si l'on considère les fonctions comme des vecteurs, et les opérateurs comme H ou ∂_t dans l'équation (10.1) comme des matrices. La seule complication, minime par ailleurs, est que ces vecteurs et matrices ont une infinité d'éléments. Ainsi, le produit scalaire entre deux vecteurs 'classique' à composantes complexes s'écrit

$$(x, y) = \sum_{i=1}^n x_i^* y_i$$

De même, entre deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$, et en utilisant les notations de Dirac, on écrira

$$\langle f | g \rangle = \int_I f^*(x) g(x) dx$$

En algèbre linéaire, une expression quadratique du genre $I = \sum_{ij} a_{ij} x_i y_j$ (que l'on rencontre par exemple dans l'oscillateur harmonique et l'élasticité en général) s'écrit

$$I = (x, Ay)$$

2. Beaucoup de personnes ont contribué à cette évolution. Le nom de David Hilbert et l'école qu'il a organisé autour de lui à Gottingen s'y dégage particulièrement. Il a laissé son nom à un ensemble appelé espace d'Hilbert, de fonctions que nous utilisons pratiquement toujours en physique. Une très bonne référence sur le sujet est le livre de Lanczos, 'linear operators' paru chez Dover et disponible à un prix modique. Une énoncée rapide des opérateurs linéaires peut également se trouver dans mon cours de mathématiques supérieurs disponible sur le web.

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

c'est à dire le produit scalaire du vecteur x avec le résultant de l'application de la matrice A au vecteur y . Pour deux fonctions, nous écrirons

$$\langle f|Ag\rangle = \int_I f^*(x) (Ag(x)) dx$$

où A est un opérateur comme par exemple d/dx .

Dans le monde des opérateurs, certains jouent un rôle particulier, surtout en physique. Supposons que A est tel que, quelque soit les fonctions f et g ,

$$\langle f|Ag\rangle = \langle Af|g\rangle$$

on dit que l'opérateur est auto-adjoint ou Hermitien. l'opérateur $P = id/dx$ dans l'espace des fonctions dérivables et de carré sommables est hermitien³. Une matrice de coefficient a_{ij} tel que $a_{ij} = a_{ji}^*$ est une matrice hermitienne. Pour les opérateurs Hermitiens, nous cessons de distinguer à quelle fonction on l'applique et on note la forme quadratique $\langle f|A|g\rangle$ pour bien mettre en valeur cette propriété.

Les opérateurs Hermitiens sont toujours diagonalisables, c'est à dire que nous pouvons trouver un ensemble (infini, si on parle de fonctions) de fonction f_n tel que l'application de l'opérateur Hermitien A soit sans complication :

$$Af_n = \lambda_n f_n$$

où λ_n est un nombre appelé valeur propre (f_n elle même est appelé fonction propre). Par exemple, pour l'opérateur $P = id/dx$, les fonctions $f_q(x) = \exp(iqx)$ sont des fonctions propres, associées à la valeur propre $-q$.

Notre définition de diagonalisable n'est pas encore satisfaisant. De plus, les fonctions f_n constituent une base de l'espace des fonctions, c'est à dire que *n'importe quelle fonction* peut s'écrire comme une combinaisons linéaire des f_n . Par exemple, il ne vous a pas échappé que les fonctions $\exp(2i\pi nx/L)$ constituent la base de Fourier, et que toute fonction de carré sommable sur l'intervalle $[0, L]$ peut s'écrire

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n \exp\left(\frac{2i\pi nx}{L}\right)$$

3. Il suffit de faire une intégration par partie

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

où le coefficient c_n se calculent très facilement ⁴

Pourquoi faire tout ce chemin, qu'est ce qu'on y gagne? On gagne la résolution générale des équations à dérivées partielles du genre (10.1). Supposons que nous connaissons les fonctions propres de l'opérateur H , et que nous cherchons une fonction inconnue $\psi(x, t)$ obéissant à l'équation (10.1). Nous pouvons décomposer $\psi(x, t)$ sur la base des fonctions propres f_n de H et écrire

$$\psi(x, t) = \sum_n a_n(t) f_n(x)$$

A chaque instant t , la fonction $\psi(x, t)$ peut s'écrire comme une combinaisons linéaires des fonctions de la base $f_n(x)$. Évidemment, d'un instant à l'autre, la forme de la fonction change, c'est pourquoi les coefficients a_n doivent dépendre du temps $a_n = a_n(t)$. En remplaçant la décomposition ci-dessus dans l'équation différentielle originale, nous trouvons

$$i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) f_n(x) = \sum_n E_n a_n(t) f_n(x) \quad (10.3)$$

où cette fois, la n -ième valeur propre de H est appelé E_n . Comme les f_n constitue une base ⁵, nous devons nécessairement avoir l'égalité pour *chaque* valeur de n ; la

4. Par la formule

$$c_n = (1/L) \int_0^L f(x) \exp(2i\pi x/L) dx$$

5. Ceci est une conséquence de l'indépendance linéaire, un terme chic pour dire que la seule façon par exemple d'avoir

$$a \sin(x) + b \cos(x) = 0$$

quelque soit la valeur de x est d'avoir $a = b = 0$. Les deux fonction $\sin(x)$ est $\cos(x)$ sont linéairement indépendante. Par contre, pour avoir

$$ax^2 + bx + c(x-1)^2 + d = 0$$

quel que soit x , on peut avoir $a = d = -c = b/2$. Les fonctions $1, x, x^2, (x-1)^2$ ne sont pas indépendantes, puisque l'on peut écrire l'une comme une combinaison linéaire des autres. Des fonctions constituant une base sont indépendantes par définition. Nous pouvons réécrire l'équation (10.3) sous la forme

$$\sum_n (i\hbar \dot{a}_n(t) - E_n a_n(t)) f_n(x) = 0$$

Comme les fonctions $f_n(x)$ sont indépendantes, les coefficients doivent nécessairement être nul.

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

résolution de l'équation différentielle ordinaire nous donne alors

$$a_n(t) = A_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right)$$

où les A_n sont des constantes. Nous pouvons donc donner la solution générale de l'équation linéaire (10.1) sous la forme⁶

$$\psi(x, t) = \sum_n A_n e^{-i(E_n/\hbar)t} f_n(x) \quad (10.4)$$

au temps $t = 0$, nous connaissons la forme de notre fonction, c'est ce qu'on appelle la condition initiale. Nous avons donc

$$\psi(x, 0) = \sum_n A_n f_n(x)$$

Comme $\psi(x, 0)$ est connue, nous connaissons également les coefficients A_n . Nous voyons donc que la résolution d'une équation linéaire de type (10.1) nécessite seulement la connaissance des fonctions et valeurs propres de l'opérateur H , mais que la méthode est aussi générale que de noter la solution de l'équation (10.2) par

$$x = A^{-1}b$$

Sans même résoudre un système en particulier, nous pourrions dire énormément de chose sur la structure des solutions.

Ce que nous venons de voir n'est en rien spécifique à la mécanique quantique. Que vous soyez en train de résoudre les déformations et les ondes dans une poutre ou une plaque, calculer la répartition de la chaleur dans un milieu, ... Vous utilisez toujours la technique décrit ci-dessus. Le point commun de ces équations est d'être linéaire.

Exemple classique : la corde vibrante. Prenons une corde élastique tendue; repérons sa forme par la fonction $u(x, t)$, où u désigne l'écart à la ligne horizontale à

6. Pour les premiers physiciens découvrant le calcul linéaire, cette façon d'exprimer la solution a pris le nom un peu pompeux d'«interprétation de Schrödinger»

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

l'abscisse x et à la position t . Le lecteur sait probablement que l'équation qui régit l'évolution de u s'appelle l'équation d'onde

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (10.5)$$

où c est une constante reliée à l'élasticité de la corde k et sa densité linéaire ρ : $c^2 = k/\rho$. Cette équation s'obtient en écrivant la loi de la mécanique Newtonienne $F = m\gamma$ appliquée à une portion de corde compris entre x et $x + dx$; le premier terme de l'équation est l'accélération verticale de cette portion et le deuxième terme la force exercée sur elle par les portions voisines. Posons maintenant

$$\psi(x, t) = \partial_t u(x, t) + c \partial_x u(x, t) \quad (10.6)$$

à partir de la fonction réelle inconnue u nous construisons une nouvelle fonction inconnue. Si maintenant nous dérivons l'expression ci-dessus une fois par rapport au temps, une fois par rapport à l'espace, et que nous soustrayons les deux nouvelles équations, nous trouvons

$$\partial_t \psi = c \partial_x \psi \quad (10.7)$$

qui est une équation différentielle de premier ordre, donc à priori plus simple à résoudre. Nous aurions pu également poser

$$\psi^\dagger(x, t) = \partial_t u(x, t) - c \partial_x u(x, t)$$

et en faisant les mêmes opérations, aboutir à l'équation

$$\partial_t \psi^\dagger = -c \partial_x \psi^\dagger \quad (10.8)$$

Nous fixons la corde à ces deux extrémités $0, L$; nous avons donc $u(0, t) = u(L, t) = 0$; $\partial_t u(0, t) = \partial_t u(L, t) = 0$. Donc $\psi(0, t) = \psi(L, t) = 0$. Les valeurs propres de l'opérateur $c \partial_x$ sont les fonctions $f_n(x) = \exp(2i\pi n x/L)$ et la valeur propre associée à ces fonctions sont $\lambda_n = n 2i\pi c/L$. D'après ce que nous venons de dire plus haut, la solution générale de l'équation (10.7) (ou (10.8)) est donnée par

$$\psi(x, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{\lambda_n t} f_n(x)$$

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

De plus, les conditions aux bords nous impose la conditions $A_n = -A_{-n}$. Le lecteur connaît probablement cette technique de résolution de l'équation d'onde sous le nom d'analyse de Fourier.

L'énergie totale stockée dans la corde est la somme de son énergie cinétique et potentielle

$$\mathcal{E} = \int_I \left\{ \frac{\rho}{2} (\partial_t u)^2 + \frac{k}{2} (\partial_x u)^2 \right\} dx$$

que nous pouvons simplement écrire à l'aide de nos nouvelle fonctions ψ et ψ^\dagger :

$$\mathcal{E} = \frac{\rho}{2} \int_I \psi \psi^\dagger dx$$

ou en utilisant une notation similaire à celle de Dirac,

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \left\langle \psi \left| \frac{\rho}{2} \right| \psi^\dagger \right\rangle$$

Un observateur peut mesurer l'énergie de la corde de la façon suivante : une caméra prend deux photos successives de la corde, calcule $\partial_t u$ (la vitesse verticale de la corde) et $\partial_x u$ (la forme de la corde) en tout point, en déduit les deux fonctions ψ et ψ^\dagger , les multiplie point à un point et intègre le résultat. Ceci peut se faire dans le cadre des TP de première année d'université. L'observateur constatera qu'il peut obtenir toutes les valeurs possible pour \mathcal{E} , en fonction de la forme initiale imprimée à la corde.

10.2. La mécanique quantique.

Nous devons maintenant donner un sens physique à la fonction ψ de l'équation de Schrödinger (10.1), analogue à la déformation de la corde de l'exemple précédent. C'est cela qui a beaucoup troublé les premiers physiciens. Bien avant l'introduction de l'équation de Schrödinger en 1926, les physiciens avaient buté sur les valeurs propres de l'Opérateur H , sans vraiment le comprendre. Un des premiers systèmes étudiés était l'atome d'Hydrogène, dont on peut mesurer l'énergie par des techniques de spectrométrie. Le fait incompréhensible pour les physiciens était que toutes les énergies n'étaient pas possible⁷. Pour revenir à l'exemple ci-dessus, c'est comme

7. Le spectre des raies était composé de pics et n'était pas continu.

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

si la corde vibrante n'acceptait de prendre que certaines formes correspondant à un nombre restreint d'énergies. Au fur et à mesure des nouvelles expériences, ce constat s'est généralisé à tous les systèmes quantiques étudiés. Pendant vingt années, les physiciens ont élaboré un langage kabbalistique de règle de quantification, avant d'accepter de le graver dans le marbre sous forme d'un nouveau postulat ajouté à la mécanique de Schrödinger vers 1930⁸ comme suit.

Un système quantique est décrit par une fonction ψ , dont l'évolution est donnée par l'équation de Schrödinger (10.1), où l'opérateur H est spécifique au système étudié. Nous pouvons mesurer les propriétés physiques du système; ces propriétés (impulsion, énergie, moment, ...) sont représentées par des opérateurs linéaires *hermitien* agissant sur l'état ψ . Par exemple, l'impulsion à une dimension est associée à l'opérateur $i\hbar\partial_x$. On appelle d'habitude les propriétés physiques des *observables*. La valeur de l'observable O est un nombre et s'obtient à travers l'intégrale

$$\langle O \rangle = \int_I \psi^* O \psi dx \quad (10.9)$$

$$= \langle \psi | O | \psi \rangle \quad (10.10)$$

Pour mesurer cette valeur, nous devons construire un appareil de mesure, analogue à notre exemple de caméra ci-dessus. Les physiciens se sont alors rendu compte que l'appareil, à chaque mesure, trouve une valeur appartenant seulement à l'ensemble $\{o_1, o_2, \dots, o_n, \dots\}$ correspondant aux valeurs propres de l'opérateur O . Si nous préparons un grand nombre de systèmes identiques avec le même état ψ , la moyenne des valeurs o_1, \dots, o_n obtenues à chaque mesure correspond à la valeur théorique donnée par (10.9).

Nous pouvons formaliser tout cela par les notations de Dirac qui sont incroyablement utiles pour faire nos calculs sans confusions et distinguer entre les objets 'fonction' et 'nombre'. Les fonctions étant des vecteurs à infinité de composantes, nous les noterons comme des vecteurs colonnes, par le symbole $| \rangle$. La fonction f_n par exemple sera notée⁹ $|f_n\rangle$ ou tout simplement, quand il n'y a pas d'ambiguïté,

8. La plus belle et déterminante exposée de cette façon de voir la théorie a été donné par Paul Dirac dans son livre de 1932.

9. nous n'avons pas écrit $f_n(x)$, puisque x est une des variables possibles pour décrire l'état; Nous aurions pu écrire la fonction dans la base de fourier, comme $f_n(q)$. Le choix de la variable nous indique déjà quel observable nous voulons étudier.

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

$|n\rangle$. Le produit scalaire entre deux états sera noté $\langle m|n\rangle$ et nous pouvons interpréter $\langle m|$ comme un vecteur ligne.

Soit maintenant les fonctions propres de l'observable O , qui constituent comme il se doit, une base que nous supposons orthonormée¹⁰. Un état quelconque $|\psi\rangle$ du système peut toujours s'écrire comme une combinaison linéaire des vecteurs de la base propre de O :

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle$$

et la valeur de l'observable O quand le système est dans l'état $|\psi\rangle$ est donc donnée par

$$\langle \psi|O|\psi\rangle = \sum_n \lambda_n a_n^* a_n \quad (10.11)$$

En ce qui nous concerne, nous pouvons dire que le coefficient $a_n^* a_n$ est la *probabilité*¹¹ de trouver le système dans l'état $|n\rangle$. La valeur de l'observable O est donc la moyenne de ses valeurs propres, pondéré par les probabilités de présence dans les divers états¹².

La valeur de l'observable O est un nombre qui dépend du temps. Comme l'état $|\psi\rangle$ évolue dans le temps, à priori la quantité $f(t) = \langle \psi|O|\psi\rangle$ le fait aussi. Un calcul rapide nous montre cependant que si les deux opérateurs OH et HO sont identique,

10. A partir du moment où nous avons une base, nous pouvons la rendre orthonormée, tel que $\langle m|n\rangle = \delta_{m,n}$. Le lecteur a sûrement déjà vu que des vecteurs propres associés à deux valeurs propres différents pour un opérateur Hermitien sont orthogonaux. Les vecteurs propres associés à même valeur propre peuvent être réordonnés par combinaison linéaire pour le devenir.

11. Quand on veut mesurer la *position* de la particule, on applique l'opérateur linéaire X : $X\psi = x\psi(x)$. Les fonctions propres de cet opérateur sont les distributions de Dirac $\delta(x - x_0)$ et la fonction ψ peut s'écrire

$$\psi(x) = \int_y \psi(y)\delta(x - y)dy$$

nous voyons alors que $\psi(x)$ prend la signification des coefficients a_n ci-dessus et par conséquent, $\psi^*(x)\psi(x)$ est la (densité) de probabilité de présence au point x . Si nous étudions l'impulsion, nous aurions du utiliser les fonctions propres $\exp(iqx)$ comme base, et $\tilde{\psi}(q)^* \tilde{\psi}(q)$ aurait été la (densité) de probabilité de trouver le système avec l'impulsion q .

12. Ces vingt dernières années, la compréhension de la mesure a beaucoup progressé et est associée au phénomène de décohérence. Le postulat de la mesure introduit de force peut se comprendre comme une conséquence d'interaction de système macroscopique et microscopique. Voir par exemple les cours de Claude Cohen-Tannoudji au Collège de France.

alors $f(t)$ reste constante¹³ et par conséquent, les probabilités de présence dans les divers états ne changent pas. En particulier, si l'observable est l'énergie elle-même, si nous avons préparé le système dans un certain état, elle y reste.

10.3. La matrice densité.

Le calcul de la précédente section était assez simple, puisque nous utilisons les fonctions propres de l'opérateur O pour décrire le système. Le calcul n'est pas tellement plus compliqué si la base utilisée n'est pas une base propre de l'opérateur O . Considérons le système décrit par l'état ψ :

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle$$

les $|n\rangle$ constituant une base orthonormale. Soit maintenant, pour un opérateur O quelconque,

$$q_{nm} = \langle n|O|m\rangle$$

Nous voyons alors que

$$\langle \psi|O|\psi\rangle = \sum_{n,m} a_n^* a_m q_{nm} \tag{10.12}$$

Ceci généralise l'expression (10.11) ; nous voyons que nous sommes ramenés au cas précédent si la matrice q_{nm} est diagonale, *i.e.* si les états $|n\rangle$ sont fonction propre de l'opérateur.

Il est courant de présenter l'expression (10.12) sous forme matricielle. Comme les éléments q_{nm} peuvent représenter une matrice, nous pouvons également poser $\rho_{mn} = a_n^* a_m$ et écrire

$$\langle \psi|O|\psi\rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} q_{nm} = \text{trace}(\rho q)$$

la dernière expression s'obtient à partir des règles élémentaires du calcul matricielle, la trace étant la somme des éléments diagonaux d'une matrice¹⁴.

13. Ceci n'a rien de quantique, c'est une simple application de la linéarité des équation.

14. Ceci est une définition un peu simpliste. A chaque opérateur linéaire, nous pouvons associer

L'opérateur ρ est appelé la *matrice densité*. Elle contient le même niveau d'information que la fonction $|\psi\rangle$. Sa manipulation est cependant plus facile (fondamental), surtout pour les systèmes à N particules.

10.4. Physique Statistique des systèmes quantiques.

Évidemment, l'observable qui nous intéresse le plus en physique statistique est l'énergie, qui est justement relié à l'opérateur H (appelé l'Hamiltonien) de l'équation de Schrödinger (10.1). Soit E_n les valeurs propres de l'opérateur H associées aux états propres $|n\rangle$. Considérons maintenant un système quantique en interaction avec son environnement à température T et à l'équilibre. Le postulat de Gibbs s'énonce très naturellement : la probabilité de trouver (mesurer) le système dans l'état $|n\rangle$ (fonction propre de H) est

$$P(n) = \frac{1}{Z} e^{-E_n/T}$$

et ce postulat se comprend beaucoup mieux qu'en mécanique classique. Nous avons donné un aperçu du chemin vers ce résultat en 12.2. Reformulons ce que nous venons de dire : le système quantique à température T est dans l'état $|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle$, c'est à dire une superposition d'état propre $|n\rangle$ d'amplitude a_n , et les valeurs des amplitudes sont telle que

$$a_n a_n^* = P(n) = \frac{1}{Z} e^{-E_n/T} \quad (10.13)$$

Pour nous clarifier les idées, prenons le cas d'une particule à une dimension dans un puits de potentiel carré de bord infini : $V(x) = 0$ pour $x \in [0, L]$, $V(x) = \infty$ sinon. C'est l'exemple le plus simple que l'on trouve au début de tout les livres de mécanique quantique. Les fonctions propres et les énergies associées, résultat de la résolution de l'équation de Schrodinger, sont données par

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L) \quad n = 1, 2, \dots \\ E_n &= n^2 E_0 \end{aligned}$$

un certain nombre de scalaires qui reflètent les propriétés de cet opérateur et ne dépendent surtout pas de la base choisi pour représenter matriciellement l'opérateur. Les deux plus fondamentaux scalaire sont la trace et le déterminant, qui ont des interprétations géométriques simple. Une fois que nous avons choisi une base, et donc une représentation matricielle, leur calcul effectif peut s'effectuer avec les règles d'algèbre linéaire usuelles.

10. Physique statistique des systèmes quantiques.

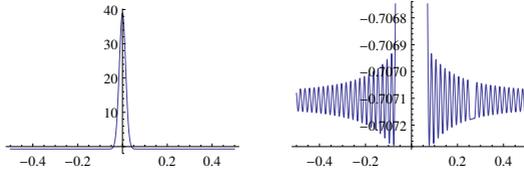


FIGURE 10.1. – La fonction d’onde d’une particule dans un puit de potentiel carré, pour $T \sim 1000E_0$. La figure représente la sommation sur les 100 premiers fonctions propres. La fonction d’one devient une gaussienne dont la largeur est donné par la longueur thermique de Debroglie.

où E_0 est l’énergie fondamental $E_0 = \pi^2\hbar^2/2mL^2$. La fonction d’onde de la particule s’obtient en superposant ces fonctions propres avec les amplitudes données par l’équation (10.13). La figure 10.1 montre la forme de la fonction d’onde, qui devient une gaussienne à haute température $T \gg E_0$. Un peu plus de calcul nous montre que l’extension de la gaussienne est précisément donnée par la longueur thermique de Debroglie, $\Lambda = \hbar/\sqrt{2\pi mT}$.

Pour voir cela, il nous suffit de calculer $\langle\langle X^2 \rangle\rangle - \langle\langle X \rangle\rangle^2$, où les deux brakets signifient les deux moyennes quantiques et thermiques. Pour calculer cette valeur, il nous faut représenter l’opérateur X^2 dans la base propre :

$$X^2 = \langle n|X^2|m\rangle |n\rangle\langle m|$$

Posons

$$q_{nm} = \langle n|X^2|m\rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x^2 \sin(n\pi x/L) \sin(m\pi x/L) dx$$

Nous obtenons alors

$$\langle\langle \psi|X^2|\psi\rangle_Q \rangle_T = \sum_{n,m} a_n^* a_m q_{nm}$$

Nous laissons au lecteur la fin du calcul ci-dessus.

11. Le gaz quantique.

11.1. Concepts généraux.

Jusque là, nous avons traité le cas des systèmes pas ou peu corrélés. Dans la plupart des systèmes à basse température cependant, les phénomènes quantiques deviennent dominant et les corrélations ne peuvent plus être négligés. Nous allons étudier ces systèmes d'un peu plus près, établir ce que veut dire "basse température", voir d'où vient ce fameux facteur $1/N!$ des systèmes indiscernables, la longueur de Debroglie, etc. A vrai dire, tout ce que nous avons fait jusque là n'est qu'une approximation des systèmes quantiques.

Dans ce chapitre, nous allons traiter essentiellement le cas des particules sans interactions les uns avec les autres,¹. A priori, il peut paraître étrange de parler de système de particules sans interaction *et* corrélées : dans notre conception classique des particules, ces deux notions vont main dans la main. Aux petites échelles (ou aux basse température) cependant ceci n'est plus le cas.

Considérons un système physique ayant des niveaux d'énergie discrets énumérés par l'indice i ($i = 0, 1, 2, \dots$). Remplissons ce système de N particules. Nous supposons que la présence de ces particules ne modifie pas les niveaux d'énergie ϵ_i . Ceci est une très grosse approximation à priori. Prenons par exemple le cas d'un solide où les ions sont posés aux nœuds du réseau cristallin et les électrons baignent dans le potentiel d'ensemble ; la charge portée par les électrons est du même ordre que celle portée par les ions, pourtant nous traiterons les électrons comme des particules indépendantes, ne modifiant pas le potentiel dans lequel ils baignent et négligeant l'interaction entre eux ! Le lecteur avancé peut consulter un livre de mécanique quantique pour voir la justification de ces approximations, mais pour les physiciens du début de l'ère moderne, c'était la première chose possible à faire et il s'est avéré

1. La prise en compte des interactions se fera dans un chapitre plus avancé consacré à la seconde quantification

11. Le gaz quantique.

remarquablement bien pour de nombreux systèmes. Nous allons donc suivre cette approche pragmatique, soulignant les endroits où elle n'est plus valable et étudier au fur et à mesure ses limitations.

Revenons à nos N particules dans un système d'énergies ϵ_i . Chaque particule se trouvera à un certain niveau avec une certaine énergie. Nous savons que ces particules sont indiscernables, nous ne pouvons donc pas parler en terme de "particule 1 au niveau 4, particule 2 au niveau 254,..."". Tout ce que nous pouvons faire est de décrire un état du système par " n_0 particules se trouvent au niveau 0, n_1 au niveau 1, ...". Notons par le vecteur (n_0, n_1, \dots) cet état. Par exemple, pour un système à deux particules, les états possibles sont $(2, 0, 0, \dots), (0, 2, 0, 0, \dots), (1, 1, 0, 0, \dots)$. Pour éviter ces notations un peu lourdes, on regroupe tous les termes de la parenthèse dans un vecteur $\mathbf{n} = (n_0, n_1, n_2, \dots)$; contrairement aux vecteurs de la géométrie classique, ce vecteur possède un nombre infini de composant, mais sa manipulation n'est pas plus difficile. En mécanique quantique d'ailleurs, ce vecteur désignant un état est plus souvent noté $|n\rangle$. Le nombre de particules d'un état \mathbf{n} est donné par $\eta(\mathbf{n}) = \sum_i n_i$, c'est à dire simplement la somme de ses composants; si le nombre de particules est fixé à N , nous avons $\eta(\mathbf{n}) = N$. L'énergie d'un état \mathbf{n} est donnée par $E(\mathbf{n}) = \sum_i n_i \epsilon_i$.

Toute la beauté de la physique statistique est ici : nous avons formulé la physique du système de façon très différente, mais le concept fondamental reste le même : la probabilité de trouver (mesurer), à l'équilibre à température T , le système dans un état \mathbf{n} égale

$$P(\mathbf{n}) = (1/Z)e^{-E(\mathbf{n})/T}$$

Le facteur $Z = \exp(-F/T)$ comme d'habitude est un terme de normalisation pour que la somme de toutes les probabilités valent 1 :

$$e^{-F/T} = \sum_{\mathbf{n}} e^{-E(\mathbf{n})/T} \tag{11.1}$$

Nous avons en partie caché toute la difficulté dans la somme sur tous les états \mathbf{n} . Cette somme est en réalité une infinité de somme et s'écrit

$$\sum_{\mathbf{n}} = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots \sum_{n_k} \dots$$

avec la contrainte (qui rend tout vraiment difficile à calculer) $n_0 + n_1 + n_2 \dots = N$. Pour goûter vraiment à la difficulté, nous proposons au lecteur de résoudre le cas

11. Le gaz quantique.

d'un système où les énergies sont equi-réparties $\epsilon_i = i\epsilon$ et où nous avons seulement deux particules ; généraliser ensuite le calcul au cas de trois particules.

Au lieu de suivre ce chemin compliqué, nous ferons un passage par les transformées de Legendre. Nous avons déjà rencontré le cas où au lieu de calculer l'énergie libre d'un système à volume fixe, nous calculons l'enthalpie libre d'un système à *pression* fixe (et fixée par un réservoir extérieur) :

$$e^{-G/T} = \sum_i \sum_V e^{-(E(V)-PV)/T}$$

Une fois l'enthalpie libre calculée, nous pouvons toujours revenir à l'énergie libre (à volume fixe donc) par une transformation de Legendre. Du moment que nous savons calculer *un* potentiel thermodynamique, nous savons les calculer tous.

Pour enlever la contrainte de nombre de particules fixe, nous allons mettre notre système en contact avec un réservoir de particule fixant le potentiel chimique à μ et calculer le grand potentiel $J(T, \mu)$:

$$e^{-J/T} = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots e^{-(E(\mathbf{n})-\mu\eta(\mathbf{n}))/T} \quad (11.2)$$

cette fois sans aucune contrainte sur le nombre de particule. Une fois J calculé, nous pouvons prendre sa transformée de Legendre (si le besoin se faisait sentir) par rapport à μ pour revenir à $F(T, N)$. La forme particulièrement simple de $E(\mathbf{n})$ et $\eta(\mathbf{n})$, et le fait que $\exp(a+b) = \exp(a)\exp(b)$ nous permet d'écrire l'expression(11.2) comme

$$e^{-J/T} = \sum_{n_0} e^{-(\epsilon_0-\mu)n_0/T} \cdot \sum_{n_1} e^{-(\epsilon_1-\mu)n_1/T} \dots$$

et en appelant

$$f(x) = \sum_n e^{-nx} \quad (11.3)$$

nous voyons que tout ce que nous avons à calculer est

$$e^{-J/T} = \prod_i f((\epsilon_i - \mu)/T)$$

11. Le gaz quantique.

où l'indice i énumère les états. La simplification de l'expression (11.1) à celle de (11.2) paraît presque miraculeux, tout ce que nous avons à faire est de calculer efficacement la fonction f . En prenant le logarithme, nous trouvons

$$J = -T \sum_i \log (f ((\epsilon_i - \mu)/T))$$

Si $g(\epsilon)d\epsilon$ est le nombre d'état entre les énergies ϵ et $\epsilon+d\epsilon$ (voir l'appendice A.4), alors

$$J = -T \int_0^\infty g(\epsilon) f ((\epsilon - \mu)/T) d\epsilon$$

Probabilité de présence. Avant d'arriver là cependant, éclaircissons un dernier point : quelle est la probabilité $P(m_j)$ de trouver m particules à un niveau donné j ? Remarquez que cette question ne nécessite aucune information sur le nombre de particules dans les autres niveaux. Quand nous manipulons les probabilités $P(x, y)$ de deux variables aléatoires X, Y , la probabilité d'obtenir une valeur y particulière *quelque soit* x est

$$P(y) = \sum_x P(x, y)$$

La même chose s'applique précisément ici : la probabilité de trouver le système dans un état \mathbf{n} est $\exp(-(E(\mathbf{n}) - \eta(\mathbf{n}))/T) / \exp(-J/T)$; ils existent énormément d'état où le niveau j est rempli précisément par m particule : tous les état où les autres niveaux sont remplis par un nombre quelconque de particules. En effectuant cette sommation, nous trouvons le résultat simple

$$P(m_j) = \frac{e^{-m(\epsilon_j - \mu)/T}}{f((\epsilon_j - \mu)/T)} \tag{11.4}$$

Ce résultat est d'importance fondamentale et nous l'utiliserons souvent dans la suite.

Les bosons et les fermions. Nous pouvons maintenant nous occuper du calcul de la fonction f . Il se trouve que le monde contient deux types de particules : des fermions et des bosons. Pour les premiers, nous ne pouvons pas avoir plus qu'un fermions dans un état, et l'occupation de cet état est donc $n_j = 0, 1$. Pour les bosons,

11. Le gaz quantique.

il n'y a aucune limitation et $n_j = 0, 1, 2, \dots$. Ceci est un fait expérimental découvert par Pauli vers 1924² que l'on explique de nos jours par le comportement symétrique ou anti-symétrique de la fonction d'onde par permutation de particules. Il nous suffit ici de mentionner que les particules à spin entier (photons, ${}^2\text{H}$, ...) sont des bosons ; les particules à spin demi-entier (électron, proton, neutron, ...) sont des fermions³.

11.2. Gaz de fermions.

La surface de Fermi.

11.3. Gaz de Bosons.

Pour les bosons, la fonction $f(x)$ se calcule facilement :

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

Remarquons tout de suite que cette fonction n'existe que si $x > 0$. La probabilité de trouver m_j particule dans l'état j est donc donnée par

$$P(m_j) = \left\{ 1 - e^{-\beta(E_j - \mu)} \right\} e^{-\beta m_j (E_j - \mu)}$$

et le nombre moyen de particule dans cet état est

$$\langle m_j \rangle = \sum_{m_j} m_j P(m_j)$$

Cette quantité se calcule facilement, puisque $f'(x) = -\sum_n n \exp(-nx)$ et donc

$$\langle m_j \rangle = - \left. \frac{f'(x)}{f(x)} \right|_{x=\beta(E_j - \mu)} = \frac{1}{e^{\beta(E_j - \mu)} - 1} \quad (11.5)$$

2. voir le discours de Pauli pour son prix Nobel http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureate/lecture.pdf

3. La distinction n'est valide que dans un monde où l'espace a trois dimensions. Dans un monde bidimensionnel, toutes les particules sont des "anyons".

11. Le gaz quantique.

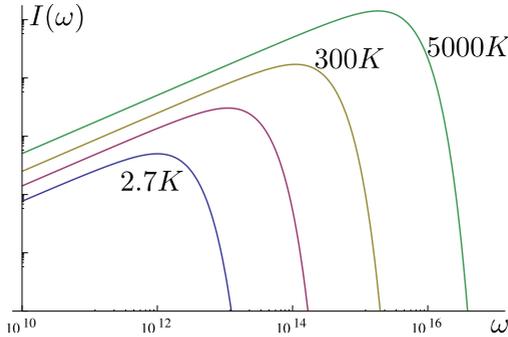


FIGURE 11.1. – La loi de Stefan (11.6) pour $T=2.7, 30, 300$ et 5000 K.

Gaz de Photon. Un des exemples le plus important d'un gaz de boson est un celui des photons. Les particules élémentaires baignent dans un champ électromagnétique : ils émettent et absorbent constamment des photons et une partie de l'énergie du système est stockée dans ce champs. Nous pouvons donc traiter le comportement thermodynamique du champ au même titre que celui des particules. Nous pouvons même faire mieux, traiter les particules matérielle et le champs comme deux systèmes en équilibre thermique et les traiter indépendamment l'un de l'autre. Le seul trait distinctif d'un gaz de photon est le fait que son potentiel chimique $\mu = 0$, nous pouvons créer et annihiler des photons sans incidence sur l'énergie libre.

Considérons un gaz de photons dans un volume $V = L^3$. Chaque niveau est indexé par trois nombre $\mathbf{j} = (j_1, j_2, j_3)$ comme précédemment. La fréquence de l'onde associé à ce niveau est donné par $\omega(\mathbf{j}) = (2\pi c/L)\sqrt{j_1^2 + j_2^2 + j_3^2}$ où c est la vitesse de la lumière. L'énergie de ce niveau⁴ est donnée par $\hbar\omega$. Il y a

$$g(\omega)d\omega = (L/2\pi c)^3\omega^2d\omega$$

mode dans l'intervalle $[\omega, \omega + d\omega]$. La densité d'énergie *moyenne* contenu dans cette

4. Voir la section 8.8 sur la corde vibrante. L'onde EM peut être traitée comme une superposition d'oscillateurs, via les séries de Fourier. L'énergie d'un oscillateur harmonique en mécanique quantique est donné par $\hbar\omega$ plus un terme constant que nous oublions sans pudeur ici.

11. Le gaz quantique.

intervalle est donc, d'après tous ce que nous venons de dire :

$$\begin{aligned}\langle E(\omega) \rangle &= \hbar\omega g(\omega) \langle m_j \rangle \\ &= C \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\end{aligned}\tag{11.6}$$

où C est une constante : $C = \hbar(L/2\pi c)^3$. Cette formule est très importante en physique, puisque cette densité peut-être mesurée directement : analyser la lumière émis par un corps chaud à travers un spectromètre, le spectre mesuré $I(\omega)$ est proportionnel à $\langle E(\omega) \rangle$. Dès la fin du XIXème siècle, ce spectre a été mesuré pour les corps chauds et en particulier pour les étoiles, et la forme de cette courbe a été appelé la loi de Stefan. La physique classique ne peut pas expliquer la forme de cette courbe (voir la discussion sur la divergence ultra-violette de la section 8.8) et cette contradiction a fait émerger la mécanique quantique. La conséquence pratique de cette loi est que le maximum du spectre est une lecture directe de la température du corps chaud. En négligeant le nombre 1 au dénominateur, nous trouvons

$$\omega^* = 3T/\hbar = (3K_B/\hbar)T^{(K)}$$

ou la deuxième ligne est pour les température mesurée en Kelvin (voir figure 11.1).

Dans les années 1960, des scientifique en train de calibrer leur radio-télescope se sont rendu compte qu'ils avaient un bruit parasite dont ils ne pouvaient pas s'en défaire, quelque soit la direction où ils pointaient leur télescope. En analysant le spectre, ils ont constaté que ce rayonnement parasite avait la forme exacte d'un rayonnement de corps noir correspondent à une température de 2.7K. C'est ce que l'on appelle de nos jours le fond diffus cosmologique et qu'on interprète comme la trace du big bang.

Condensation de Bose-Einstein. Revenons maintenant à un gaz de Bosons matérielle, comme par exemple des atomes de ${}^4\text{He}$, pour lesquelles le potentiel chimique a une valeur non-nulle. Le nombre moyen total de particule dans le système est donné par

$$\langle N \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} - 1}$$

Comme nous avons insisté, ceci est une équation qui relie les deux quantités N et μ : $N = N(\mu)$. Pour un système isolé, cette relation fixe en faite le potentiel chimique en

11. Le gaz quantique.

fonction du nombre de particule $\mu = \mu(N)$. Nous avons déjà indiqué que nos calculs ne sont valables que si $\mu > E_k$ pour tous les niveaux, ce qui implique essentiellement que $\mu > E_0$, l'énergie fondamentale du système. Nous pouvons réécrire la relation ci-dessus comme

$$\begin{aligned} N &= n_0 + N' \\ &= \frac{1}{e^{\beta(E_0 - \mu)}} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(E_k - \mu)} - 1} \end{aligned}$$

où n_0 est le nombre de particule dans l'état fondamental et N' le nombre de particule dans tous les autres états. Or, $N' = N'(\mu, T)$ est une fonction croissante de μ (et décroissante de température), et comme μ ne peut pas dépasser E_0 , N' ne peut pas devenir plus grand que

$$N_c = N'(E_0, T)$$

Si le nombre de particule dans le système est plus grand que N_c , le reste condense dans l'état fondamental et n_0 devient une quantité macroscopique, de l'ordre de N . C'est ce qui se passe à suffisamment basse température, et les propriétés du gaz des particules dans l'état fondamental devient radicalement différent. C'est pour ce gaz que nous rencontrons des phénomènes comme la supra-fluidité ou la supraconductivité.

12. La route vers l'équilibre.

La marche vers l'équilibre est un des sujets qui a posé (et pose toujours) un grand problème philosophique aux physiciens. Beaucoup de chercheurs ont introduit des modèles plus ou moins simplifiés pour élucider ce phénomène. Le trait commun de tous ces modèles est d'introduire, à un moment ou un autre, sous une forme cachée ou non, des probabilités. On peut dire qu'à partir du moment où l'introduit des probabilités, le reste est une conséquence mathématique de la loi des grands nombres, mais cela n'arrange pas les choses, puisque nous avons caché une incompréhension par une autre. Il est donc utile d'élaborer des modèles pour voir, comme on dirait devant nos yeux, cette marche vers l'équilibre.

Le premier modèle est dû au Boltzmann, qui a calculé explicitement la conséquence des chocs entre particules ponctuelles sur la distribution des vitesses. Les vitesses de deux particules sont décrites par 6 variables. Les lois de conservation d'énergie et d'impulsion nous donnent cependant 4 équations seulement. Nous ne pouvons donc pas, en utilisant seulement les lois de conservation, déterminer la vitesse des particules après le choc. Boltzmann a alors introduit l'hypothèse du *chaos moléculaire*, où la direction de sortie après le choc est une variable aléatoire uniforme. Moyennant cette hypothèse, on peut démontrer qu'une quantité qu'on appelle $S(t) = \int p(v, t) \log p(v, t) dv$ qui se calcule à partir de la distribution $p(v, t)$ des vitesses à un instant t est croissante, et tend vers une valeurs d'équilibre qui est effectivement l'entropie du système à l'équilibre. Nous abordons ce calcul un peu long, connu sous le nom du théorème H, en fin de ce chapitre. Il est amusant cependant de constater que la version quantique de ce problème est infiniment plus simple; rien d'étrange à cela, puisque la mécanique quantique est directement formulée en terme probabiliste. Mais avant d'aborder le théorème H en quantique, nous introduirons un modèle stochastique très simple introduit par Ehrenfest dans les années 1930 qui illustre parfaitement toutes les notions dont nous avons besoin.

12.1. Le modèle d'Ehrenfest.

Considérons¹ deux urnes A et B et N cartes numérotées de 1 à N . A l'instant 0, nous déposons l'ensemble des cartes dans l'urne A . Nous jouons ensuite à un jeu probabiliste : à chaque tour, nous tirons un nombre au hasard, et déplaçons la carte correspondantes de l'urne où elle se trouve vers l'autre urne. Le jeu, comme nous le voyons, est entièrement réversible pour chaque carte, qui a, à chaque tour, une probabilité $1/N$ de changer d'urne, quelque soit le nombre de carte qui se trouve déjà dans cette urne. Posons maintenant la question suivante : quelle est la probabilité $P(n, t)$ de trouver n cartes dans l'urne A au tour t ? Le calcul est relativement simple, mais remarquons que nous sommes passés, du sort d'une carte en particulier, qui ne nous intéresse pas, à une information globale sur le nombre de cartes (sans qu'il soit nécessaire de connaître leur numéro) dans une urne.

La probabilité $P(n, t)$ pour avoir n cartes dans l'urne A est

- la probabilité d'avoir $n - 1$ au tour précédent ET de déplacer une carte de B vers A
- OU
- la probabilité d'avoir $n + 1$ au tour précédent ET de déplacer une carte de A vers B

Nous appellerons la probabilité de déplacer une carte d'une pile à l'autre des probabilités de *transition* et les notons $W(A \rightarrow B, n)$: la probabilité de déplacer une carte de A à B sachant qu'il y a déjà n cartes dans A . Évidemment, cela fait passer le nombre de carte dans A de n à $n - 1$, donc on peut simplement noter cette probabilité de transition $W(n \rightarrow n - 1)$, ou encore $W^-(n)$. D'après nos règle de ET et de OU logique, nous avons

$$P(n, t) = P(n - 1, t - 1)W^+(n - 1) + P(n + 1, t - 1)W^-(n + 1) \quad (12.1)$$

L'équation ci-dessus s'appelle de façon générale une équation maîtresse². Ici, les probabilité de transition prennent une forme très simple. Par exemple, la probabilité de déplacer une carte de B vers A est égale au nombre de cartes dans B divisé par

1. L'article original est paru dans Phys. Z. II (1907), 311. Article difficilement disponible, mais M.J. Klein, dans un article en anglais de 1956 (Physica XXII, 569-575), en donne une très bonne description et discute de ses liens avec le concept d'entropie.

2. Voir mon cours sur les processus stochastiques sur <http://houchmandzadeh.net>

12. La route vers l'équilibre.

N. Ainsi,

$$\begin{aligned} W^+(n) &= (N - n)/N \\ W^-(n) &= n/N \end{aligned}$$

L'équation d'Ehrenfest est un modèle d'évolution linéaire. Nous voyons que si nous notons \mathbf{x}_t le vecteur colonne des probabilités à l'instant t , l'équation maîtresse (12.1) s'écrit simplement

$$\mathbf{x}_t = A\mathbf{x}_{t-1}$$

où A est une matrice tridiagonale : $a_{n,n-1} = (N - n + 1)/N$, $a_{n,n} = 0$, $a_{n,n+1} = (n + 1)/N$.

À l'instant 0, $P(n, 0) = \delta_{n,N}$, ceci est notre condition initiale. Nous pouvons supposer que pour les grand temps, $P(n, t)$ tend vers une solution limite $P_\infty(n)$ où plus rien ne change. D'après l'équation (12.1), nous devons alors avoir

$$\begin{aligned} NP_\infty(0) &= P_\infty(1) \\ NP_\infty(n) &= (N - n + 1)P_\infty(n - 1) + (n + 1)P_\infty(n + 1) \\ NP_\infty(N) &= (1)P_\infty(N - 1) \end{aligned} \quad (12.2)$$

Il n'est pas difficile de vérifier que la solution des équation ci-dessus est donnée par

$$P_\infty(n) = 2^{-N} C_N^n$$

où C_N^n est le facteur binomial $N!/(N - n)!n!$. Le coefficient 2^{-N} est juste une constante de normalisation, pour que la somme des probabilités soit égale à l'unité.

L'entropie du système à l'instant t est définie par

$$S(t) = - \sum_n P(n, t) \log P(n, t)$$

À l'instant initial, $S(0) = 0$ comme il se doit. À l'équilibre, quand les probabilités sont décrit par $P_\infty(n)$, un peu de calcul nous montre que

$$S_{eq} = N \log 2$$

12. La route vers l'équilibre.

comme il se doit. L'entropie croît donc de zéro pour atteindre la valeur $N \log 2$ dans le temps. Mais le point central du théorème H est le fait que l'entropie ne fait que croître, c'est à dire

$$dS/dt > 0$$

A vrai dire, à partir du moment où l'on introduit l'évolution du système sous forme d'une équation maîtresse du genre (12.1), ce fait "mystérieux" devient la simple conséquence de la *convexité* de la fonction $x \log x$. N'importe quel autre définition de l'entropie à partir des probabilités, pourvu qu'elle ait été convexe, aurait donné la même croissance monotone. L'avantage de la définition de Gibbs est de conserver l'additivité de l'entropie. Voyons cela de plus près. Pour une fonction convexe $\phi(x)$, nous avons

$$\phi\left(\sum_l a_l x_l\right) < \sum_l a_l \phi(x_l)$$

Or précisément, l'équation maîtresse nous donne

$$P_m(t+1) = \sum_l a_{m,l} P_l(t)$$

Nous avons donc

$$P_m(t+1) \log P_m(t+1) < \sum_l a_{m,l} P_l(t) \log P_l(t)$$

Si nous sommions maintenant les deux côtés sur l'index m , et que nous utilisons le faite que

$$\sum_m a_{m,l} = 1 \tag{12.3}$$

nous voyons que

$$S(t+1) > S(t)$$

Le modèle d'Ehrenfest a la beauté de la simplicité, où nous avons tous les phénomènes *mystérieux* illustrés. Soulignons un dernier point. La relation (12.3) est valable puisque la matrice a est symétrique : $a_{jk} = a_{kj}$. Dans une équation maîtresse, c'est la somme sur les colonnes qui est toujours obligatoirement égale à l'unité, pour des raisons de conservation³. Comme ici, la matrice est symétrique, nous avons pu avoir

3. Ce qui rentre moins ce qui sort égale la variation à l'intérieur : une équation maîtresse n'est rien d'autre que cette comptabilité.

12. La route vers l'équilibre.

le même résultat en sommant sur les lignes. La symétrie de la matrice a est appelé, en langage savant, *la balance détaillée*. C'est une condition suffisante, mais pas nécessaire, pour la croissance de l'entropie.

12.2. Théorème H en mécanique quantique.

L'équation d'évolution en mécanique quantique est exactement de la forme d'une équation maîtresse⁴. Étant donné le potentiel d'interaction V responsable des transitions entre état, la probabilité de transiter de l'état $|m\rangle$ vers l'état $|n\rangle$ est donnée par la règle de Fermi

$$T_{nm} = \langle |n|V|m|^2 \rangle$$

qui est évidemment symétrique en m et n . L'équation d'évolution est donnée par

$$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = \sum_m T_{mn}P(m,t) - T_{nm}P(n,t)$$

et nous pouvons maintenant mot à mot répéter les arguments du modèle d'Ehrenfest pour démontrer que

$$dS/dt > 0$$

12.3. Théorème H en mécanique classique.

La formulation de la mécanique classique est évidemment déterministe. Comme nous l'avons dit plus haut, Boltzmann a introduit l'élément probabiliste par son hypothèse de chaos moléculaire, qui a été profondément choquant pour ses contemporains. Mais à partir du moment où l'argument probabiliste y est entré, la méthode d'Ehrenfest peut se dupliquer, même si l'équation d'évolution semble plus compliqué que l'équation maîtresse que nous avons étudié précédemment.

Dans les années 1870, Boltzmann a énoncé le théorème H dans sa forme classique, en tentant de modéliser la dynamique d'un grand nombre de molécule enfermé dans un réservoir isolé du monde. Nous donnons ici une version simplifiée de sa formulation, uniquement basée sur l'énergie. Notons x l'énergie et posons $p(x,t)$ la densité

4. Voir plus loin, le chapitre sur la seconde quantification

12. La route vers l'équilibre.

de probabilité pour une particule d'avoir l'énergie x . Les particules lors de leurs mouvements subissent des chocs les une avec les autres. Supposons que pour une particule, la probabilité des chocs par unité de temps est une constante α .

Lors d'un choc entre deux particule, l'énergie totale se conserve. Si x_1^a et x_2^a sont l'énergie des deux particules avant le choc et x_1^b x_2^b la même chose après le choc, nous devons avoir $x_1^a + x_2^a = x_1^b + x_2^b$; cependant, nous n'avons pas suffisamment d'équation de conservation pour déterminer la répartition exacte de l'énergie entre les deux particules. Boltzmann suppose alors que cette distribution est totalement aléatoire⁵, c'est à dire que

$$\begin{aligned} x_1^b &= q(x_1^a + x_2^a) \\ x_2^b &= (1 - q)(x_1^a + x_2^a) \end{aligned}$$

où q est une variable aléatoire uniformément distribué entre $[0, 1]$.

Le calcul que nous allons effectuer est légèrement plus compliqué que ce que nous avons vu précédemment puisqu'il implique les interactions à deux corps, mais le principe est le même : calculer le flux entrant et sortant dans l'état x . Pour que l'état x s'enrichisse, il faut que deux particules d'énergie x_1 et x_2 se rencontre ET que l'énergie d'une des parties à la sortie soit égale à x . Le flux entrant est donc :

$$\alpha \int_{x_1=0}^{\infty} \int_{x_2=0}^{\infty} \int_{q=0}^1 p(x_1)p(x_2)\delta(q(x_1 + x_2) - x) dq dx_2 dx_1$$

Par contre, une particule d'énergie x qui subit un choc quitte obligatoirement cet état ; le flux sortant est donc

$$\alpha \int_{x_1=0}^{\infty} p(x)p(x_1)dx_1 = \alpha p(x)$$

L'équation Maître s'écrit comme la différence de ces deux termes. De plus, en manipulant un peu le symbole δ , on simplifie l'intégrale triple pour aboutir à

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \alpha \int_{q=0}^1 (1/q) \int_{x_1=0}^{x/q} p(x_1, t)p(x/q - x_1, t)dx_1 dq - \alpha p(x, t)$$

⁵. C'est cela qu'on appelle l'hypothèse du chaos moléculaire.

12. *La route vers l'équilibre.*

Nous définissons l'entropie comme d'habitude par

$$S(t) = \int_{x=0}^{\infty} p(x, t) \log p(x) dx$$

Un petit calcul variationnel montre que l'entropie est maximale pour

$$p(x) = \frac{1}{T} e^{-x/T}$$

où $T = \int_0^{\infty} xp(x, 0) dx$ est l'énergie par particule à l'instant initial.

Il nous faut maintenant démontrer que $S'(t) > 0$.

13. Le mouvement Brownien.

Tout un roman à écrire. Juste décider où s'arrêter.

14. Les Transitions de Phases.

Le traitement champ moyen ; Ising 1d ; Les approx HT et BT ; peut être un détour sur l'ising 2d (un peu trop ici peut être ? à voir).

15. Réponse Linéaire et théorie cinétique.

Le calcul simple du coefficient de Diffusion et de la viscosité basé sur $\exp(-mv^2/2T)$ local ; fluctuations-dissipation ;

A. Quelques notions mathématiques.

A.1. L'intégrale d'une gaussienne.

Pour calculer l'intégrale

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$$

Il suffit de commencer par le calcul de l'intégrale

$$J = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy$$

Comme $\exp(-x^2 - y^2) = \exp(-x^2) \exp(-y^2)$, l'intégrale est séparable et nous avons $J = I^2$. Par ailleurs, si nous faisons un changement de variable $(x, y) \rightarrow (r, \theta)$, nous aurions

$$\begin{aligned} J &= \int_{r=0}^{r=\infty} \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} r e^{-r^2} dr d\theta \\ &= 2\pi \int_{r=0}^{r=\infty} r e^{-r^2} dr \\ &= \pi \end{aligned}$$

Ce qui nous amène au résultat bien connu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

A. Quelques notions mathématiques.

Un changement de variable $x \rightarrow \sqrt{a}x$ nous donne enfin

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$$

Nous pouvons à partir de là calculer toutes les intégrales de la forme

$$I(2n) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-x^2} dx$$

en effectuant des intégrations par partie et en généralisant par récurrence. Nous trouverons alors

$$I(2n) = \frac{(2n-1)!}{2^{2n-1}(n-1)!} \sqrt{\pi}$$

En particulier,

$$I(2) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

$$I(4) = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$$

$$I(6) = \frac{15}{8} \sqrt{\pi}$$

A.2. Les multiplicateurs de Lagrange.

A.3. La méthode d'approximation de Laplace et le "steepest descent".

Nous sommes souvent amené à calculer des intégrales de type

$$S = \int_I e^{-Mf(x)} dx$$

où $M \rightarrow \infty$. L'idée de Laplace était que seulement les points autour du minimum de f contribuent de façon significative à la valeur de l'intégrale. Si la fonction f admet

A. Quelques notions mathématiques.

un maximum au point x_0 à l'intérieur de l'intervalle I , nous pouvons développer la fonction autour de cette valeur et écrire

$$S \approx e^{-Mf(x_0)} \int_I e^{-Mf''(x_0)x^2/2} dx$$

Pour M grand, les bords d'intégration sont loin du point x_0 , et nous pouvons étendre l'intervalle I à l'axe réelle. Comme nous savons calculer l'intégrale d'une gaussienne, nous avons

$$\int_I e^{-Mf(x)} dx \approx \sqrt{\frac{2\pi}{Mf''(x_0)}} e^{-Mf(x_0)}$$

Évidemment, l'intégrale

$$S = \int_I e^{Mf(x)} dx$$

se calcule de la même façon si $f(x)$ possède un maximum au point x_0 (avec $-f''(x_0)$). La méthode se généralise aux fonctions analytiques complexes sous le nom de la méthode de la phase stationnaire.

Soit par exemple la définition de la fonction $\Gamma(N+1) = N!$

$$\begin{aligned} N! &= \int_0^\infty e^{-x} x^N dx \\ &= N^{N+1} \int_0^\infty e^{N(\log z - z)} dz \end{aligned}$$

où nous avons posé $x = Nz$. La fonction $f(z) = \log z - z$ admet un maximum au point $z = 1$ et $f''(1) = -1$. Nous avons donc

$$\begin{aligned} N! &= N^{N+1} \sqrt{\frac{2\pi}{N}} e^{-N} \\ &= \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \end{aligned}$$

qui est la formule de Stirling.

A.4. La densité d'état.

La fonction de partition est définie comme une somme sur les *états*,

$$Z = \sum_k e^{-E(k)/T} \quad (\text{A.1})$$

Pour le calculer cependant, nous avons souvent effectué un changement de variable sur les énergies, en utilisant la densité d'état. Prenons d'abord un exemple simple. Soit des étudiants numérotés de 1 à M , l'étudiant k ayant eu la note $\text{Note}(k)$ à l'examen. Supposons que les notes sont (9, 10, 12, 11, 15, 9, 12, 11, 11, 11, ...). La somme de toute les notes est

$$\begin{aligned} S &= \sum_{k=1}^M \text{Note}(k) \\ &= 9 + 10 + 12 + 11 + \dots \end{aligned}$$

Nous aurions pu cependant effectuer cette sommation d'une autre manière. Appelons $g(\text{Note})$ le nombre d'étudiant qui ont eu la note Note à l'examen. Par exemple, dans l'exemple ci-dessus, $g(9) = 2$, $g(10) = 1$, $g(11) = 4$, $g(13) = 0$, ... Nous pouvons alors faire la sommation sur les notes :

$$\begin{aligned} S &= \sum_{\text{Note}=0}^{20} g(\text{Note})\text{Note} \\ &= \dots + 2 \times 9 + 1 \times 10 + 4 \times 11 + \dots \end{aligned}$$

Nous appellerons la fonction $g(\text{Note})$ la densité de note.

Pour effectuer la sommation (A.1) de la fonction de partition, nous pouvons faire exactement la même chose : si $g(E)dE$ est le *nombre d'état* dont l'énergie est dans l'intervalle $[E, E + dE[$, alors nous avons

$$Z = \int_{E=0}^{\infty} g(E)e^{-E/T} dE$$

La seule chose qui reste à calculer est la fonction "densité d'état" $g(E)$. Cette fonction se calcule facilement si les états sont énumérés par une variable k unidimensionnel :

A. Quelques notions mathématiques.

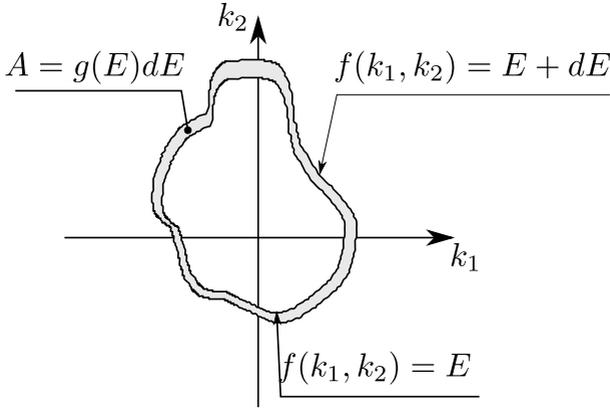


FIGURE A.1. – Densité d'état comme la surface entre deux courbe de niveaux proche.

si $E = f(k)$ alors $dE = f'(k)dk$ et $dk = (1/f'(k)) dE$: dk est le nombre d'état entre E et $E + dE$, où E et k sont lié par la relation $E = f(k)$. Nous avons donc, une fois inversé la relation,

$$g(E) = \frac{1}{f'(k(E))}$$

Prenons un exemple. Pour une particule quantique dans un puits unidimensionnel carré infini, les énergies des états k sont données par

$$E(k) = \epsilon_0 k^2$$

donc $k = \sqrt{E/\epsilon_0}$ et $dk = (1/2\sqrt{E\epsilon_0}) dE$. A une dimension, le calcul de la densité d'état revient à calculer une différentielle et à inverser une fonction.

La plupart du temps cependant, l'indice qui énumère les états a plus qu'une dimension. Pour une particule dans un puits de potentiel infini à trois dimensions, l'état donné par le vecteur $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$ possède l'énergie

$$E(\mathbf{k}) = \epsilon_0 (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)$$

combien d'état existe entre E et $E + dE$? Avant de donner une solution particulière à cet exemple précis essayons de trouver la solution générale. Posons nous à deux

A. Quelques notions mathématiques.

dimensions où nous avons une bonne vision géométrique. Soit

$$E = f(k_1, k_2)$$

Pour E fixé, la relation ci-dessus définit une courbe dans l'espace (k_1, k_2) , et le nombre d'état $g(E)dE$ est la surface entre cette courbe et la courbe définie par $f(k_1, k_2) = E + dE$:

$$A = \int_{\mathcal{D}} dk_1 dk_2$$

Pour une fonction f quelconque, le calcul de A n'est pas forcément aisé. Par contre, supposons que nous pouvons trouver un changement de variable (x, y) tel que le domaine d'intégration devienne rectangulaire $\mathcal{D} = I_1 \times I_2$. Dans ce cas, l'intégrale se calcule trivialement

$$A = \int_{I_1 \times I_2} J dx dy$$

où J est le Jacobien du changement de variable. Par exemple, si $f(k_1, k_2) = \epsilon_0(k_1^2 + k_2^2)$, nous savons que les courbes de niveaux de f sont des cercles et il est naturel de passer aux coordonnées cylindriques :

$$\begin{aligned} k_1 &= \rho \cos \theta \\ k_2 &= \rho \sin \theta \\ J &= \rho \end{aligned}$$

Dans les nouvelles coordonnées, nous avons $E = f(r, \theta) = f(r) = \epsilon_0 r^2$. Le domaine \mathcal{D} d'intégration dans ces coordonnées est $[r, r + dr] \times [0, 2\pi]$. Nous avons donc

$$\begin{aligned} A &= 2\pi \int_r^{r+dr} \rho d\rho \\ &= 2\pi \epsilon_0 r dr \\ &= \pi dE \end{aligned}$$

Le même calcul à trois dimensions nous donne

$$\begin{aligned} A &= 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{2\pi}{\epsilon_0^{3/2}} \sqrt{E} dE \end{aligned}$$

A. *Quelques notions mathématiques.*

Nous aurions pu obtenir directement ces résultats pour ce cas particulier par la géométrie des cercles et des sphères, puisque à d dimensions, le volume entre deux sphères infiniment proche distant de dr est la surface de la sphère multipliée par la distance entre les sphères (à 2d : $2\pi r \times dr$, à 3d : $4\pi r^2 \times dr$, ...).

B. Encore plus de probabilité !

B.1. Somme de deux variables aléatoires.

Soit deux variables aléatoires X et Y indépendantes ayant des densités de probabilité $f(x)$ et $g(y)$. Par exemple, le résultat de mesure de tension sur deux circuits différents. Quelle est la densité de probabilité de la variable $Z = X + Y$ (la somme de mesures de tension sur les deux circuits) ? Pour obtenir la loi $h(z)$, il nous faut utiliser la définition des densités de probabilité (et ne pas oublier le facteur dz)

$$h(z)dz = P(z < Z < z + dz)$$

Cette dernière est donnée par la probabilité que la réalisation combinée de X et Y tombe, dans le plan (x, y) , entre les deux droites définies par $x + y = z$ et $x + y = z + dz$. D'après ce que nous savons des probabilités combinées, il nous faut juste intégrer la fonction $f(x)g(y)$ sur le domaine mentionné :

$$P(z < Z < z + dz) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx \int_{z-x}^{z-x+dz} g(y)dy$$

La deuxième intégrale est effectuée sur un domaine infiniment petit et donc

$$\int_{z-x}^{z-x+dz} g(y)dy = g(z-x)dz$$

En éliminant le facteur dz des deux côtés, nous avons finalement

$$h(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(z-x)dx$$

Ceci s'appelle un produit de convolution.

Supposons par exemple que les deux variables X et Y soient distribuées selon une loi normale de largeur 1 : $f(x) = g(x) = \exp(-x^2/2)$.

B.2. Fonction d'une variable aléatoire.

Soit une variable aléatoire X et une variable aléatoire Y liée au premier à travers la relation $Y = \phi(X)$. X par exemple est la tension au bord d'un circuit; pour mesurer X , on utilise un voltmètre qui amplifie le signal Y est la tension à la sortie du voltmètre (celui qui s'affiche sur l'écran). ϕ dans ce cas est la fonction d'amplification donné qui dépend de l'amplificateur¹. Comment peut on relier la densité de probabilité de Y à celle de X ?

Considérons d'abord le cas où la fonction ϕ est monotone et croissante. Appelons $f(x)$ la densité de probabilité de X et $g(y)$ celle de Y . Nous avons alors

$$\begin{aligned} g(y)dy &= P(y < Y < y + dy) \\ &= P(y < \phi(x) < y + dy) \\ &= P(\phi^{-1}(y) < x < \phi^{-1}(y + dy)) \end{aligned}$$

Nous savons d'après les lois élémentaire de l'analyse que

$$\begin{aligned} \phi^{-1}(y + dy) &= \phi^{-1}(y) + (\phi^{-1}(y))' dy \\ &= \phi^{-1}(y) + (1/\phi'(\phi^{-1}(y)))dy \end{aligned}$$

Et donc

$$g(y)dy = [f(\phi^{-1}(y)) / \phi'(\phi^{-1}(y))] dy$$

ou encore $g(y) = f(x)/\phi'(x)$; Nous aurions pu également l'écrire plus simplement sous la forme de

$$g(y)dy = f(x)dx \tag{B.1}$$

sachant que $y = \phi(x)$ qui est exactement la formule que nous utilisons lors des changements de variable dans une intégration et a exactement la même signification. Précisons ce point. Supposons que nous voulons étudier la loi de distribution d'un processus aléatoire. Nous décidons d'utiliser les unités x pour mesurer ce phénomène (par exemple des volts). Nous faisons N mesures, et N_i évènements (appelons les $\{e_1, e_2, \dots, e_{N_i}\}$) tombent dans l'intervalle $[x_i, x_i + dx]$, d'où nous déduisons que

1. dont le prix peut varier d'un facteur 100 en fonction de la pureté de l'amplification souhaitée

B. Encore plus de probabilité !

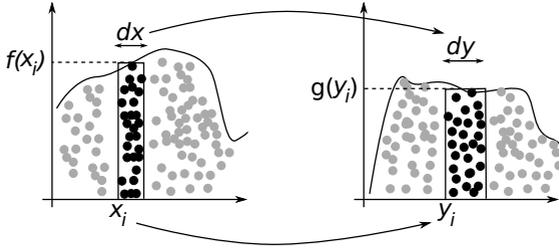


FIGURE B.1. – Fonction d’une variable aléatoire. La variable x est transformée en y via la fonction $y = \phi(x)$, mais ce sont les mêmes évènements (cercles noirs) que l’on énumère pour dresser l’histogramme. C’est pourquoi nous devons également changer l’intervalle de mesure $dy = \phi'(x)dx$.

la densité de probabilité en ce point est donné par $f(x_i)dx = N_i/N$. Supposons maintenant que nous décidons de changer d’unité de mesure et passer aux unités y avec $y = \phi(x)$ (par exemple des millivolts, ou des centimètres, si notre appareil de mesure transforme les volts en déplacement d’une aiguille). Pour obtenir l’histogramme (la densité de probabilité) $g(y)$, il suffit de noter que *les mêmes évènements* $\{e_1, e_2, \dots, e_{N_i}\}$ tombent cette fois dans l’intervalle $[y_i, y_i + dy]$ où $y_i = \phi(x_i)$ et $dy = \phi'(x_i)dx$. Comme nous sommes en train de parler des mêmes évènements, nous devons avoir $g(y_i)dy = f(x_i)dx = N_i/N$. Le facteur dy est justement fait pour prendre soin des changements d’unité²

Prenons le cas d’un amplificateur linéaire $y = \phi(x) = ax$. Dans ce cas, nous devons avoir $g(y)dy = f(x)dx$. Or, $x = y/a$ et $dx = dy/a$, nous avons donc $g(y)dy = f(y/a)dy/a$ ou simplement $g(y) = (1/a)f(y/a)$. Si X suivait une loi normale de largeur 1 et que $f(x) = \exp(-x^2/2)$, alors $g(y) = (1/a)\exp(y^2/2a^2)$, c’est à dire à nouveau une gaussienne, mais de largeur a . L’expérimentateur en général mesure la variable Y à la sortie de son appareil, et connaissant la fonction d’amplification de son appareil, redescend au bruit du phénomène qu’il veut étudier. C’est exactement comme cela que Johnson a fait pour mesurer le bruit thermique d’un circuit de

2. Ces changements peuvent être non-linéaire; c’est pourquoi nous ne pouvons pas prendre dx et dy proportionnel, mais devons calculer leur rapport pour chaque point x_i , d’où le facteur $dy = \phi'(x_i)dx$.

B. Encore plus de probabilité!

résistance R . Très souvent, la fonction d'appareil n'est pas linéaire sur la plage entière des réalisations obtenues (c'était le cas de Johnson), mais l'expression (B.1) prend soin de cela correctement du moment que la fonction ϕ est connue.

Considérons comme autre exemple le cas où $y = \phi(x) = \exp(\beta x)$ (un amplificateur exponentiel). Dans ce cas, $dy = \beta \exp(\beta x) dx = \beta y dx$ et la relation $g(y) dy = f(x) dx$ nous amène à

$$g(y) = \frac{1}{\beta y} f(\log y / \beta)$$

B.3. Autres fonctions additives, le cumulants.

Trouver des fonctions additives comme par exemple l'entropie n'est pas trop compliqué. En effet, la moyenne et la variance sont des quantités additives³.

$$\langle X_1 + X_2 \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle$$

et

$$\begin{aligned} \langle (X_1 + X_2 - \langle X_1 \rangle - \langle X_2 \rangle)^2 \rangle &= \langle (X_1 - \langle X_1 \rangle)^2 \rangle + \langle (X_2 - \langle X_2 \rangle)^2 \rangle \\ &\quad + 2 \langle (X_1 - \langle X_1 \rangle) \rangle \langle (X_2 - \langle X_2 \rangle) \rangle \\ &= \langle (X_1 - \langle X_1 \rangle)^2 \rangle + \langle (X_2 - \langle X_2 \rangle)^2 \rangle \end{aligned}$$

La démonstration ci-dessus est valable pour n'importe quel moment centré $\bar{\mu}_n = \langle (X - \langle X \rangle)^n \rangle$. Considérons par exemple la fonction

$$Z_X(\beta) = \langle \exp(\beta X) \rangle$$

dans ce cas, pour la somme de deux variables aléatoires *indépendantes*, nous avons

$$\begin{aligned} Z_{X+Y}(\beta) &= \langle \exp(\beta(X + Y)) \rangle \\ &= \langle \exp(\beta X) \rangle \langle \exp(\beta Y) \rangle \end{aligned}$$

Bon, cela n'est pas additive mais multiplicative. Qu'à cela ne tienne, il suffit de prendre, comme d'habitude, le logarithme et nous appelons cela le cumulants d'une variable aléatoire

$$F_X(\beta) = \log \langle \exp(\beta X) \rangle$$

3. N'oublions pas que nous supposons l'indépendance des deux variables

B. Encore plus de probabilité!

Les premiers moments centrés d'une distribution sont donnés par les dérivées du cumulants :

$$\bar{\mu}_n(X) = \left. \frac{d^n}{d\beta^n} F_X(\beta) \right|_{\beta=0} \quad (\text{B.2})$$

En physique statistique, le cumulants a une importance toute particulière. Le cumulants associé à la variable aléatoire énergie s'appelle "l'énergie libre", nous y viendrons en détail. C'est une des fonctions additives les plus importantes d'un système physique.

B.4. Distribution de Poisson.

Considérons un ensemble de cellules à un temps donné $t = 0$ sous microscope. On ne peut pas dire quand une cellule donné va se dupliquer, mais nous pouvons faire un histogramme des temps de duplication. A quoi va ressembler cet histogramme? On peut se poser la même question quand on considère un ensemble de particules radioactif et que l'on fait l'histogramme des temps de désintégration, où que l'on mesure les temps d'arrivée des gens dans une queue, ou l'intervalle qui sépare deux pièces défectueuses sur une chaîne de montage, ... Toutes ces lois de distributions sont (plus ou moins bien) décrit par une exponentielle décroissante appelé la loi de Poisson⁴. La variable aléatoire T est le temps où occure un évènement (duplication de cellule, désintégration d'une particule,...). L'hypothèse fondamental de la loi est la suivante : "la probabilité pour que l'évènement arrive dans l'intervalle $[t, t + dt]$ est (i) indépendant du temps t qui s'est déjà écoulé; (ii) proportionnel à la longueur d'intervalle de temps dt (où dt est supposé infinitésimal, très petit devant t).

4. Siméon Denis Poisson, auteur prolifique dans deux nombreux disciplines de physique/mathématiques. Cette loi de distribution apparaît dans son livre "*Recherches sur la probabilité des jugements en matières criminelles et matière civile*" (1838) disponible sur Europeana.

C. La transformation de Legendre.

D. Corrigé des exercices.

Distribution binomiale et poisson. Nous avons une urne dont une proportion p a la propriété A . La probabilité, pour que lors d'un tirage, nous sélectionnions une particule de type A est donc p . La probabilité pour que lors de N tirages, n particules aient la propriété A est

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

où la somme est sur toutes les configurations où nous avons tiré exactement n particules avec la propriété désiré, et donc $N - n$ particules n'ayant pas cette propriété. La sommation vient de la règle de "OU", le facteur $p^n (1-p)^{N-n}$ de la règle de "ET". Considérons seulement cinq tirages et $n = 2$. Les configurations suivantes sont toutes acceptables : AABBB, ABABB, BBAAB,... La question est de savoir maintenant combien de configuration compatible sont possible. N objets distinguables (comme par exemple 12345) peuvent être ordonnés de $N!$ façon différentes. Mais pour nous, les permutations de n objets ayant la propriété A ne sont pas de 'vrai' permutation. Prenons par exemple la configuration AABBB. Si nous permutons les deux premières cases, nous avons toujours la configuration AABBB et pour connaître le nombre total de configuration, nous ne devons pas prendre en compte cette permutation. Pour n case de même type, nous avons $n!$ de ce genre de permutation 'en trop'; de même, cela peut être également dit des $N - n$ objets n'ayant pas la propriété A . Donc en tout, nous avons $N!/n!(N - n)!$ configurations possible et

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

Pour obtenir la limite dans le cas où $N \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$, $Np \rightarrow \lambda$, nous devons utiliser deux relations quand $N \rightarrow \infty$:

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} (N/e)^n$$

D. Corrigé des exercices.

et

$$(1 - x/N)^N \approx e^{-x}$$

en malaxant un peu l'expression de $P(n)$, nous trouvons alors

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

qui est bien sûr notre distribution de Poisson.

Urne Biaisée. Dans l'exemple précédent, la probabilité de tirer une boule A ne dépendait que de la proportion de A dans l'urne. Supposons maintenant qu'en plus, les A ait un avantage r . Par exemple, quand on tire une boule de type B , nous le sélectionnons avec une probabilité $(1 - r)$, ou nous le remettons dans l'urne avec une probabilité s et recommençons. Si par contre on tire une boule A , nous le sélectionnons. Quelle est maintenant la probabilité de sélectionner une boule A ?

Appelons : (i) \bar{b} l'évènement "tirer une boule B et le replacer dans l'urne"; (ii) a l'évènement "tirer une boule A et le sélectionner", et b l'évènement "tirer une boule B et le sélectionner". Nous avons donc

$$P(a) = p ; P(b) = (1 - r)(1 - p) ; P(\bar{b}) = r(1 - p)$$

La sélection finale d'une boule A est l'union des évènements du type

$$a \text{ OU } \bar{b}a \text{ OU } \bar{b}\bar{b}a \dots \text{ OU } \bar{b}^n a \text{ OU } \dots$$

La probabilité $P(A)$ de voir une boule A sortir en final de l'urne est donc

$$P(A) = \sum_{n=0}^{\infty} p [r(1 - p)]^n = \frac{p}{1 - r(1 - p)} \quad (\text{D.1})$$

Nous voyons que dans le cas $r = 0$, nous retrouvons l'urne non-biaisé, pour $r = 1$, l'urne est complètement biaisé ($P(A) = 1$), et pour $r \in]0, 1[$, nous avons le cas intermédiaire.

Si nous faisons maintenant N tirage de ce genre, la probabilité de sélectionner exactement n boule de type A , d'après l'exercice précédent est

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

où la quantité u est donnée par l'expression (D.1).

E. Pêle-mêle, avant que j'oublie.

- L'entropie de l'information, shanon et compression des fichiers, la compression LZW.
- rayon de giration des polymères, la nécessité pour les cellules de disposer d'agent de compression.
- Bien dégager l'importance de la dimensionnalité sur les fluctuations à travers un modèle stochastique simple.
- Le démon de Maxwell. Thermal ratchet et moteurs moléculaire.
- Connections avec la thermo : bien dégager le concept de l'énergie libre comme la quantité de travail qu'on peu extraire du système. Utiliser comme introduction simple aux variables conjugués et aux transformés de Legendre.
- Équilibre chimique, cas des petits systèmes, individualité non-génétique, différent schéma de couplage pour amoindrir ou amplifier le bruit.
- synchronisation stochastique.
- Vol de Levy, thermo avec force à grande distance.
- Facteur de Boltzmann comme résultat de l'additivité : la seule fonction qui satisfait à $f(x + y) = f(x)f(y)$ est l'exponentielle.
- Transition Bose-Einstein, bien mettre en évidence le rôle de la statistique de Bose.
- Rayonnement du corps noir, température des étoiles, diagramme HR en astronomie. Le problème de la divergence ultraviolette, le traitement ad hoc par Planck (bien insister que le problème du point zéro persiste), l'interprétation d'Einstein en terme de photon et la première introduction de la statistique de Bose (potentiel chimique 0 pour ces particules) , sans qu'Einstein ait vraiment compris d'où venait cette stat ; et pourquoi il a sauté sur la lettre et l'article de Bose 15 ans plus tard et a traduit l'article lui même.
- Effet Casimir (purement quantique) et l'interprétions thermique de l'attraction de deux plaques (VanderWalls).
- Diffusion Raman.

E. Pêle-mêle, avant que j'oublie.

- Les diagrammes d'expansion pour les systèmes corrélés (dans les chapitres avancés).
- A la frontière de la phys stat : le cas de l'atome d'hydrogène quantique et la nécessité d'avoir une boîte autour, qu'est ce que la limite thermodynamique.
- gaz parfait relativiste.
- Conduction dans les solides, gap, métal, conducteur.
- les solutions ionique, distribution poisson-Boltzman, la loi d'Arrhenius
- théorie cinétique.
- Dynamic light scattering (en complément du mouvement brownian), FCS,...
- plasticité des solides
- Électron dans un puits, transition de phase d'ordre infini.
- La construction graphique de F comme une "exponentielle-somme".