



**HAL**  
open science

## Notions de physique statistique

Yves Elskens

► **To cite this version:**

Yves Elskens. Notions de physique statistique. DEA. université de Provence (Aix-Marseille 1)année 2007-2008, 2007, pp.58. cel-00311064

**HAL Id: cel-00311064**

**<https://cel.hal.science/cel-00311064>**

Submitted on 12 Aug 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## NOTIONS DE PHYSIQUE STATISTIQUE

### Avertissement

Comme tout enseignement, ces notes s'adressent à un public d'intérêts variés. Pour cette raison, des pistes de réflexion sont parfois indiquées qui dépassent le strict cadre du cours. Le lecteur persévérera sur les questions principales, et ne devra pas se décourager s'il estime trop ardue une piste suggérée. Celle-ci pourra apparaître plus clairement à la fin du semestre.

### Sommaire

- I. Introduction
- II. Préliminaire : présentation de la solution d'un problème
- III. Rappels de théorie des probabilités
- IV. Ensemble statistique quantique
- V. Illustration de la démarche statistique : réactions unimoléculaires
- VI. Remarques sur le magnétisme
- VII. Système isolé : ensemble microcanonique
- VIII. Système fermé : ensemble canonique
- IX. Transition de phase : approche de champ moyen
- X. Systèmes ouverts : ensemble grand-canonique
- XI. Statistiques quantiques

### Prérequis

Il sera difficile de tirer profit de ce cours sans maîtriser préalablement les notions fondamentales de la thermodynamique ou de la chimie physique et des mathématiques usuelles de la physique (intégration, dérivation et distributions à plusieurs dimensions). Plus généralement, l'étudiant aura effectivement étudié la mécanique classique et aura des notions de mécanique quantique. Il aura été initié à la description atomique de la matière et à sa description comme milieu continu. Ces sujets sont traités en premier cycle.

Il va de soi que ce cours ne développe qu'un aspect de la physique et qu'on ne saurait envisager de l'étudier détaché ni de l'ensemble des sciences naturelles, ni de la démarche analytique l'associant à la mathématique.

---

(fin de la section)

I know the tendency of the human mind to do anything rather than think. None of us expect to succeed without labour, and we all know that to learn any science requires mental labour, and I am sure we would all give a great deal of mental labour to get up our subjects. But mental labour is not thought, and those who have with great labour acquired the habit of application, often find it much easier to get up a formula than to master a principle. I shall endeavour to show you here, what you will find to be the case afterwards, that principles are fertile in results, but the mere results are barren, and that the man who has got up a formula is at the mercy of his memory, while the man who has thought out a principle may keep his mind clear of formulæ, knowing that he could make any number of them when required.

(James Clerk Maxwell, Inaugural lecture at King's College, London, October 1860)

## I. INTRODUCTION

La physique statistique a pour but de décrire au mieux les propriétés de systèmes que le physicien ne contrôle pas absolument. Cette discipline est à l'articulation entre la physique "microscopique", où l'on accède à la description détaillée du système physique, et la physique "macroscopique", où l'on ne caractérise l'état du système considéré que par des propriétés moyennes. Le paradigme de la démarche de la physique statistique se trouve dans les fondements de la **chimie physique** (s'appliquant à un système macroscopique), en particulier de la thermodynamique, en termes de la mécanique élémentaire (s'appliquant aux  $N$  molécules en interaction qui constituent le milieu étudié). Dans le cadre de ce cours, nous nous limiterons à quelques notions de base de la physique statistique d'équilibre. Néanmoins, il faut savoir que la démarche de la physique statistique vise aussi à décrire les systèmes en évolution : mouvement d'une particule dans un fluide (sous l'effet de l'interaction avec les particules du fluide), progression d'une réaction chimique...

La physique statistique est une discipline relativement ancienne. Ses premiers résultats majeurs remontent à la deuxième moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle et sont dus à Boltzmann, Maxwell et Gibbs. Son développement s'est accompagné de progrès majeurs en mathématique (probabilités, processus aléatoires, systèmes dynamiques, théorie ergodique), en physique générale (validation de l'hypothèse atomique) et en instrumentation.

En cette année mondiale de la physique célébrant trois articles fondateurs d'Einstein, il est bon de rappeler que deux de ces articles relèvent de la physique statistique : celui sur le mouvement brownien et la diffusion, et celui exploitant le point de vue corpusculaire ("atomistique") dans la description de la lumière. On lira (ou relira) avec profit ces textes.

La physique statistique se caractérise par la présence de **limites**  $N \rightarrow \infty$  (où le **grand paramètre**  $N$  est souvent un **nombre de degrés de liberté**). Elle s'applique tant à des systèmes classiques que quantiques, relativistes que non-relativistes.

### A lire (culture générale)

F. Balibar, *Einstein 1905 – de l'atome aux quanta* (Presses universitaires de France, Paris, 1992).

S.G. Brush, *Statistical physics and the atomic theory of matter – From Boyle and Newton to Landau and Onsager* (Princeton university press, Princeton, 1983).

S.G. Brush, *The kind of motion we call heat : a history of the kinetic theory of gases in the 19th century* (North-Holland, Amsterdam, 1976).

C. Cercignani, *Boltzmann, un genio nell'Austria felix*, i grandi della scienza 33 (le Scienze, Milan, 2003).

C. Cercignani, *Ludwig Boltzmann e la meccanica statistica* (la Goliardica Pavese, Pavie, 1997).

C. Cercignani, *Boltzmann, the man who trusted atoms* (Oxford University Press, Oxford, 1998).

A. Einstein, *Quanta, mécanique statistique et physique quantique* (Seuil : Ed. du CNRS, Paris, 1989).

R. Feynman, R. Leighton et M. Sands, *Cours de physique*, trad. G. Delacote, M. Bloch, A. Cremieu, M.L. Duboin, B. Jancovici, F. Lurcat, B. Equer, P. Fleury, F. Muller (Bilingua, Addison-Wesley, Londres, 1969).

G. Gamow, *Mr Tompkins in paperback : comprising 'Mr Tompkins in Wonderland' and 'Mr Tompkins explores the atom'* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993) – G. Gamow, *Les aventures de M. Tompkins : M. Tompkins au pays des merveilles ; M. Tompkins explore l'atome*, trad. G. Guron (Dunod, Paris, 1992).

E. Guyon et J-P. Troadec, *Du sac de billes au tas de sable* (O. Jacob, Paris, 1994).

D. Lindley, *Boltzmann's atom* (the Free Press, New York, 2001).

K. Mendelssohn, *La recherche du zéro absolu* (Hachette, Paris, 1966).

J. Perrin, *Les atomes* (idées Gallimard, Paris, 1970).

H. Poincaré, *La science et l'hypothèse* (Flammarion, Paris, 1968).

D. Ruelle, *Hasard et chaos* (O. Jacob, Paris, 1991).

### Références

Bien que la physique statistique soit aujourd'hui en pleine évolution (extensions aux systèmes désordonnés, matière molle, processus irréversibles, turbulence...), on peut considérer que le noyau de cette discipline est bien établi, et de nombreux ouvrages le traitent fort bien. Les références suivantes développent la physique statistique bien au-delà des besoins de l'enseignement couvert par ces notes. N'hésitez pas à lire leurs introductions ou à vous y référer pour des questions particulières.

R. Balian, *Du microscopique au macroscopique* (Ellipses-école polytechnique, Palaiseau, 1982).

E. Belorisky et W. Gorecki, *Introduction à la mécanique statistique* (EDP Sciences, Les Ulis, 1992).

E. Belorisky et W. Gorecki, *Mécanique statistique – Exercices et problèmes corrigés* (EDP Sciences, Les Ulis, 1994).

P. Borckmans, C. George, M. Mareschal et J. Wallenborn, *Méthodes théoriques de la chimie* (univ. libre de Bruxelles, 1982).

B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique* (Hermann, Paris, 1995).

B. Jancovici, *Thermodynamique et physique statistique* (Nathan université, Paris, 1996).

L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Cours de physique théorique*, vol. 5 – *Physique statistique* (Mir, Moscou, 1967).

C. Ngô et H. Ngô, *Physique statistique à l'équilibre et hors équilibre* (Masson, Paris, 1995).

S. Vaclair, *Éléments de physique statistique – Hasard, organisation, évolution* (InterEditions, Paris, 1993).

On lit avec profit (mais non sans effort) les maîtres comme

L. Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz*.

Th. De Donder, *L'affinité*.

---

(fin de la section)

## II. PRÉLIMINAIRES

### A. Présentation de la solution d'un problème

Ce qui va sans dire (après avoir obtenu le baccalauréat ou son équivalent) va encore mieux en le rappelant.

#### 1. Lecture de l'énoncé :

- Que cherche-t-on ? Identifiez les inconnues et les données.
- Réflexion : Comment aborder ce problème ? A partir des ordres de grandeur des données, évaluez ceux des inconnues. Que suggère votre intuition ?
- Le problème est-il simple dans certains cas particuliers ? Si oui, résolvez et discutez d'abord ceux-ci.

#### 2. Formulation mathématique du problème :

Précisez à quels ensembles mathématiques les quantités considérées appartiennent. Exprimez les relations entre inconnues et données pertinentes et numérotez-les. Définissez et introduisez au besoin des variables auxiliaires pour plus de clarté.

#### 3. Simplification de la formulation mathématique :

Éliminez les constantes dimensionnelles de votre formulation en introduisant des variables adimensionnelles.

#### 4. Recherche des solutions mathématiques :

Utilisez vos connaissances mathématiques pour résoudre le système d'équations obtenu en 3. Déterminez éventuellement des solutions remarquables pour des valeurs particulières des paramètres et identifiez des approximations intéressantes.

#### 5. Mise à l'épreuve des solutions mathématiques :

- Cas particuliers : Vérifiez que les expressions obtenues en 4 sont correctes dans les cas où un calcul rapide ou une autre approche sont possibles.
- Introduisez les expressions obtenues en 4 dans le système 3 pour en vérifier la correction.

#### 6. Discussion des solutions mathématiques :

Vérifiez que les expressions obtenues en 4 satisfont aux prescriptions mathématiques imposées en 2.

#### 7. Interprétation et discussion (physique et pratique) des solutions :

Déterminez les solutions physiques de 1 correspondant aux solutions mathématiques obtenues. Vérifiez que ces solutions sont physiquement acceptables. Que vous apprennent-elles sur les phénomènes considérés ? Commentez vos résultats "généraux" et les situations particulières discutées en 4.

#### 8. Tests de cohérence :

toutes les expressions doivent être dimensionnellement, structurellement et syntaxiquement correctes et respecter les règles fondamentales pertinentes (concentrations positives, types vectoriels corrects, pas d'erreurs d'arguments dans les fonctions, etc...). Les ordres de grandeur doivent être réalistes. Estimez l'imprécision numérique de vos résultats..

#### 9. Conclusion :

Résumez vos résultats, en veillant à répondre aux questions que se pose le lecteur sans le contraindre à lire tout le compte-rendu.

N'hésitez pas à vous aider de croquis ni à en inclure (présentés sans ambiguïté !) dans vos conclusions.

Respectez la logique ; en particulier, ne confondez pas les déductions (si  $x$  est supérieur à  $y$ , alors  $x + 1 > y$ ) et les inductions (si  $x + 1 > y$ , il se peut que  $x$  soit supérieur à  $y$ ) c'est-à-dire les conséquences et les causes ("A implique B" n'est pas équivalent à "B implique A" !). Ne confondez pas les conditions suffisantes et les conditions nécessaires (si A implique B, alors A est suffisant pour B tandis que B est nécessaire pour A). Ne confondez pas la négation d'une propriété ("non-blanc") et son contraire ou opposé du langage courant ("noir").

Rédigez vos arguments dans un style simple et clair. Précisez les articulations entre vos affirmations par les conjonctions et adverbes (or, donc, alors, mais...). Respectez la langue qui véhicule vos idées : votre lecteur lit ce qui est écrit, non ce que vous pensez...

## B. Représentations graphiques

Un graphe est une représentation commode de relations mathématiques entre quantités concrètes. Il ne peut être compris (donc utile !) que si l'on précise :

- quelle quantité est portée en abscisse, avec quelles unités, et dans quelle gamme de valeurs,
- quelle quantité est portée en ordonnée, avec quelles unités, et dans quelle gamme de valeurs,
- quelle relation chacune des courbes tracées représente.

Un graphe est d'autant plus utile qu'il est tracé avec soin. En particulier, on veillera à ce que les points portés sur le graphe soient à leur place (même si le papier n'est pas millimétré) et que les courbes aient une allure réaliste (exemple : une tangente verticale n'est pas oblique, et réciproquement).

## C. Quelques rappels

$$1/\sqrt{2} = 0,707... \approx 0,7$$

$$\ln 2 = 0,693... \approx 0,7$$

$$2^{-5} = \frac{1}{32} \approx 3\%$$

$$2^{10} = 1024 \approx 1000$$

$$e = 2,718...$$

$$e^2 = 7,389...$$

$$e^3 = 20,08... \approx 20$$

$$e^{-3} \approx 1/20 = 5\%$$

$$e^4 = 54,59...$$

$$e^5 = 148,41... \approx 150$$

$$\ln 10 = 2,30...$$

$$\log_{10} e = \frac{1}{\ln 10} = 0,434...$$

$$ax^2 + bx + c = a\left(x^2 + \frac{b}{a}x + \left(\frac{b}{2a}\right)^2\right) - \frac{a}{4}\rho = a(x-u)(x-v)$$

$$\text{avec } u + v = -b/a, uv = c/a \text{ et } u, v = (-b \pm \sqrt{\rho})/(2a) \text{ où } \rho = b^2 - 4ac$$

$$\frac{1}{(x-a)(x-b)} = \frac{\alpha}{x-a} + \frac{\beta}{x-b} \text{ pour tous } x, a, b \text{ distincts, en posant } \alpha = \frac{1}{a-b} \text{ et } \beta = \frac{1}{b-a}$$

$\int_a^b (f(x) + g(x))dx = \left[ F(x) + G(x) \right]_{x=a}^{x=b} = F(b) + G(b) - F(a) - G(a)$  si  $F$  est une primitive de  $f$  et  $G$  une primitive de  $g$ .

$$\int f(x-a)dx = F(x-a) + C \text{ si } F'(x) = f(x), \text{ avec } C \text{ arbitraire}$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \text{ pour } n \neq -1 \text{ avec } C \text{ arbitraire}$$

$$\int e^x dx = e^x + C \text{ avec } C \text{ arbitraire}$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln \left| \frac{x}{C} \right| \text{ pour } x \in \mathbb{R} \setminus \{0\} \text{ avec } C \neq 0$$

$$\ln(ab) = \ln a + \ln b \text{ pour } 0 < a \text{ et } 0 < b$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots \text{ pour } |x| < 1$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots \text{ pour } |x| < 1$$

$$\ln 1 = 0$$

$$\exp(a \ln b) = b^a \text{ pour } -\infty < a < \infty \text{ et } 0 < b$$

$$\exp(a+b) = e^{a+b} = e^a e^b \text{ pour } -\infty < a < \infty \text{ et } -\infty < b < \infty$$

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \text{ pour tout } x$$

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots \text{ pour tout } x$$

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i} = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots \text{ pour tout } x$$

$$e^x = \exp x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \text{ pour tout } x$$

$$b^0 = 1 \text{ pour } 0 < b$$

Les sommes dans tous les développements en série, et les deux membres d'une égalité, d'une inégalité ou d'une estimation doivent être **homogènes**. Il faut donc que l'argument de chaque fonction  $\ln$ ,  $\exp$ ,  $\cos$ ,  $\sin$ ,  $\text{Arccos}$ ... (entre autres !) soit sans dimension. Pour  $x$  adimensionnel, on a encore  $[\ln x] = [\exp x] = [\cos x] = [\sin x] = [\text{Arccos } x] = [x] = [1]$ .

## D. Exercices

1. Etablissez un tableau des principales grandeurs physico-chimiques sur le modèle suivant, en vous appuyant sur vos cours de lycée et de premier cycle :

(sc. = scalaire, ve. = vecteur, ps. = pseudoscalaire, pv. = pseudovecteur, ...)

grandeur	notation définition	dimension	type	unité SI	commentaires
position	$\mathbf{x}$	L	ve. $\in \mathbb{R}^3$	m	
gradient	$\nabla$	$L^{-1}$	ve. $\in \mathbb{R}^3$	$m^{-1}$	opérateur différentiel
distance, longueur	$x$	L	sc. $\in \mathbb{R}$	m	
aire	$x \cdot y$	$L^2$	sc. $\in \mathbb{R}$	$m^2$	
surface orientée	$\mathbf{S} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{y}$	$L^2$	pv. $\in \mathbb{R}^3$	$m^2$	
volume orienté	$V = \det(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ $= (\mathbf{x} \wedge \mathbf{y}) \cdot \mathbf{z}$	$L^3$	ps. $\in \mathbb{R}$	$m^3$	$1 \ell = 1 \text{ dm}^3$
quantité de matière	$N$		sc. $\in \mathbb{R}^+$	mol	extensive
titre (fraction molaire)	$x_i = N_i/N$		sc. $\in [0, 1]$		intensif
concentration	$n = N/V$	$L^{-3}$	sc. $\in \mathbb{R}^+$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	intensive $1 \text{ M} = 1 \text{ mol} \cdot \ell^{-1}$
temps	$t$	T	sc. $\in \mathbb{R}$	s	
vitesse	$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{x}}{dt}$	$L T^{-1}$	ve. $\in \mathbb{R}^3$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
accélération	...	...	...	...	...
coef. diffusion	$D : \partial_t n = \nabla \cdot (D \nabla n)$	$L^2 T^{-1}$	sc. $\in \mathbb{R}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
const. cinét. 1er ordre	$\kappa : \frac{d}{dt} n = -\kappa n$	$T^{-1}$	sc. $\in \mathbb{R}^+$	$\text{s}^{-1}$	
angle plan	$\alpha$			rad	
vitesse angulaire		$T^{-1}$	pv. $\in \mathbb{R}^3$	$\text{s}^{-1}$	
masse	$m$	M	sc. $\in \mathbb{R}$	kg	
quantité de mouvement	$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$	$M L T^{-1}$	ve. $\in \mathbb{R}^3$	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
moment cinétique	$\mathbf{L} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{p}$	$M L^2 T^{-1}$	pv. $\in \mathbb{R}^3$	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
force	$\mathbf{F} = \frac{d}{dt} \mathbf{p}$	$M L T^{-2}$	ve. $\in \mathbb{R}^3$	N	
moment de force	$\mathcal{M} = \mathbf{x} \wedge \mathbf{F}$	$M L^2 T^{-2}$	pv. $\in \mathbb{R}^3$	$\text{N} \cdot \text{m}$	
travail	$W = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$	$M L^2 T^{-2}$	sc. $\in \mathbb{R}$	J	
puissance	...	...	...	...	...
pression	$p : d\mathbf{F} = p d\mathbf{S}$	$M L^{-1} T^{-2}$	sc. $\in \mathbb{R}$	Pa	tenseur en milieu anisotrope
charge électrique	$q$	Q	sc. $\in \mathbb{R}$	C	
champ électrique	$\mathbf{E}$	$Q^{-1} M L T^{-2}$	ve. $\in \mathbb{R}^3$	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$	
champ magnétique	$\mathbf{B} : \mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$	$Q^{-1} M T^{-1}$	pv. $\in \mathbb{R}^3$	T	
température	$T$	$\Theta$	sc. $\in \mathbb{R}$	K	
entropie	$S : dU = TdS - pdV$	$M L^2 T^{-2} \Theta^{-1}$	sc. $\in \mathbb{R}$	J/K	extensive
capacité calorifique massique	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...

Indication : Consultez au besoin les documents du Bureau international des poids et mesures (<http://www.bipm.fr>).

Préfixes décimaux :

$10^{24}$ : yotta (Y)	$10^{21}$ : zetta (Z)	$10^{18}$ : exa (E)	$10^{15}$ : peta (P)	$10^{12}$ : tera (T)
$10^9$ : giga (G)	$10^6$ : mega (M)	$10^3$ : kilo (k)	$10^2$ : hecto (h)	10 : déca (da)
$10^{-1}$ : déci (d)	$10^{-2}$ : centi (c)	$10^{-3}$ : milli (m)	$10^{-6}$ : micro ( $\mu$ )	$10^{-9}$ : nano (n)
$10^{-12}$ : pico (p)	$10^{-15}$ : femto (f)	$10^{-18}$ : atto (a)	$10^{-21}$ : zepto (z)	$10^{-24}$ : yocto (y)

Remarque : la dimension et le type géométrique sont des attributs intrinsèques des quantités naturelles et mathématiques. Les unités relèvent d'une convention.



Remarque : les noms des unités sont des noms communs, qui s'accordent grammaticalement et s'écrivent sans majuscule (deux kilowatts, cinq moles, trois teslas) ; on ne leur applique pas d'opérateur mathématique (on écrit "un mètre par seconde", non "1 mètre/seconde", et "un newton mètre", non "un newton·mètre"). Leurs symboles sont typographiés en caractères droits, alors que les variables mathématiques sont typographiées en italiques. Les préfixes sont accolés au nom (sans abréviation) et au symbole. On évite les doubles préfixes (ng plutôt que  $m\mu g$ ) et on évite les ambiguïtés par un signe de multiplication ou de division et par des exposants négatifs ou des parenthèses si nécessaire ( $m/s^2$  ou  $m \cdot s$  plutôt que  $m/s/s$ ). Les exposants agissent sur l'ensemble préfixe-symbole ( $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$ ).

La seconde d'arc ( $1'' = (1/60)' = (1/3600)^\circ$ ) n'est pas la seconde de temps ( $1 \text{ s} = (1/60) \text{ min}$ ). Le degré d'angle ( $1^\circ = (\pi/180) \text{ rad}$ ) n'est pas le degré Celsius ( $^\circ\text{C}$ ).

2. Etablissez un tableau des principales constantes physico-chimiques, avec leurs signification, dimension et valeur.
3. Quel est le poids de vingt grammes d'eau dans le laboratoire (température  $25^\circ \text{C}$ , pression atmosphérique, altitude 10 m) ? Quel est le poids de vingt grammes de verre dans les mêmes conditions ?
4. Y a-t-il une différence entre  $1 \text{ kW} \cdot \text{h}$  et  $1 \text{ kW/h}$  ?
5. Si un individu a absorbé deux grammes d'alcool éthylique, que l'on suppose intégré à la circulation sanguine, et si la quantité de sang dans le corps de l'individu est de cinq litres, quelle est la concentration massique de l'alcool ? A quelle concentration molaire et à quel titre ces données correspondent-elles, en assimilant le sang à l'eau si nécessaire ?
6. On évoque les quantités suivantes :  $a = 20 \text{ kW.h}$ ,  $b = 30 \text{ cm}^3$ ,  $c = 2 \text{ ms}^{-1}$ . Que représentent-elles ? Quelles sont leurs dimensions ? Exprimez leur valeur dans le système international.
7. Un logement peut-il avoir une surface de trente-cinq mètres ?
8. La concentration d'une protéine dans de l'eau peut-elle valoir  $c = 1000 \text{ M} = 1 \text{ kmol.l}^{-1}$  dans des conditions standard de laboratoire ? Si oui, calculez le titre de la solution.
9. Comparez deux mille hectares et deux kilomètres carrés.
10. Un décimètre est-il plus grand qu'un centilitre ?
11. Les énoncés suivants sont-ils équivalents ? L'un implique-t-il un autre (sans garantie de réciprocity) ?
  - (a) Il y a plus de haricots dans le premier bocal.
  - (b) Il n'y a plus de haricots dans le premier bocal.
12. Les énoncés suivants sont-ils équivalents ? L'un implique-t-il un autre ? L'un est-il le complémentaire logique (la négation) d'un autre ?
  - (a)  $v^2 > 25 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ . (b)  $v^2 > 50 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ . (c)  $v > 5 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$ . (d)  $v > 5 \text{ m/s}$ .
  - (e)  $v > 7 \text{ m/s}$ . (f)  $v < 7 \text{ m/s}$ . (g)  $v < -7 \text{ m/s}$ . (h)  $v < -10 \text{ ms}$ .
  - (i)  $v > 8 \text{ m.s}$ . (j)  $|v| > 4 \text{ m/s}$ . (k)  $|v| > 5 \text{ m/s}$ . (l)  $v > 8 \text{ m.s}^{-1}$ .
  - (m)  $v < 8 \text{ m.s}$ . (n)  $|v| < -4 \text{ m/s}$ . (o)  $|v| \leq 5 \text{ m/s}$ . (p)  $v \geq 8 \text{ m.s}^{-1}$ .
13. Déterminez parmi les affirmations suivantes celles qui sont équivalentes à "A implique B" : (i) "A est suffisant pour B", (ii) "B se déduit de A", (iii) "B est nécessaire à A", (iv) "non-B implique non-A", (v) "B est impliqué par A", (vi) "la conjonction de A et non-B est impossible", (vii) "si A, alors B".

---

(fin de la section)

### III. RAPPELS DE THÉORIE DES PROBABILITÉS

Nous ne discuterons pas ici de l'origine du hasard conduisant aux lois de probabilité présentées. Comme la notion d'intégrale (qui lui est historiquement intimement liée), la notion de probabilité peut être introduite de diverses manières logiquement équivalentes. Cette section est un aide-mémoire, non une partie du cours proprement dit.

#### A. Observables et espérance

Soit  $\mathcal{M}$  un ensemble, que nous appelons univers. On s'intéresse d'abord aux fonctions  $f : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R} : x \mapsto f(x)$ . On définit une loi de probabilité à l'aide d'un opérateur **espérance**  $\mathcal{E}$ , qui associe à une fonction  $f$  un nombre  $\mathcal{E}f$ . Cet opérateur joue le rôle de "moyenne sur une infinité d'observations indépendantes effectuées dans des conditions identiques". Si l'univers  $\mathcal{M}$  est non dénombrable, on ne pourra pas considérer toutes les fonctions de  $\mathcal{M}$  à valeurs dans  $\mathbb{R}$ , mais seulement une famille "raisonnable"  $\mathcal{F}$  des fonctions "observables". On admet que  $\mathcal{F}$  a une structure d'espace vectoriel (les combinaisons linéaires de deux observables sont aussi des observables) topologique (on a une notion de limite sur les observables). Mathématiquement,  $\mathcal{E}$  vérifie les axiomes suivants :

1. Pour la fonction constante  $1 : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R} : x \mapsto 1(x) = 1$ , on a :  $\mathcal{E}1 = 1$ .
2. L'opérateur  $\mathcal{E}$  est linéaire. Donc,  $\forall a, b \in \mathbb{R}, \forall f, g \in \mathcal{F} : \mathcal{E}(af + bg) = a\mathcal{E}f + b\mathcal{E}g$ .
3. L'opérateur  $\mathcal{E}$  est positif, c'est-à-dire : si une fonction  $f \in \mathcal{F}$  est telle que  $f(x) > 0 \forall x \in \mathcal{M}$ , alors  $\mathcal{E}f > 0$ .
4. Pour toute suite convergente de fonctions  $f_n$  dans  $\mathcal{F}$ , on a :  $\lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{E}f_n = \mathcal{E} \lim_{n \rightarrow \infty} f_n$ .

L'espace  $\mathcal{F}$  de fonctions pour lesquelles l'espérance est définie est aussi appelé (en mathématique) l'espace  $L^1(\mathcal{M}, \mathcal{E})$  des fonctions mesurables pour  $\mathcal{E}$ .

Ayant défini l'espérance des observables scalaires à valeurs réelles, on peut définir naturellement l'espérance des observables vectorielles en travaillant composante par composante : pour  $f : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R}^n$  de composantes  $(f_1, \dots, f_n)$ , on définit  $\mathcal{E}(f_1, \dots, f_n) = (\mathcal{E}f_1, \dots, \mathcal{E}f_n)$ . De même, on définira l'espérance des observables à valeurs complexes, matricielles etc...

Dans le cadre de la physique, on ajoutera que toute observable a une dimension ([ ] pour un nombre pur, [L] pour une longueur, [T] pour un temps, [M] pour une masse,  $[ML^2T^{-3}]$  pour une puissance,  $[L^{-3}]$  pour une concentration volumique,  $[QT^{-1}]$  pour un courant électrique...). L'opérateur espérance préserve la dimension. Cette remarque est fondamentale pour les applications concrètes (et la simple cohérence des équations !).

#### B. Événements et probabilité

Une question que l'on pose souvent dans une application pratique est : "L'état du système étudié est-il dans un domaine donné  $A \subset \mathcal{M}$  ?" Cette question n'est pas toujours raisonnable (le domaine envisagé peut être "sauvage"). On peut la traduire en termes d'observables en définissant une observable caractéristique du domaine  $A$  : la fonction indicatrice\*

$$1_A : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R} : x \mapsto 1_A(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in A \\ 0 & \text{si } x \notin A \end{cases} \quad (3.1)$$

Les domaines  $A \subset \mathcal{M}$  pour lesquels cette fonction est mesurable pour l'espérance  $\mathcal{E}$  sont appelés des **événements**. On peut montrer que les événements forment une famille particulière (appelée une tribu  $\mathcal{A}$ ) de sous-ensembles de  $\mathcal{M}$ , qui satisfait les propriétés suivantes :

1. L'ensemble vide  $\emptyset$  est un événement : l'impossible.
2. L'univers  $\mathcal{M}$  est un événement : le certain.

---

\*Nous noterons aussi, pour une proposition  $a$ , sa fonction indicatrice  $1\{a\} = \begin{cases} 1 & \text{si } a \text{ est vraie} \\ 0 & \text{si } a \text{ est fausse} \end{cases}$ . Donc  $1_A(x) = 1\{x \in A\}$ .

3. Si  $A$  est un événement,  $A^c = \mathcal{M} \setminus A$  est un événement : son complémentaire.
4. Si  $A$  et  $B$  sont deux événements, alors  $A \cup B$  est un événement : “ $A$  ou  $B$ ”.
5. Si  $A$  et  $B$  sont deux événements, alors  $A \cap B$  est un événement : “ $A$  et  $B$ ”. †
6. Soit une suite arbitraire d'événements  $A_n$  (indiqués par  $1 \leq n < \infty$ ) : alors  $\cup_{n=1}^{\infty} A_n$  est un événement (leur union).

L'opérateur espérance sur  $\mathcal{F}$  définit une fonction sur la tribu  $\mathcal{A}$ . Cette fonction, à valeurs réelles, est la **loi de probabilité** associée à  $\mathcal{E}$  :

$$\mathbb{P} : \mathcal{A} \rightarrow \mathbb{R} : A \mapsto \mathbb{P}(A) = \mathcal{E}1_A \quad (3.2)$$

Elle satisfait les propriétés suivantes :

1. La probabilité d'un événement est un scalaire sans dimension. De plus,  $\forall A \in \mathcal{A} : 0 \leq \mathbb{P}(A) \leq 1$ .
2.  $\mathbb{P}(\mathcal{M}) = 1$  et  $\mathbb{P}(\emptyset) = 0$ .
3.  $\forall A, B \in \mathcal{A} : \mathbb{P}(A \cup B) + \mathbb{P}(A \cap B) = \mathbb{P}(A) + \mathbb{P}(B)$ .
4.  $\forall A \in \mathcal{A} : \mathbb{P}(A^c) = 1 - \mathbb{P}(A)$ .
5. Soit une suite arbitraire d'événements  $A_n$  (indiqués par  $1 \leq n < \infty$ ) tels que  $\mathbb{P}(A_n \cap A_m) = 0$  pour tous  $m \neq n$  : alors  $\mathbb{P}(\cup_{n=1}^{\infty} A_n) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbb{P}(A_n)$ .

On dira qu'un événement de probabilité nulle est **négligeable** ou “presque impossible” (pour la loi de probabilité considérée). On dira que deux événements sont **mutuellement exclusifs** (ou **disjoints** ou **incompatibles**) si leur intersection est vide, et qu'ils sont presque exclusifs si leur intersection a une probabilité nulle. Un événement de probabilité un est “presque certain”.

On dit encore que deux événements  $A, B \in \mathcal{A}$  sont **indépendants** ssi  $\mathbb{P}(A \cap B) = \mathbb{P}(A)\mathbb{P}(B)$ . On notera que  $A$  est indépendant de  $B$  ssi  $B$  est indépendant de  $A$ . De plus, tout événement  $A$  est indépendant de l'univers, tout  $A$  est indépendant du l'impossible, tout  $A$  est indépendant de tout événement presque certain et tout  $A$  est indépendant de tout événement négligeable.

En règle générale, des événements indépendants ne sont pas incompatibles !

Remarque : il peut arriver que des événements  $A_1, \dots, A_n \in \mathcal{A}$  soient indépendants deux à deux mais que certains dépendent de combinaisons des autres. ‡

On montre que, si on se donne une tribu  $\mathcal{A}$  de sous-ensembles de  $\mathcal{M}$  satisfaisant les propriétés ci-dessus, on peut lui associer une famille de fonctions  $\mathcal{F}$  (limites des fonctions en escalier). Et si on se donne une **mesure de probabilité**  $\mathbb{P}$  sur  $\mathcal{A}$ , on peut lui associer une espérance sur  $\mathcal{F}$  : pour  $f \in \mathcal{F}$ ,

$$\mathcal{E}f = \int_{\mathcal{M}} f(x)\mathbb{P}(dx) \quad (3.3)$$

où  $\mathbb{P}(dx)$  est la probabilité de trouver le point  $x$  dans le domaine “infinitésimal”  $dx$  (ce qui se définit par un passage à la limite).

On définit la probabilité conditionnelle d'un événement  $A$  sachant  $B$  comme

$$\mathbb{P}(A|B) = \frac{\mathbb{P}(A \cap B)}{\mathbb{P}(B)} \quad (3.4)$$

† Il ne faut pas confondre ce “et” qui exige la réalisation simultanée des deux propriétés  $A$  et  $B$ , avec l'usage courant du “et” comme “addition” (que nous exprimons par un “ou”).

‡ Exemple : Pour le jeu de pile ou face avec deux pièces (gauche et droite), l'univers est  $\mathcal{M} = \{PP, PF, FP, FF\}$  (l'ordre de l'écriture correspond à l'ordre des pièces). En supposant les pièces équilibrées et indépendantes, on définit la loi de probabilité  $\mathbb{P}(PP) = \mathbb{P}(PF) = \mathbb{P}(FP) = \mathbb{P}(FF) = 1/4$ . On considère les événements  $A$  (pile à gauche),  $B$  (pile à droite) et  $C$  (les deux pièces présentent le même côté). On vérifie que  $\mathbb{P}(A) = \mathbb{P}(B) = \mathbb{P}(C) = 1/2$ . De plus,  $A$  est indépendant de  $B$ ,  $A$  est indépendant de  $C$ , et  $B$  est indépendant de  $C$ . On vérifie cependant que  $A$  n'est pas indépendant du couple  $(B, C)$  : si  $B \cap C$  est réalisé, alors  $A$  doit aussi l'être !

si  $\mathbb{P}(B) > 0$ . Si  $\mathbb{P}(B) = 0$ , on utilisera une suite d'événements  $B_n$  admettant l'événement  $B$  pour limite (si possible : se méfier des incohérences éventuelles résultant de la diversité des manières de prendre la limite). On notera que

$$\mathbb{P}(A \cap B) = \mathbb{P}(A|B)\mathbb{P}(B) = \mathbb{P}(B|A)\mathbb{P}(A) \quad (3.5)$$

### C. Variables aléatoires à une dimension

Lorsque l'univers est la droite réelle  $\mathbb{R}$ , on dit que la loi de probabilité caractérise une “variable aléatoire réelle”  $X$ . On appelle **épreuve** la valeur prise par  $X$  lors d'un “tirage au sort”. L'événement  $A$  signifie que “le hasard a produit une épreuve  $X$  qui se trouve dans  $A$ ”. Par exemple, pour un orage qui s'est déclenché à 12h30,  $X$  est l'instant du premier éclair et  $A$  est un intervalle  $[12h40, 12h41]$ .

La loi de probabilité de  $X$  est entièrement caractérisée par sa **fonction de répartition** :

$$F_X : \mathcal{M} \rightarrow [0, 1] : a \mapsto F_X(a) = \mathbb{P}(X < a) \quad (3.6)$$

La fonction de répartition est un scalaire sans dimension. Son argument  $a$  est une “valeur de comparaison” pour  $X$  et a les mêmes dimensions que la variable aléatoire. On notera que

1.  $F_X$  est une fonction monotone croissante.
2.  $\lim_{a \rightarrow -\infty} F_X(a) = 0 = F_X(-\infty)$ .
3.  $\lim_{a \rightarrow +\infty} F_X(a) = 1 = F_X(+\infty)$ .
4.  $\forall a \in \mathbb{R} : \lim_{b \rightarrow a^+} F_X(b) = F_X(a) + \mathbb{P}(X = a)$ .
5.  $\forall a \in \mathbb{R} : \lim_{b \rightarrow a^-} F_X(b) = F_X(a)$ .

où les notations  $a+$  et  $a-$  impliquent respectivement la limite à droite et la limite à gauche. Les événements intéressants sont usuellement exprimés en termes d'intervalles (par unions et limites) : ils appartiennent à la tribu de Borel. Il est facile de voir que, si  $a < b$ , on a  $\mathbb{P}(a \leq X < b) = F_X(b) - F_X(a)$ .

On dit que la loi de  $X$  est **discrète** s'il existe un ensemble fini ou dénombrable  $S \subset \mathcal{M}$  tel que  $\mathbb{P}(X \in S) = 1$ . Dans ce cas, notons  $S = \{s_1, \dots\}$  et introduisons les probabilités élémentaires

$$p_k = \mathbb{P}(X = s_k) > 0 \quad (3.7)$$

Ces probabilités ponctuelles vérifient  $\sum_k p_k = 1$ , et  $\forall a \in \mathbb{R} : \mathbb{P}(X < a) = \sum_{k: s_k < a} p_k$ . La fonction de répartition est une fonction en escalier, dont les marches ont pour abscisses les point  $s_k$  et pour hauteurs les probabilités ponctuelles  $p_k$ .

On dit que la loi de  $X$  est **absolument continue** si la fonction de répartition est dérivable. On appelle **densité de probabilité** (ou fonction de distribution) sa dérivée

$$f_X : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R} : a \mapsto f_X(a) = \left. \frac{dF_X}{db} \right|_{b=a} \quad (3.8)$$

On a alors  $dF_X(a) = F_X(da) = f_X(a)da$ . Il faut noter que  $f_X$  est une fonction positive, mais qu'elle peut diverger (on peut avoir  $f_X(b) = +\infty$  pour certains  $b$ ).

Si la fonction de répartition est continue mais non dérivable, on dira encore que la loi est continue. Il est facile d'imaginer des lois mixtes, dont la fonction de répartition est la somme d'une fonction en escalier, d'une fonction continue et d'une fonction dérivable.

La loi d'une variable aléatoire est aussi déterminée par sa **fonction caractéristique**, qui est la transformée de Fourier de la mesure de probabilité,

$$\varphi_X : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} : u \mapsto \varphi_X(u) = \mathcal{E}e^{iu \cdot X} \quad (3.9)$$

Ici,  $\varphi_X(u)$  et  $u \cdot X$  sont des scalaires sans dimension :  $u$  a donc les dimensions  $[u] = [X^{-1}]$ . On notera que  $\varphi_X(0) = 1$  et que  $\forall u \in \mathbb{R} : |\varphi_X(u)| \leq 1$ .

Lorsqu'il existe (il faut et suffit que  $\mathcal{E}|X^n| < \infty$ ), le  $n$ -ème moment de la loi de  $X$  est

$$\mathcal{E}(X^n) = \int_{\mathcal{M}} x^n dF_X(x) = i^{-n} \frac{d^n \varphi_X}{du^n}(0) \quad (3.10)$$

En particulier, l'espérance de  $X$  et son deuxième moment permettent de définir sa **variance**  $\mathcal{V}(X)$  et son **écart-type**  $\sigma_X$

$$\mathcal{V}(X) = \sigma_X^2 = \mathcal{E}(X^2) - (\mathcal{E}X)^2 = \mathcal{E}((X - \mathcal{E}X)^2) \quad (3.11)$$

Dimensionnellement,  $[\sigma_X] = [X]$  et  $[\mathcal{V}(X)] = [X^2]$ .

La variance est toujours positive ou nulle ; si elle est nulle, alors la loi de probabilité est déterministe ( $\mathbb{P}(X = a) = 1$  avec  $a = \mathcal{E}X$ ).

Si  $0 < \mathcal{V}(X) < \infty$ , on associe à  $X$  la variable aléatoire réduite  $Z = (X - \mathcal{E}X)/\sigma_X$ . Cette variable réduite est adimensionnelle, et telle que  $\mathcal{E}Z = 0$  et que  $\sigma_Z = 1$ .

Lorsqu'il existe, le  $n$ -ème **cumulant** de la loi de  $X$  est

$$\mathcal{K}^{(n)}(X) = i^{-n} \frac{d^n (\ln \varphi_X)}{du^n}(0) \quad (3.12)$$

En particulier,  $\mathcal{V}(X)$  est le deuxième cumulant.

#### D. Vecteurs aléatoires

Une famille  $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_n)$  de variables aléatoires réelles constitue un **vecteur aléatoire** de dimension  $n$ . Les composantes du vecteur peuvent être homogènes dimensionnellement (par exemple les 3 composantes de la vitesse d'une particule) ou être inhomogènes (par exemple les 3 composantes de la position et les trois composantes de la vitesse d'une particule).

On caractérise la loi d'un vecteur  $\mathbf{X}$  par sa mesure de probabilité  $F_{\mathbf{X}}(d^n \mathbf{x})$ , qui donne la probabilité de trouver  $\mathbf{X}$  dans un petit domaine de volume  $d^n \mathbf{x}$  centré au point  $\mathbf{x}$ . La fonction de répartition est

$$F_{\mathbf{X}}(\mathbf{a}) = \mathbb{P}((X_1 < a_1) \cap \dots \cap (X_n < a_n)) \quad (3.13)$$

La fonction caractéristique est

$$\varphi_{\mathbf{X}} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C} : \mathbf{u} \mapsto \varphi_{\mathbf{X}}(\mathbf{u}) = \mathcal{E}e^{i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{X})} \quad (3.14)$$

où  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{X} = \sum_{k=1}^n u_k X_k$ .

Pour une loi continue, on définit la densité de probabilité

$$f_{\mathbf{X}} : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R} : \mathbf{a} \mapsto f_{\mathbf{X}}(\mathbf{a}) = \frac{\partial^n F_{\mathbf{X}}}{\partial x_1 \dots \partial x_n}(\mathbf{a}) \quad (3.15)$$

Pour une loi discrète, on peut aussi interpréter cette expression en termes de distributions de Dirac.

La dimension de  $F_{\mathbf{X}}$  est celle d'un nombre pur. La dimension de  $f_{\mathbf{X}}$  est celle d'une densité sur  $\mathcal{M} : [f_{\mathbf{X}}] = [\prod_{k=1}^n X_k^{-1}]$ . Par exemple, pour le vecteur position dans  $\mathbb{R}^3$ ,  $[f_{\mathbf{X}}] = [L^{-3}]$ .

Le premier moment de  $\mathbf{X}$  est son espérance. C'est un vecteur comme  $\mathbf{X}$ . Les deuxièmes moments centrés du vecteur  $\mathbf{X}$  déterminent la matrice de covariance

$$\mathcal{C}(X_k, X_m) = \mathcal{E}(X_k X_m) - (\mathcal{E}X_k)(\mathcal{E}X_m) = \mathcal{E}((X_k - \mathcal{E}X_k)(X_m - \mathcal{E}X_m)) \quad (3.16)$$

Cette matrice est symétrique. Elle définit une forme quadratique positive. Si elle existe, on vérifie que

$$\varphi_{\mathbf{X}}(\mathbf{u}) = 1 + i\mathcal{E}\mathbf{X} \cdot \mathbf{u} - \frac{1}{2} \sum_{k,m=1}^n \mathcal{C}(X_k, X_m) u_k u_m + \dots \quad (3.17)$$

$$\ln \varphi_{\mathbf{X}}(\mathbf{u}) = i\mathcal{E}\mathbf{X} \cdot \mathbf{u} - \frac{1}{2} \sum_{k,m=1}^n \mathcal{C}(X_k, X_m) u_k u_m + \dots \quad (3.18)$$

Soit  $X$  et  $Y$  deux variables aléatoires. Si elles existent, on a  $\mathcal{E}(X + Y) = \mathcal{E}X + \mathcal{E}Y$ . La covariance du couple  $(X, Y)$  est

$$\mathcal{C}(X, Y) = \mathcal{E}(XY) - (\mathcal{E}X)(\mathcal{E}Y) = \mathcal{E}((X - \mathcal{E}X)(Y - \mathcal{E}Y)) \quad (3.19)$$

On vérifie que  $\mathcal{V}(X + Y) = \mathcal{V}(X) + \mathcal{V}(Y) + 2\mathcal{C}(X, Y)$ .

Les variables aléatoires  $X_1, \dots, X_n$  sont **indépendantes** ssi l'une des trois conditions (équivalentes) suivantes est réalisée :

1. pour tout choix de fonctions observables  $h_1(X_1), \dots, h_n(X_n)$  on a

$$\mathcal{E} \prod_{k=1}^n h_k(X_k) = \prod_{k=1}^n (\mathcal{E}h_k(X_k)) \quad (3.20)$$

2.  $\forall a_1 \in \mathbb{R}, \dots, \forall a_n \in \mathbb{R}$ , on a :  $\mathbb{P}((X_1 < a_1) \cap \dots \cap (X_n < a_n)) = \prod_{k=1}^n \mathbb{P}(X_k < a_k)$ .

3.  $\forall u_1 \in \mathbb{R}, \dots, \forall u_n \in \mathbb{R}$ , on a :  $\mathcal{E}e^{i\mathbf{u} \cdot \mathbf{X}} = \prod_{k=1}^n \varphi_{X_k}(u_k)$ , où on note  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{X} = \sum_{k=1}^n u_k X_k$ .

Si deux variables  $X$  et  $Y$  sont indépendantes, et si leurs cumulants d'ordre  $n$  existent, alors  $\mathcal{K}^{(n)}(X + Y) = \mathcal{K}^{(n)}(X) + \mathcal{K}^{(n)}(Y)$ . En particulier, si deux variables  $X$  et  $Y$  sont indépendantes, alors leur covariance est nulle (la réciproque est fautive).

Pour un vecteur aléatoire  $(X_1, \dots, X_n)$ , la loi marginale de la composante  $X_1$  s'obtient en n'imposant aucune contrainte aux composantes  $(X_2, \dots, X_n)$ . En particulier,  $F_{X_1}(a_1) = \mathbb{P}(X_1 < a_1) = F_{\mathbf{X}}(a_1, +\infty, \dots, +\infty)$ . On obtient aisément

$$f_{X_1}(a_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} f_{\mathbf{X}}(a_1, b_2, b_3, \dots, b_n) db_2 \dots db_n \quad (3.21)$$

Pour un vecteur aléatoire  $(X_1, \dots, X_n)$ , la loi conditionnelle de la composante  $X_1$  connaissant  $(X_2, \dots, X_n) = (a_2, \dots, a_n)$  a la densité de probabilité

$$f_{X_1}(a_1 | b_2, \dots, b_n) = \frac{f_{\mathbf{X}}(a_1, b_2, \dots, b_n)}{f_{X_2, \dots, X_n}(b_2, \dots, b_n)} \quad (3.22)$$

En général,  $f_{X_1}(a_1 | b_2, \dots, b_n) \neq f_{X_1}(a_1)$ . Cependant, si l'égalité est réalisée pour tous  $(a_1, b_2, \dots, b_n) \in \mathcal{M}$ , la composante  $X_1$  est indépendante du vecteur  $(X_2, \dots, X_n)$ .

## E. Loi des grands nombres et théorème de la limite centrale

Pour le lecteur qui voudra détailler les preuves de théorie des probabilités, mentionnons le

**Lemme de Borel-Cantelli** : Soit  $A_n$  une suite d'événements.

1. Si  $\sum_n \mathbb{P}(A_n) < \infty$ , alors  $\mathbb{P}(\cap_{m \geq 1} \cup_{n \geq m} A_n) = 0$ .
2. Si  $\sum_n \mathbb{P}(A_n) = \infty$  et si les  $A_n$  sont indépendants, alors  $\mathbb{P}(\cap_{m \geq 1} \cup_{n \geq m} A_n) = 1$ .

On appelle l'événement  $\cap_{m \geq 1} \cup_{n \geq m} A_n$  celui que la suite  $A_n$  réalise "**infiniment souvent**". Le lemme affirme que, sous des hypothèses assez simples, cet événement est négligeable ou presque certain. Il est utile dans la preuve des théorèmes sur les lois limites.

Considérons une suite  $X_1, \dots, X_n, \dots$  de variables aléatoires indépendantes de même loi  $X$ . Soit la suite des moyennes  $Y_n = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_k$ .

**Loi des grands nombres** : Si  $\mathcal{V}(X)$  est finie, alors  $\forall \varepsilon > 0 : \lim_{n \rightarrow \infty} \mathbb{P}(|Y_n - \mathcal{E}X| < \varepsilon) = 1$ .

Donc la moyenne converge en probabilité vers l'espérance. Notons que la loi des grands nombres est encore valide si les  $X_n$  ne sont pas indépendants : il suffit que  $\mathcal{E}X = 0$ , que  $\mathcal{E}X_n^2 = \mathcal{V}(X)$  et que  $\mathcal{C}(X_n, X_m) = 0$  pour  $m \neq n$ .

Si  $\mathcal{V}(X) > 0$ , on vérifie que  $\mathcal{E}Y_n = \mathcal{E}X$  et que  $\mathcal{V}(Y_n) = (\mathcal{V}(X))/n$ . On définit la suite des fluctuations normalisées  $Z_n = \sqrt{n}(Y_n - \mathcal{E}X)/\sigma_X$ .

**Théorème de la limite centrale** : Si  $\mathcal{E}(X^2) < \infty$ , la loi de la variable aléatoire converge vers la loi normale réduite, c'est-à-dire que

$$\forall a \in \mathbb{R} : \lim_{n \rightarrow \infty} F_{Z_n}(a) = \int_{-\infty}^a (2\pi)^{-1/2} e^{-t^2/2} dt \quad (3.23)$$

ou encore que

$$\forall u \in \mathbb{R} : \lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_{Z_n}(u) = e^{-u^2/2} \quad (3.24)$$

Remarque 1 : L'hypothèse que les variables  $X_n$  ont la même loi peut être remplacée par une hypothèse plus souple (voir par exemple le théorème de Lindeberg).

Remarque 2 : Si on remplace les variables aléatoires  $X_n$  de loi  $X$  par des vecteurs aléatoires  $\mathbf{X}_n$  de loi  $\mathbf{X}$ , on démontre des théorèmes analogues. On considère les fluctuations  $\mathbf{W}_n = n^{-1/2} \sum_{k=1}^n (\mathbf{X}_k - \mathcal{E}\mathbf{X})$ , et on montre que la loi de  $\mathbf{W}_n$  converge vers une loi normale d'espérance nulle et de matrice de covariance  $\mathcal{C}(W_m, W_p) = \mathcal{C}(X_m, X_p)$ .

Remarque 3 : Si les variables  $X_n$  n'ont pas de variance ( $\mathcal{E}(X^2) = \infty$ ), on obtient d'autres lois limites (étudiées notamment par P. Lévy) que la gaussienne.

## F. Quelques lois de probabilité

### 1. Loi déterministe

Elle ne dépend que d'un paramètre,  $a$  :  $\mathbb{P}(X = a) = 1$ ,  $\mathbb{P}(X \neq a) = 0$ . Pour  $\mathcal{M} = \mathbb{R}$ ,

$$\begin{aligned} F_X(x) &= 1\{x > a\} && \text{fonction de Heaviside, caractéristique de l'intervalle]}a, +\infty[ \\ f_X(x) &= \delta(x - a) && \text{distribution de Dirac} \\ \varphi_X(u) &= e^{iua} \\ \mathcal{E}X &= a \\ \mathcal{V}X &= 0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

### 2. Loi dichotomique

Elle dépend de trois paramètres : les deux résultats possibles  $a, b$  du tirage au sort, et une probabilité  $0 < p < 1$ . Pour  $\mathcal{M} = \mathbb{R}$ , en admettant que  $a < b$ , et en posant  $q = 1 - p$ ,

$$\begin{aligned} F_X(x) &= p1\{x > a\} + q1\{x > b\} \\ f_X(x) &= p\delta(x - a) + q\delta(x - b) \\ \varphi_X(u) &= pe^{iua} + qe^{iub} \\ \mathcal{E}X &= pa + qb \\ \mathcal{V}X &= pq(a - b)^2 \end{aligned} \quad (3.26)$$

### 3. Loi binomiale

Elle compte le nombre de succès dans une suite de  $n$  essais indépendants ayant une probabilité de succès individuel  $p$ . Si  $T_1, \dots, T_n$  sont des lois dichotomiques indépendantes avec  $\mathbb{P}(T = 1) = p$ ,  $\mathbb{P}(T = 0) = q = 1 - p$ , la somme  $X = \sum_{k=1}^n T_k$  est de loi binomiale de paramètres  $(n, p)$ .

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(X = m) &= C_n^m p^m q^{n-m} && \text{pour } m = 0, 1, \dots, n \\ \varphi_X(u) &= (pe^{iu} + q)^n \\ \mathcal{E}X &= np \\ \mathcal{V}X &= npq \end{aligned} \quad (3.27)$$

où  $C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$  est le nombre de combinaisons de  $m$  éléments extraits de  $n$  (sans remise).

#### 4. Loi de Poisson

C'est la limite d'une loi binomiale pour  $n \rightarrow \infty$  et  $\lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} np$ .

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(X = m) &= e^{-\lambda} \frac{\lambda^m}{m!} && \text{pour } m \in \mathbb{N} \\ \varphi_X(u) &= e^{\lambda(\exp(iu)-1)} \\ \mathcal{E}X &= \lambda \\ \mathcal{V}X &= \lambda\end{aligned}\tag{3.28}$$

Si  $X$  et  $Y$  sont deux variables aléatoires indépendantes de Poisson de paramètres respectifs  $\lambda$  et  $\rho$ , leur somme  $X + Y$  est une variable de loi de Poisson de paramètre  $\lambda + \rho$ .

#### 5. Loi géométrique

Elle compte le nombre d'essais jusqu'au premier succès dans une suite de tentatives indépendantes, où la probabilité de succès est  $p$ .

$$\begin{aligned}\mathbb{P}(X = m) &= q^{m-1}p && \text{pour } m \in \mathbb{N} \setminus \{0\} \\ \varphi_X(u) &= \frac{p}{e^{-iu} - q} \\ \mathcal{E}X &= 1/p \\ \mathcal{V}X &= q/p\end{aligned}\tag{3.29}$$

#### 6. Loi uniforme sur un intervalle

Pour un intervalle  $[a, b]$  dans  $\mathbb{R}$ , avec  $a < b$  :

$$\begin{aligned}f_X(x) &= \frac{1}{b-a} 1\{a < x < b\} \\ \varphi_X(u) &= \frac{e^{iub} - e^{iua}}{iu(b-a)} \\ \mathcal{E}X &= \frac{a+b}{2} \\ \mathcal{V}X &= \frac{(b-a)^2}{6}\end{aligned}\tag{3.30}$$

#### 7. Loi exponentielle

On considère un phénomène qui se reproduit au cours du temps. A partir d'un instant initial 0, on attend la première réalisation du phénomène. Sachant que le phénomène ne s'est pas produit avant un instant  $t > 0$ , la loi du délai qu'il reste encore à attendre est la même qu'à partir de l'instant initial :

$$\forall a > 0 : \mathbb{P}(X > t + a | X > t) = \mathbb{P}(X > a)\tag{3.31}$$

On appelle fréquence du phénomène le paramètre  $\nu$  :

$$\begin{aligned}F_X(x) &= \begin{cases} 1 - e^{-\nu x} & \text{pour } 0 \leq x < +\infty \\ 0 & \text{pour } -\infty < x < 0 \end{cases} \\ f_X(x) &= \nu e^{-\nu x} 1\{x > 0\} \\ \varphi_X(u) &= \frac{1}{1 - iu\nu} \\ \mathcal{E}X &= 1/\nu \\ \mathcal{V}X &= 1/\nu^2\end{aligned}\tag{3.32}$$



### 8. Lois de Lorentz et de Cauchy

La loi de Lorentz ne possède ni espérance ni moments d'ordre supérieur. Elle est centrée sur  $a \in \mathbb{R}$  et de demi-largeur à mi-hauteur  $b$  :

$$\begin{aligned}
 F_X(x) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \operatorname{Arctg} \frac{x-a}{b} && \text{pour } -\infty < x < +\infty \\
 f_X(x) &= \frac{\frac{1}{b/\pi}}{(x-a)^2 + b^2} \\
 \varphi_X(u) &= e^{iua - |u|b} \\
 \mathcal{E}X &&& \text{n'est pas définie car } \mathcal{E}|X| = +\infty \\
 \mathcal{V}X &&& \text{n'est pas définie}
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

Il est naturel de poser  $\mathcal{V}X = +\infty$ . Pour  $a = 0$  et  $b = 1$ , on parle de loi de Cauchy.

### 9. Loi normale de Laplace-Gauss

C'est la loi limite du théorème de la limite centrale. Elle joue un rôle fondamental en physique. Ses paramètres sont l'espérance  $a$  et l'écart-type  $\sigma > 0$  :

$$\begin{aligned}
 F_X(x) &= \frac{1}{2} + \operatorname{erf}\left(\frac{x-a}{\sqrt{2}\sigma}\right) && \text{pour } -\infty < x < +\infty \\
 f_X(x) &= (2\pi)^{-1/2} \sigma^{-1} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}} \\
 \varphi_X(u) &= e^{iua - \frac{u^2\sigma^2}{2}} \\
 \mathcal{E}X &= a \\
 \mathcal{V}X &= \sigma^2
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

### 10. Loi normale vectorielle

La loi normale pour un vecteur aléatoire dans  $\mathbb{R}^n$  a une espérance  $\mathbf{a} \in \mathbb{R}^n$  et une matrice (définie positive) de covariance  $\mathbf{C} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ .

$$\begin{aligned}
 f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) &= (2\pi)^{-n/2} (\det \mathbf{C})^{-1/2} e^{-\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{a})' \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{a})}{2}} \\
 \varphi_{\mathbf{X}}(\mathbf{u}) &= \exp\left(i\mathbf{u} \cdot \mathbf{a} - \frac{\mathbf{u}' \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{u}}{2}\right)
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

où  $\mathbf{a}'$  est le vecteur transposé de  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{C}^{-1}$  est la matrice inverse de  $\mathbf{C}$ .

### 11. Loi gamma

Pour la loi gamma de paramètres  $(\gamma, \lambda)$  avec  $\gamma > 0$ ,  $\lambda > 0$

$$\begin{aligned}
 f_X(x) &= \mathbf{H}(x > 0) \frac{\lambda^\gamma}{\Gamma(\gamma)} x^{\gamma-1} e^{-\lambda x} \\
 \varphi_X(u) &= \left(\frac{\lambda}{\lambda - iu}\right)^\gamma \\
 \mathcal{E}X &= \gamma \lambda^{-1} \\
 \mathcal{V}X &= \gamma \lambda^{-2}
 \end{aligned} \tag{3.36}$$

On démontre que, si  $X$  et  $Y$  sont deux variables indépendantes de loi gamma, respectivement de paramètres  $(\gamma, \lambda)$  et  $(\gamma', \lambda)$ , leur somme  $X + Y$  suit une loi gamma de paramètres  $(\gamma + \gamma', \lambda)$ .

Pour  $\gamma = 1$ , la loi gamma est la loi exponentielle.

Si  $n$  variables aléatoires  $Y_j$  indépendantes suivent une loi normale d'espérance nulle et d'écart-type 1, la variable aléatoire  $X = \sum_{j=1}^n Y_j^2$  suit une loi du chi-carré à  $n$  degrés de liberté. On démontre que cette loi est une loi gamma de paramètres  $(n/2, 1)$ .

Si  $X$  et  $X'$  sont deux variables indépendantes de loi  $\chi^2$  respectivement à  $n$  et  $n'$  degrés de liberté, la variable  $X + X'$  suit une loi  $\chi^2$  à  $n + n'$  degrés de liberté.

### G. Deux fonctions spéciales

La **fonction d'erreur** est définie comme

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t e^{-s^2} ds \quad (3.37)$$

La **fonction  $\Gamma$  d'Euler** est définie par sa représentation intégrale pour  $u > 0$  :

$$\Gamma(u) = \int_0^\infty e^{-t} t^{u-1} dt \quad (3.38)$$

et vérifie l'identité  $\Gamma(u+1) = u\Gamma(u)$ . Il est clair que pour  $u \in \mathbb{N}$  on a  $\Gamma(u+1) = u!$ , et on montre<sup>§</sup> que  $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi} = 1,7\dots$ . Son comportement pour  $u \rightarrow \infty$  est décrit par la formule asymptotique de Stirling

$$\Gamma(u) \approx (u/e)^u (2\pi/u)^{1/2} \quad (3.40)$$

### H. Exercices

1. Soit  $X$  l'énergie d'un électron dans un état quantique lié (inconnu) de l'atome d'hydrogène. La loi de  $X$  est-elle discrète ou continue ? Si elle est discrète, quelle est la dimension de  $p_k$  pour l'état  $k$  ? Si elle est continue, quelle est la dimension de  $f_X$  ?
2. Mêmes questions pour le cas où l'électron est dans un état (quantique) quelconque (lié ou libre).
3. Revisez quelques exercices d'un cours de probabilités.
4. Montrez que, pour tout  $n \in \mathbb{N}_0$ ,

$$(2\pi)^{n/2} = \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\sum_{k=1}^n x_k^2/2} d^n x = 2^{n/2-1} S_{n-1} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \quad (3.41)$$

où  $S_k$  est l'"aire" de la sphère unité de dimension  $k$  (les extrémités de l'intervalle  $[-1, 1]$  pour  $k = 0$ , le cercle de rayon 1 pour  $k = 1$ , la sphère usuelle de rayon 1 pour  $k = 2$ , etc...). Déduisez-en la valeur de  $S_k$ , puis montrez que le volume de la sphère de rayon  $R$  dans  $\mathbb{R}^n$  est  $S_{n-1} \frac{R^n}{n}$ . Contrôlez vos résultats pour  $n$  égal à 1, 2 et 3.

---

(fin de la section)

---

<sup>§</sup>On peut calculer à la fois la valeur de  $\Gamma(1/2)$  et celle de l'intégrale gaussienne dans le plan  $(x, y)$ , où on passera en coordonnées polaires ( $x + iy = re^{i\theta}$ ) :

$$\begin{aligned} \left[\Gamma(1/2)\right]^2 &= \int_0^\infty e^{-u} u^{-1/2} du \int_0^\infty e^{-v} v^{-1/2} dv = \int_{\mathbb{R}} e^{-x^2} dx \int_{\mathbb{R}} e^{-y^2} dy \\ &= \int_{\mathbb{R}^2} e^{-r^2} dx dy = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-r^2} r d\theta dr = 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2} r dr = \pi \left[ e^{-r^2} \right]_0^\infty = \pi \end{aligned} \quad (3.39)$$

## IV. ENSEMBLE STATISTIQUE QUANTIQUE

### A. Opérateur densité

La description de la nature la plus conforme à l'expérience est quantique\*\*, et les débuts de la physique statistique ont amplement contribué à valider l'hypothèse atomique (lire par exemple J. Perrin, *Les atomes*, et noter le rôle de Planck dans la détermination de la constante de Boltzmann  $k_B$  en même temps que sa constante  $h = 2\pi\hbar$ ), qui débouche sur la théorie quantique. Nous devons donc définir un formalisme d'ensemble statistique quantique.

La prescription statistique pour la mécanique quantique est conceptuellement moins évidente que la prescription classique. En effet, au caractère probabiliste de la physique statistique s'ajoute le caractère "indéterminé" (au sens de Heisenberg) de la physique quantique. Un état quantique totalement déterminé est décrit par une fonction d'onde  $\psi = \sum_n c_n \psi_n$  (où les  $\psi_n$  sont des états de base dans l'espace de Hilbert, par exemple les états propres du hamiltonien et les coefficients  $c_n \in \mathbb{C}$  satisfont la condition  $\sum_n c_n^* c_n = \sum_n |c_n|^2 = 1$ ). Une observable est maintenant définie non comme une fonction  $f$  du point représentant l'état du système dans l'espace de phase  $\mathcal{M}$  mais comme un opérateur hermitien  $\hat{f}$  agissant sur les fonctions d'onde. L'espérance d'une observation de  $f$  pour un système décrit par la fonction d'onde  $\psi$  s'obtient comme  $\langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle = \sum_{n,l} c_n^* c_l \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_l \rangle$ .

L'évolution de  $\psi$  est engendrée par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi \quad (4.1)$$

où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien et  $2\pi\hbar = h$  est la constante de Planck ( $\hbar = 1,055... \cdot 10^{-34}$  J s). Pour un système non relativiste de  $N$  particules interagissant par une interaction binaire et plongées dans un potentiel extérieur,  $\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$  avec les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle,

$$\hat{K} = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 \right) \quad (4.2)$$

$$\hat{V} = \sum_{j=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{q}_j) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N V_{\text{bin}}(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_l) \quad (4.3)$$

où  $\nabla_j$  est le gradient par rapport à la coordonnée généralisée  $\mathbf{q}_j$ . Il est rare qu'un système hamiltonien classique soit intégrable ; il est encore plus rare qu'un système quantique soit soluble explicitement (c'est-à-dire qu'on puisse construire une base de l'espace de Hilbert explicite, constituée de fonctions propres du hamiltonien). Même la détermination du spectre de  $\hat{H}$  dans le cas autonome (indépendant du temps), c'est-à-dire la détermination des énergies propres, est généralement impossible.

Un état statistique doit être représenté quantiquement par une "distribution de fonctions d'onde". La description appropriée se formule à l'aide de **matrices densités**, ou **opérateurs densités statistiques**. Un opérateur densité quantique est représenté dans une base  $(\psi_n)$  de l'espace de Hilbert sous la forme

$$\hat{\rho} = \sum_n |\psi_n\rangle r_n \langle \psi_n| \quad (4.4)$$

où chaque coefficient  $r_n \geq 0$  est la probabilité que le système se trouve dans l'état  $|\psi_n\rangle$ . Les opérateurs statistiques quantiques ont trois propriétés fondamentales :

1.  $\hat{\rho}$  est hermitien :  $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$
2. La trace de  $\hat{\rho}$  est normalisée :  $\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_n r_n = 1$ .
3. L'opérateur n'est pas négatif : pour toute fonction d'onde  $\varphi$ , on a  $\langle \varphi | \hat{\rho} | \varphi \rangle \geq 0$ .

---

\*\*Bien que toutes les expériences permettant de discriminer entre un modèle classique et un modèle quantique du même phénomène débouchent sur la validation du modèle classique et l'invalidation du modèle quantique, de nombreux phénomènes sont bien décrits par des modèles classiques.

L'espérance de toute observable  $\hat{f}$  pour le système quantique vaut

$$\text{Tr}(\hat{\rho}\hat{f}) = \sum_n r_n \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_n \rangle \quad (4.5)$$

où la trace est la somme des éléments diagonaux de la matrice représentant  $\hat{\rho}\hat{f}$  dans une base de l'espace de Hilbert.<sup>††</sup>

Remarque : bien que le formalisme représente l'opérateur densité  $\hat{\rho}$  de manière similaire à l'opérateur observable  $\hat{f}$ , la nature physique de ces deux types d'opérateur est très différente. L'opérateur densité est l'analogue des "probabilités ponctuelles" associées aux lois discrètes, et il nous permet de calculer l'espérance des observables quantiques. Cette différence est analogue à la différence entre les densités de probabilité et les fonctions sur l'univers  $\mathcal{M}$ .

L'équivalent quantique d'une loi de probabilité déterministe est un opérateur densité de la forme  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ , où la fonction d'onde  $\psi$  est celle de l'état "pur" réalisé par le système quantique. Cet état pur n'est pas nécessairement une fonction propre du hamiltonien. Pour un état pur, les probabilités  $r_n$  sont toutes nulles, sauf celle associée à l'état quantique réalisé.

Remarque : il est connu qu'une fonction d'onde  $\psi$  et la fonction  $\psi' = e^{ic}\psi$  (avec  $c \in \mathbb{R}$  arbitraire) représentent le même état quantique. Ceci n'a pas d'incidence sur la détermination de l'espérance des observables, car  $\langle \psi' | \hat{f} | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle$ , ni sur la représentation de l'opérateur densité, car  $|\psi'_n\rangle r_n \langle \psi'_n| = |\psi_n\rangle r_n \langle \psi_n|$ .

## B. Exercice corrigé

Pour une particule de spin 1/2, on définit les opérateurs  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$  et  $\hat{S}_z$  correspondant aux trois projections du moment cinétique de spin selon les axes  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ . Soit  $(|+\rangle, |-\rangle)$  la base qui diagonalise l'opérateur  $S_z$ . Dans cette base, on peut représenter les trois opérateurs sous la forme  $\hat{S}_j = \frac{1}{2}\hbar\sigma_j$  (pour  $j = x, y, z$ ) à l'aide des matrices de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

a. Pour un état pur  $|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle$ , avec  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  et  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ , calculez le vecteur

$$\varrho = \langle \psi | \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} | \psi \rangle \quad (4.9)$$

dont chaque composante est l'espérance d'une observation de chaque composante du spin. Que vaut le module de  $\varrho$  ?

Calculez aussi les éléments de matrice de l'opérateur  $\hat{S}^2$  dans la base  $(|+\rangle, |-\rangle)$  et l'espérance de  $\hat{S}^2$  pour l'état propre  $(\alpha, \beta)$ .

Ecrivez explicitement la matrice densité associée à l'état pur  $|\psi\rangle$  dans la base  $(|+\rangle, |-\rangle)$ .

b. Sous quelles conditions une matrice quelconque  $D = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$  peut-elle représenter un opérateur densité ?

Calculez encore le vecteur  $\varrho$  et le carré de son module.

c. On considère l'état mélangé défini par la probabilité 1/2 pour l'état  $|+\rangle$  et la probabilité 1/2 pour l'état  $|-\rangle$ . Quelle est sa matrice densité ?

d. Montrez que les états  $\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \pm |-\rangle)$  sont des états propres de l'opérateur  $\hat{S}_x$ . Quelles sont les valeurs propres correspondantes ?

<sup>††</sup>La trace est aussi la somme des valeurs propres (chacune comptée avec un poids égal à sa dégénérescence) ; elle est indépendante du choix de la base.

Quelle est la matrice densité de l'état mélangé défini par la probabilité 1/2 pour l'état  $\phi_+$  et la probabilité 1/2 pour l'état  $\phi_-$  ?

*Solution*

$$a. \langle \psi | \sigma_x | \psi \rangle = (\alpha^* \quad \beta^*) \sigma_x \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \alpha^* \beta + \beta^* \alpha$$

$$\langle \psi | \sigma_y | \psi \rangle = -i\alpha^* \beta + i\beta^* \alpha$$

$$\langle \psi | \sigma_z | \psi \rangle = |\alpha|^2 - |\beta|^2$$

$$\text{Donc : } \varrho = \begin{pmatrix} (\alpha^* \beta + \beta^* \alpha) \frac{\hbar}{2} \\ -(i\alpha^* \beta + i\beta^* \alpha) \frac{\hbar}{2} \\ (|\alpha|^2 - |\beta|^2) \frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \text{ et } \varrho^2 = \frac{\hbar^2}{4}.$$

D'autre part, on vérifie que  $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ , de sorte que  $\langle \psi | \hat{S}^2 | \psi \rangle = \frac{3}{4} \hbar^2$ . On notera que l'espérance du carré (de la norme) de  $S$  est supérieure au carré (de la norme) de l'espérance de  $S$ .

On calcule enfin les quatre éléments de la matrice densité  $|\psi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* \\ \alpha^*\beta & |\beta|^2 \end{pmatrix}$ .

b. Il faut que  $b = c^*$ ,  $a \in \mathbb{R}$  et  $d \in \mathbb{R}$  pour que  $D$  soit hermitienne. De plus, il faut que  $a + d = 1$  pour la normalisation  $\text{Tr}D = 1$ . Enfin, il faut que les valeurs propres de  $D$  soient réelles positives : comme leur somme vaut 1, on demande que leur produit  $\det D = ad - bc$  soit réel positif, donc que  $ad > |b|^2$ . Ceci implique en particulier que  $0 \leq a \leq 1$ .

$$\text{On calcule } \varrho = \begin{pmatrix} b + b^* \\ i(b - b^*) \\ a - d \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \text{ et } \varrho^2 = (1 - 4(ad - |b|^2)) \frac{\hbar^2}{4}.$$

$$c. \text{ On calcule } D = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

d. On calcule directement  $\sigma_x \phi_{\pm} = \pm \phi_{\pm}$ . Donc,  $\phi_{\pm}$  est un vecteur propre de  $\hat{S}_x$  de valeur propre  $\pm \frac{\hbar}{2}$ .

La matrice densité pour un mélange moitié-moitié des deux états propres de  $S_x$  s'écrit

$$|\phi_+\rangle\langle\phi_+| + |\phi_-\rangle\langle\phi_-| = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Elle est identique à celle pour le mélange  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  des états propres de la composante  $S_z$ .

### C. Exercice

Calculez la matrice densité du mélange  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  des états propres de la composante  $S_y$  pour la particule de spin 1/2 de l'exercice précédent.

---

(fin de la section)

## V. ILLUSTRATION DE LA DÉMARCHE STATISTIQUE : RÉACTIONS UNIMOLÉCULAIRES

Les processus de la forme  $X \rightarrow Y$  sont souvent décrits macroscopiquement par les équations cinétiques

$$\dot{c}_X = -kc_X \quad (5.1)$$

$$\dot{c}_Y + \dot{c}_X = 0 \quad (5.2)$$

où  $c_X(t)$  et  $c_Y(t)$  sont respectivement les concentrations des espèces X et Y à l'instant  $t$ , et  $k$  est la constante de réaction (taux de réaction par unité de temps). De tels processus se rencontrent en chimie, en biologie (dynamique des populations) ou en physique (excitation-désexcitation d'atomes, renversement de moments magnétiques...).

### A. Modèle en système fermé

Une description microscopique stochastique est la suivante : une population de  $N$  particules évolue dans un environnement tel que celles dans l'état X peuvent passer dans l'état Y. On suppose en outre que toutes les particules sont initialement (en  $t = 0$ ) dans l'état X. Notons  $\eta_i(t)$  l'état de la particule  $i$  ( $1 \leq i \leq N$ ), avec  $\eta_i = 1$  pour l'état X et  $\eta_i = 0$  pour l'état Y. Le nombre de particules dans l'état X est donc

$$N_X(t) = N - N_Y(t) = \sum_{i=1}^N \eta_i(t) \quad (5.3)$$

Si les  $\eta_i(t)$  sont des variables aléatoires dépendant du temps (autrement dit des processus stochastiques), alors  $N_X$  et  $N_Y$  sont aussi des processus stochastiques. De même, les fractions  $x(t) = N^{-1}N_X(t)$  et  $y(t) = 1 - x(t)$  (ou titres molaires) sont aussi des processus stochastiques. Notons  $n_i(t) = \mathbb{P}(\eta_i(t) = 1)$ . On calcule immédiatement l'espérance et la variance de  $\eta_i$

$$\langle \eta_i(t) \rangle = n_i(t) \quad (5.4)$$

$$\langle (\eta_i(t) - n_i(t))^2 \rangle = (1 - n_i(t))n_i(t) \quad (5.5)$$

Comme les particules sont indépendantes et dans le même environnement, leurs variables d'état sont indépendantes et ont la même distribution. De ce fait,  $n_i(t) = n_j(t)$  pour toute paire  $i, j$ , et nous le notons  $n(t)$ . De plus, le nombre total de particules dans l'état X au temps  $t$  a pour espérance  $\langle N_X(t) \rangle = Nn(t)$  et pour variance  $\sigma_{N_X(t)}^2 = \langle (N_X - Nn)^2 \rangle = Nn(1 - n)$ . De ce fait, la fraction de particules dans l'état X est telle que

$$\langle x \rangle = n \quad (5.6)$$

$$\langle (x - n)^2 \rangle = N^{-1}(1 - n)n \quad (5.7)$$

Comme  $0 \leq n \leq 1$ , on voit que, dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , il est très peu probable que la variable aléatoire  $x$  prenne une valeur très éloignée de son espérance  $n$ . Ceci invite à identifier la variable macroscopique  $c(t)$  à l'expression  $Nn/V$  (où  $V$  est le volume du domaine considéré).

Pour étudier les écarts du titre molaire stochastique  $x$  à cette espérance  $n$  (déterministe), on utilise la variable de fluctuations  $z = N^{1/2}(x - n)$  : le théorème de la limite centrale montre que la loi de  $z$  tend vers une gaussienne pour  $N \rightarrow \infty$ , d'espérance nulle et d'écart-type  $\sqrt{(1 - n)n}$ . Il se fait que, pour notre modèle, la connaissance de l'espérance suffit pour connaître la variance, mais en général la variance n'est pas fixée par l'espérance.

Dans notre modèle, les transitions sont indépendantes, et la probabilité pour chaque particule X donnée de se transformer en Y dans l'intervalle de temps  $]t, t + \tau]$  est indépendante de la valeur de  $t$  et vaut, dans la limite  $\tau \rightarrow 0$  (c'est-à-dire  $\tau \ll \kappa^{-1}$  en termes physiques), pour  $\tau \geq 0$ ,

$$\mathbb{P}(\eta_i(t + \tau) = 0 | \eta_i(t) = 1) = \kappa\tau + O(\kappa^2\tau^2) \quad (5.8)$$

où  $\kappa$  est le taux de transition (probabilité par unité de temps) – on parle aussi de fréquence des transitions. Il faut donc que  $\mathbb{P}(\eta_i(t + \tau) = 1 | \eta_i(t) = 1) = 1 - \kappa\tau + O(\kappa^2\tau^2)$ . De plus, notre modèle ne permet pas le retour de l'état Y vers l'état X, ce qui se traduit par

$$\mathbb{P}(\eta_i(t + \tau) = 1 | \eta_i(t) = 0) = 1 - \mathbb{P}(\eta_i(t + \tau) = 0 | \eta_i(t) = 0) = 0 \quad (5.9)$$

Ces probabilités de transition individuelles décrivent complètement l'évolution de chaque particule comme un processus de Markov.

Elles impliquent que

$$n(t + \tau) - n(t) = n(t)\mathbb{P}(\eta_i(t + \tau) = 1 | \eta_i(t) = 1) - n(t) = -\kappa\tau n(t) + \dots \quad (5.10)$$

d'où pour  $\tau \rightarrow 0^+$

$$\dot{n}(t) = -\kappa n(t) \quad (5.11)$$

et on identifiera  $\kappa = k$ .

## B. Modèle en système ouvert

Si le système peut échanger de la matière avec son environnement, la description précédente ne peut s'appliquer telle quelle. Considérons maintenant le schéma réactionnel  $A \rightarrow X \rightarrow \downarrow B$ , où un réservoir maintient la concentration de A constante et où le produit B quitte le milieu de la réaction. On négligera la retransformation de X en A. La cinétique idéale s'écrit alors

$$\dot{c}_X = k_1 c_A - k_2 c_X \quad (5.12)$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de vitesse des deux réactions.

L'approche stochastique ne peut traiter individuellement les particules de l'espèce X, mais elle peut les traiter collectivement. Notons  $N_X(t)$  le nombre de ces particules dans l'enceinte de réaction à l'instant  $t$ . Le processus aléatoire  $N_X(t)$  est un processus à temps continu  $t \in \mathbb{R}$  et à valeurs naturelles  $\nu \in \mathbb{N}$ . Notons  $g_\nu(t) = \mathbb{P}(N_X(t) = \nu)$  sa distribution de probabilité instantanée.

Notons  $V$  le volume du réacteur. Si les particules, en nombre fini, se transforment indépendamment les unes des autres, et si les transformations individuelles sont instantanées, la probabilité d'une transition de  $N_X(t) = \nu$  à  $N_X(t + \tau) = \nu + 1$  dans le délai  $\tau$  sera

$$\mathbb{P}(N_X(t + \tau) = \nu + 1 | N_X(t) = \nu) = \kappa_1 \tau + O(\kappa_1^2 \tau^2) \quad (5.13)$$

où  $\kappa_1$  est la probabilité de produire un X par unité de temps ; il est naturel de poser  $\kappa_1 = k_1 c_A V$  (on notera que, pour cet exemple, la constante stochastique  $\kappa_1$  est extensive, alors que la constante cinétique  $k_1$  est intensive). D'autre part, si chaque particule A se transforme indépendamment des autres en X, la probabilité d'avoir deux transitions dans ce même intervalle

$$\mathbb{P}(N_X(t + \tau) = \nu + 2 | N_X(t) = \nu) = (\kappa_1 \tau)^2 + O(\kappa_1^3 \tau^3) \quad (5.14)$$

qui est négligeable par rapport à  $\kappa_1 \tau$  pour  $\tau \rightarrow 0$ .

La deuxième réaction modifie l'analyse ci-dessus, en permettant à  $N_X$  de diminuer. Dans l'approximation idéale, on écrit

$$\mathbb{P}(N_X(t + \tau) = \nu - 1 | N_X(t) = \nu) = \kappa_2 \tau + O(\kappa_2^2 \tau^2) \quad (5.15)$$

où  $\kappa_2 = k_2 \nu$ . Comme les transitions sont indépendantes, on pourra encore négliger la probabilité d'une transition double  $\mathbb{P}(N_X(t + \tau) = \nu - 2 | N_X(t) = \nu) = O(k_2^2 \nu(\nu - 1)\tau^2)$ . De plus, on néglige la probabilité d'une disparition et d'une création quasi-simultanées (cette probabilité est de l'ordre de  $2\kappa_1 \kappa_2 \tau^2$ ). Il reste donc

$$\mathbb{P}(N_X(t + \tau) = \nu | N_X(t) = \nu) = 1 - (\kappa_1 + \kappa_2)\tau + O(\kappa_1^2 \tau^2, \kappa_2^2 \tau^2) \quad (5.16)$$

On notera enfin que (5.15) s'annule pour  $\nu = 0$ , ce qui empêche le processus de rendre  $N_X(t)$  négatif.

La formulation probabiliste directe conduit à une hiérarchie d'équations (avec  $0 \leq \nu < \infty$ )

$$\begin{aligned} & \mathbb{P}(N_X(t + \tau) = \nu) \\ &= \kappa_1 \tau \mathbb{P}(N_X(t) = \nu - 1) + [1 - (\kappa_1 + \kappa_2)\tau] \mathbb{P}(N_X(t) = \nu) + \kappa_2 \tau \mathbb{P}(N_X(t) = \nu + 1) + O(\kappa_1^2 \tau^2, \kappa_2^2 \tau^2) \end{aligned} \quad (5.17)$$

avec la convention  $g_{-1}(t) = \mathbb{P}(N_X(t) = -1) = 0$ . Compte tenu de l'expression de  $\kappa_2$  en fonction de  $\nu$ , la hiérarchie devient à la limite  $\tau \rightarrow 0$

$$\frac{d}{dt}g_\nu = \kappa_1 g_{\nu-1} - \kappa_1 g_\nu + k_2(\nu+1)g_{\nu+1} - k_2 \nu g_\nu \quad (5.18)$$

Cette équation pour le vecteur  $\mathbf{g}(t) = (g_\nu(t))$  est l'équation maîtresse du processus markovien décrivant la réaction dans la limite idéale. Plutôt que de la résoudre directement sous cette forme, nous avons intérêt à changer de représentation pour la distribution de probabilité, en utilisant la fonction génératrice

$$G(z, t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} z^\nu g_\nu(t) = \langle z^{N_X(t)} \rangle \quad (5.19)$$

On pourrait aussi utiliser la fonction caractéristique  $\varphi_{N_X(t)}$ . On vérifie que  $G(1, t) = 1$ , que  $G(0, t) = \mathbb{P}(N_X(t) = 0)$  et que

$$\langle [N_X(t)]^m \rangle = (z \partial_z)^m G(1, t) \quad (5.20)$$

Pour  $G$ , le système infini d'équations différentielles (5.18) se réduit à une seule équation aux dérivées partielles

$$\partial_t G(z, t) = -\kappa_1(1-z)G + k_2(1-z)\partial_z G \quad (5.21)$$

On vérifie immédiatement que cette équation préserve la condition  $G(1, t) = 1$  (c'est-à-dire la normalisation totale des probabilités). On en déduit aussi les équation d'évolution pour les deux premiers moments de  $N_X$

$$\frac{d}{dt} \langle N_X(t) \rangle = \kappa_1 - k_2 \langle N_X(t) \rangle \quad (5.22)$$

$$\frac{d}{dt} \langle [N_X(t)]^2 \rangle = -2k_2 \langle [N_X(t)]^2 \rangle + (k_2 + 2\kappa_1) \langle N_X(t) \rangle + \kappa_1 \quad (5.23)$$

et la deuxième équation donne pour la variance  $\mathcal{V}_X(t) = \sigma_{N_X(t)}^2 = \langle [N_X(t) - \langle N_X(t) \rangle]^2 \rangle$

$$\frac{d}{dt} \mathcal{V}_X(t) = -2k_2 \mathcal{V}_X(t) + k_2 \langle N_X(t) \rangle + \kappa_1 \quad (5.24)$$

La simplicité de notre modèle nous permet d'obtenir une hiérarchie d'équations pour les moments particulièrement commode : l'équation pour l'espérance peut être résolue sans s'inquiéter des autres moments, celle pour la variance sans s'occuper des moments d'ordre 3 et supérieurs...

L'état stationnaire de notre système est décrit par les valeurs suivantes :

$$\langle N_X^{\text{stat}} \rangle = \frac{\kappa_1}{k_2} = \frac{k_1 c_A V}{k_2} \quad (5.25)$$

$$\mathcal{V}_X^{\text{stat}} = \frac{\kappa_1}{k_2} = \frac{k_1 c_A V}{k_2} \quad (5.26)$$

On observe que l'espérance est une variable extensive, proportionnelle au volume  $V$ , de sorte que la concentration dans l'état stationnaire a pour espérance

$$\langle \frac{N_X^{\text{stat}}}{V} \rangle = \frac{k_1 c_A}{k_2} \quad (5.27)$$

comme dans l'approche cinétique macroscopique. La variance est aussi extensive, et les fluctuations du nombre de particules  $X$  dans le réacteur sont estimées par l'écart-type

$$\sigma_{N_X}^{\text{stat}} = \sqrt{\mathcal{V}_X^{\text{stat}}} = \sqrt{\frac{k_1 c_A}{k_2}} V^{1/2} \quad (5.28)$$

ce qui conduit à des fluctuations de la concentration estimées par

$$\sigma_{N_X^{\text{stat}}/V} = \sqrt{\frac{k_1 c_A}{k_2}} V^{-1/2} \quad (5.29)$$

de sorte que, dans la limite d'un grand volume, les fluctuations de la concentration de l'espèce  $X$  dans le réacteur sont petites. Ce résultat est conforme au théorème de la limite centrale, car on peut imaginer le réacteur comme constitué d'un grand nombre de petits domaines indépendants dans lesquels se déroulent les réactions élémentaires.



Il est aisé de calculer la distribution stationnaire des particules X à l'état stationnaire, car la fonction génératrice satisfait les équations

$$k_2 \frac{d}{dz} G^{\text{stat}}(z) - \kappa_1 G^{\text{stat}}(z) = 0 \quad (5.30)$$

$$G^{\text{stat}}(1) = 1 \quad (5.31)$$

La solution de ce système est

$$G^{\text{stat}}(z) = e^{\kappa_1(z-1)/k_2} \quad (5.32)$$

ce qui implique que la distribution stationnaire de  $N_X$  est poissonnienne (il suffit d'écrire la série de puissances représentant la fonction exponentielle)

$$g_\nu^{\text{stat}} = e^{-\lambda} \frac{\lambda^\nu}{\nu!} \quad (5.33)$$

de paramètre  $\lambda = \kappa_1/k_2$ . Comme pour toute distribution de Poisson, ce paramètre est égal à l'espérance et à la variance de la distribution, et le calcul direct ci-dessus confirme ce résultat. L'apport de l'approche stochastique par rapport à la théorie macroscopique est la détermination de distributions de probabilité explicites (qui peuvent être confrontées à des observations concrètes) et la proposition de schémas microscopiques (qui peuvent être replacés dans des contextes atomiques ou moléculaires, ou d'autres contextes "élémentaires").

### C. Réactions d'ordre supérieur

L'extension des modèles précédents aux réactions bimoléculaires est indispensable pour décrire des schémas de réaction réalistes. Cette extension est cependant délicate, car elle impose de définir dans quelle conditions deux molécules interagissent. Nous illustrons sommairement cette démarche pour la réaction  $X + Y \rightarrow 3Z$ , pour laquelle la description stochastique met en jeu les trois variables aléatoires  $N_X$ ,  $N_Y$  et  $N_Z$ . La probabilité élémentaire de transition s'écrit

$$\mathbb{P}(N_X(t+\tau) = \xi - 1 \cap N_Y(t+\tau) = \nu - 1 \cap N_Z(t+\tau) = \zeta + 3 | N_X(t) = \xi \cap N_Y(t) = \nu \cap N_Z(t) = \zeta) = \kappa\tau + O(\kappa^2\tau^2) \quad (5.34)$$

où le taux de transition  $\kappa = k\xi\nu$  est proportionnel à  $V^2$  si  $k$  est la constante cinétique macroscopique intensive. On peut introduire une fonction génératrice jointe pour les deux populations de réactifs

$$G(z_X, z_Y, t) = \sum_{\xi=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} z_X^\xi z_Y^\nu \mathbb{P}(N_X(t) = \xi \cap N_Y(t) = \nu) \quad (5.35)$$

et transformer l'équation maîtresse en une équation aux dérivées partielles. L'opérateur différentiel est évidemment plus complexe que dans le cas unimoléculaire.

On montre par exemple que le système de deux réactions irréversibles  $A + B \rightarrow X + B$ ,  $2X \rightarrow C$  en réacteur ouvert, avec des populations constantes de A, B et C, conduit à une population stationnaire de X n'obéissant pas à la distribution de Poisson (il suffit de vérifier que  $\langle N_X^{\text{stat}} \rangle \neq \sigma_{N_X^{\text{stat}}}^2$ ). Il en va de même pour le système  $A + X \rightarrow 2X$ ,  $B + X \rightleftharpoons 2B$ .

Ceci souligne l'importance de l'hypothèse des transitions indépendantes dans les modèles unimoléculaires. On notera aussi que les équations cinétiques macroscopiques de ce modèle sont non-linéaires et que ces systèmes possèdent des propriétés non-triviales en régime stationnaire.

### D. Exercices

1. Quelles sont les dimensions de  $c_X$ ,  $k_1$ ,  $x$ ,  $n$ , ... ?
2. Esquissez quelques réalisations de  $N_X(t)/N$  pour le processus  $A \rightarrow X \rightarrow \downarrow B$ , en réacteur fermé pour  $N = 1$ , pour  $N = 2$ , pour  $N = 5$ ... Tracez  $n(t)$  ainsi que les deux courbes  $n(t) \pm \sigma_{N_X(t)/N}$  sur le même graphe.

3. Analysez de la même manière le processus réversible  $X \rightleftharpoons Y$  avec le taux de transition  $\mu$  pour la transformation de  $Y$  en  $X$ , dans un réacteur fermé. Montrez que la distribution stationnaire est binomiale. Que devient votre analyse dans les deux cas  $\mu/\kappa \rightarrow 0$  et  $\mu = \kappa$  ?
4. Etudiez de manière analogue le système de réactions  $A \rightleftharpoons X \rightleftharpoons B$  dans un réacteur ouvert, où on maintient constantes les populations de  $A$  et  $B$ .
5. Le modèle unimoléculaire s'applique-t-il aux désintégrations nucléaires ?

---

(fin de la section)

## VI. REMARQUES SUR LE MAGNÉTISME

Le magnétisme de la matière (en particulier de la matière condensée) ne peut être compris en profondeur que dans le cadre d'une théorie quantique. Néanmoins, des modèles essentiellement classiques permettent d'établir un certain nombre de résultats quantitatifs.

On distingue deux types de réponse d'un milieu à un champ magnétique appliqué  $\mathbf{B}$ . Si l'on note  $\mathbf{M}$  l'aimantation induite dans le milieu, la contribution magnétique à l'énergie du milieu est de la forme  $dE = \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}$ .

Si le milieu est isotrope, la susceptibilité magnétique  $\chi(T, B, p, \dots)$  définie par la relation

$$d\mathbf{M} = \chi d\mathbf{B} \quad (6.1)$$

est un scalaire. Pour un champ  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ , on a donc  $\mathbf{M} = M\mathbf{e}_z$  et  $dM = \chi dB$ . On appelle également susceptibilité magnétique le produit  $\chi' = \chi\mu_0$  où  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide. Déterminez les dimensions de  $\chi$  et  $\chi'$ .

Pour certains milieux,  $\chi$  ne dépend presque pas de  $\mathbf{B}$ . Cependant, dans de nombreux milieux,  $M$  tend vers une limite finie lorsque  $B \rightarrow \infty$  (saturation) : dans ce cas, montrez que  $\lim_{B \rightarrow \infty} \chi = 0$ .

Le signe de la susceptibilité magnétique apporte une indication sur les phénomènes à l'origine de la réponse  $\mathbf{M}$  au champ appliqué  $\mathbf{B}$ .

- Si l'aimantation est due à la somme de moments magnétiques  $\mathbf{m}_i$  microscopiques "préexistants", contribuant à l'énergie totale par un terme  $-\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}$ , le champ favorise énergétiquement l'alignement de ces moments, et  $\chi > 0$ . Le milieu est **paramagnétique**.
- Si l'aimantation est due à des courants (associés par exemple au mouvement d'électrons ou d'autres particules chargées) dans des circuits microscopiques, la réponse de chaque circuit s'oppose à la modification du flux magnétique qu'il enferme, de sorte que  $\chi < 0$ . Le milieu est **diamagnétique**.

En pratique, on observe souvent que les contributions paramagnétiques dominent les contributions diamagnétiques par plusieurs ordres de grandeur. Leurs dépendances vis-à-vis de la température diffèrent aussi.

Ces observations s'appliquent au modèle de milieu aimantable considéré à la section VII C et l'exercice VIII H.1, ainsi qu'au modèle d'Ising (section IX C). Le moment magnétique intrinsèque  $\mathbf{m}$  s'écrit alors  $\mathbf{m} = -g\mu_B\mathbf{J}$  où  $\mu_B = e\hbar/(2m) = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$  est le magnéton de Bohr,  $g$  le facteur de Landé (nombre sans dimensions de l'ordre de l'unité, qui associe un moment magnétique au moment cinétique d'un ensemble de charges en mouvement ; il est proche de 2 pour l'électron) et  $\hbar\mathbf{J}$  le moment cinétique total de l'atome portant le moment dipolaire  $\mathbf{m}$ . On tient compte ici du signe négatif de la charge de l'électron. Pour un champ appliqué  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ , on aura donc la contribution

$$-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = g\mu_B J_z B \quad (6.2)$$

où  $J_z$  est la projection (quantifiée par  $\hbar$ ) du moment cinétique sur l'axe parallèle à  $\mathbf{B}$ . Les exercices proposés se limitent au cas  $J = 1/2$ , mais on généralise aisément au cas où  $J$  est quelconque.

---

(fin de la section)

## VII. SYSTÈME ISOLÉ : ENSEMBLE MICROCANONIQUE

### A. Espace de phase classique et approximation ergodique

En mécanique classique, l'état d'un système constitué de  $N$  corps ponctuels est déterminé par les positions  $\mathbf{q}_j$  ( $1 \leq j \leq N$ ) de ces corps et leurs vitesses  $\dot{\mathbf{q}}_j$ . Si ces corps ne sont pas ponctuels, on introduit des variables supplémentaires pour décrire leur "état interne" (par exemple, pour un solide, son orientation dans l'espace repérée à l'aide de trois angles, et les trois vitesses angulaires correspondantes). L'évolution du système est décrite par des équations différentielles ordinaires du premier ordre en ces variables. La formulation la plus appropriée pour notre cours est la formulation hamiltonienne, où les variables sont des coordonnées (usuelles ou généralisées)  $\mathbf{q}_j$  ( $1 \leq j \leq N$ ) et leurs moments conjugués  $\mathbf{p}_j$  ( $1 \leq j \leq N$ ), obéissant aux équations de Hamilton

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad (7.1)$$

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \quad (7.2)$$

On note  $\mathcal{M}$  l'espace de phase, dans lequel évolue le point  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  représentant l'état du système. Pour  $N$  particules ponctuelles dans un récipient cubique, d'arête  $L$ , en fixant l'origine des axes sur un sommet du cube et en prenant des axes parallèles aux arêtes, on aura  $\mathcal{M} = [0, L]^{3N} \times \mathbb{R}^{3N}$ .

Si la  $j$ -ème coordonnée généralisée a les dimensions  $[q_j]$ , son moment conjugué a les dimensions  $[p_j] = [\text{ML}^2\text{T}^{-1}q_j^{-1}]$ . Par exemple, si  $q_j$  est un angle,  $p_j$  est le moment cinétique associé. Chaque couple coordonnée-moment est un **degré de liberté** du système hamiltonien. L'espace de phase a donc une dimension égale au double du nombre de degrés de liberté.

Le hamiltonien, générateur des équations du mouvement, est une fonction scalaire  $H : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R}$ , homogène à une énergie  $[H] = [\text{ML}^2\text{T}^{-2}]$ . Pour un système de particules de même type interagissant avec un potentiel extérieur et par des interactions binaires entre elles, on a

$$H = K + V \quad (7.3)$$

où  $K$  est l'énergie cinétique, qui vaut dans un modèle non-relativiste

$$K = \sum_{j=1}^N \frac{\|\mathbf{p}_j\|^2}{2m_j} \quad (7.4)$$

et  $V$  l'énergie potentielle

$$V = \sum_{j=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{q}_j) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N V_{\text{bin}}(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_l) \quad (7.5)$$

où le vecteur  $\mathbf{q}_j \in \mathbb{R}^3$  est la position de la  $j$ -ème particule,  $\mathbf{p}_j \in \mathbb{R}^3$  est sa quantité de mouvement et  $\|\mathbf{p}\| = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2}$  est la norme euclidienne. Le potentiel externe peut être le potentiel gravitationnel par exemple, ou un potentiel électrostatique agissant sur nos particules (chargées), ou un potentiel de confinement dans le récipient, valant 0 si  $\mathbf{q}_j \in ]0, L[^3$  et  $+\infty$  sinon.

Pour des particules de charges  $e_j$  en présence d'un potentiel vecteur électromagnétique  $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ , le terme "cinétique" devient (avec  $\mathbf{p}_j = m_j \mathbf{v}_j + e_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j)$ )

$$K = \sum_{j=1}^N \|\mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j)\|^2 / (2m_j) \quad (7.6)$$

Si nos particules sont des solides rigides, le terme potentiel peut dépendre de leurs orientations respectives, et le terme cinétique sera de la forme  $K = K_{\text{tr}} + K_{\text{rot}}$  où  $K_{\text{tr}}$  est donné par (7.4) et

$$K_{\text{rot}} = \sum_{j=1}^{3N} (J_j^2) / (2I_j) \quad (7.7)$$

où les  $J_j$  sont les moments cinétiques et les  $I_j$  les moments principaux d'inertie.

Il peut arriver que le hamiltonien dépende explicitement du temps, par exemple lorsqu'on considère une particule soumise à un potentiel extérieur dépendant du temps (une particule chargée entre deux électrodes soumises à une tension alternative par exemple, un pendule attaché à un point d'ancrage oscillant,...). Les équations de Hamilton s'appliquent encore dans ce cas.

Un objectif de la physique est d'obtenir un maximum d'informations sur les trajectoires du système dans son espace de phase. Par exemple, on peut souhaiter pouvoir déterminer la valeur au temps  $t$  des coordonnées et moments généralisés, connaissant leurs valeurs à l'instant 0 : mathématiquement, ceci revient à résoudre le système d'équations différentielles (7.1)-(7.2) avec les conditions initiales données. C'est en général impossible, même pour un petit nombre de degrés de liberté. A défaut d'une intégration complète des équations du mouvement, on tente d'obtenir des informations partielles, par exemple de savoir si le système restera dans un domaine particulier de l'espace de phase pendant toute son évolution, ou combien de temps il y restera, ... (par exemple, en mécanique céleste, on demandera si un corps est sur une orbite elliptique ou hyperbolique). On cherchera aussi d'éventuelles constantes du mouvement (ou "intégrales premières").

Si le hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps, on dit que le système mécanique est autonome. On démontre alors que le hamiltonien est une constante du mouvement.

De même, si le hamiltonien est invariant par rapport aux translations de l'origine des coordonnées, on démontre qu'il existe une constante du mouvement, qu'on appelle quantité de mouvement totale. Si  $H$  est invariant par les rotations, il existe une constante du mouvement, le moment cinétique total. Ce lien entre symétries continues et lois de conservation est établi par le théorème de Noether.

Pour beaucoup d'applications, la seule symétrie continue est celle par translation dans le temps ( $H$  indépendant de  $t$ ). En effet, nous considérons des systèmes enfermés dans des récipients : la frontière spatiale du système n'est pas invariante par translation, donc la quantité de mouvement n'est pas conservée ; physiquement, l'échange de quantité de mouvement entre les parois et le "système" se traduit par les forces de pression. De même, nos récipients ne sont généralement pas axisymétriques : le moment cinétique n'est pas conservé.

A défaut de suivre dans son détail l'évolution du système microscopique, nous décidons de ne considérer que des propriétés macroscopiques de celui-ci. De plus, nous admettons que les mesures de ces propriétés sont effectuées "lentement" : une mesure macroscopique est une moyenne sur beaucoup de microétats successifs. Ceci nous amène à admettre l'**approximation ergodique**<sup>‡‡</sup> :

A toutes fins utiles, les propriétés d'équilibre d'un système macroscopique d'énergie  $E$  sont déterminées par des moyennes effectuées avec la loi de probabilité **microcanonique**  $C^{-1}\delta(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E) \prod_j dp_j dq_j$ .

Si le système possède plusieurs constantes du mouvement  $E, L, Q, \dots$ , on prendra le produit des distributions de Dirac correspondant. Dans la suite, nous nous limiterons généralement aux constantes  $V$  (volume) et  $N$  (nombre de particules) pour les systèmes les plus simples.

L'espérance (dans l'ensemble d'équilibre microcanonique) d'une observable  $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  est

$$\langle f \rangle_{E,V,N} = \int_{\mathcal{M}} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) C^{-1} \delta(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E) \prod_j dp_j dq_j \quad (7.8)$$

Explicitons cette prescription formelle. La distribution de Dirac assure que seuls les microétats d'énergie  $E$  sont pris en compte. La constante  $C$  assure la normalisation de la loi de probabilité : comme  $[\delta(H - E)] = [H^{-1}] = [\text{M}^{-1}\text{L}^{-2}\text{T}^2]$ , on a  $[C] = [\text{M}^{-1}\text{L}^{-2}\text{T}^2(qp)^\nu]$ , où  $\nu$  est le nombre de degrés de liberté. On peut l'évaluer :  $C = \int_{\mathcal{M}} \delta(H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E) \prod_j dp_j dq_j$ .

## B. Entropie pour des particules classiques discernables

Outre le calcul de la distribution des observables, la physique statistique d'équilibre permet aussi un calcul direct des propriétés macroscopiques. En particulier, un lien fondamental entre l'ensemble microcanonique classique et la thermodynamique d'équilibre est fourni par la relation

---

<sup>‡‡</sup>Historiquement, on parle de l'hypothèse ergodique. Comme elle est en général mathématiquement fautive pour les systèmes physiques, nous l'appellerons approximation pour éviter tout malentendu.

$$S(E, V, N) = k_B \ln(C/C_0) \quad (7.9)$$

où  $S$  est l'entropie,  $k_B = 1,38...10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann (qui apparaît comme l'unité microscopique pour l'entropie) et  $C_0$  est une constante à préciser, indépendante de  $E/N$  et de  $V/N$ .

Précisons cette dernière constante  $C_0$ . L'analyse dimensionnelle montre que  $C_0$  peut être le produit d'une énergie de référence par  $h^\nu$ , où  $h$  est la constante de Planck. On interprète ce facteur  $h$  de normalisation en considérant que, du fait des relations d'indétermination de Heisenberg, il est impossible de définir un couple de variables conjuguées  $(p_j, q_j)$  dans le plan avec une précision plus fine que  $h$  (au sens où le produit des variances  $\mathcal{V}(p_j)\mathcal{V}(q_j)$  dans un état propre quantique quelconque est nécessairement supérieur ou égal à  $\hbar^2/4$ ).<sup>§§</sup>

Pour déterminer  $C_0$  il reste à fixer l'énergie de référence  $C_0 h^{-\nu}$ . Celle-ci apparaît dans (7.9) parce que la distribution de Dirac  $\delta(H - E)$  est homogène à  $E^{-1}$ . En pratique, il est impossible de contrôler l'énergie d'un système physique avec une précision infinie. On peut raisonnablement relâcher la contrainte  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$  en  $|H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E| < \Delta E/2$ , et approcher la distribution microcanonique  $\delta(H - E)$  par la distribution  $(\Delta E)^{-1} 1\{|H - E| < \Delta/2\}$  uniforme en énergie sur le petit intervalle  $]E - \Delta E/2, E + \Delta E/2[$ . Alors, il est naturel de fixer  $C_0 = (\Delta E)^{-1} h^\nu$ . La valeur de  $\Delta E$  influence celle de  $S$ , mais deux choix différents  $\Delta E$  et  $\Delta E'$  donneront des entropies  $S$  et  $S'$  ne différant que par  $S - S' = k_B \ln(\Delta E'/\Delta E)$  : dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$  (donc  $\nu \rightarrow \infty$ ), la contribution liée à  $\Delta E$  se comportera comme  $\ln N$ , qui croît beaucoup moins vite que  $N$  : nous pouvons donc considérer le choix de  $\Delta E$  comme sans incidence sur le calcul de l'entropie.

Cette expression pour  $C_0$  est dimensionnellement satisfaisante, et nous verrons qu'elle est appropriée, mis à part un dernier facteur purement numérique (essentiel !).

L'entropie thermodynamique est une quantité macroscopique, extensive (proportionnelle à la quantité de matière  $N$ ) et additive (si on partage un système  $A$  en deux sous-systèmes  $A_1$  et  $A_2$ , l'entropie du système  $A$  est la somme des entropies des deux sous-systèmes). Or, si un système de  $N$  particules occupant un volume  $V$  se compose de deux sous-systèmes  $r = 1, 2$  de  $N_r$  particules occupant un volume  $V_r$  chacun, avec  $N = N_1 + N_2$ ,  $V_1/N_1 = V_2/N_2 = V/N$  et  $E_1/N_1 = E_2/N_2 = E/N$ , et que ces deux sous-systèmes n'interagissent pas, on peut considérer que les microétats des deux sous-systèmes sont indépendants les uns des autres. Alors, la densité de probabilité des microétats de  $A$  est le *produit* des densités de probabilité des microétats correspondants des sous-systèmes  $A_1$  et  $A_2$ . De ce fait, si on décide que les particules (ou degrés de liberté) d'indices  $1 \leq j \leq N_1$  appartiennent au sous-système  $A_1$ , et celles d'indices  $N_1 + 1 \leq j \leq N$  au sous-système  $A_2$ , les constantes  $C$ ,  $C_1$  et  $C_2$  devront vérifier  $C = C_1 C_2$ .

### C. Un modèle de spins discernables sans interactions

Appliquons donc ces prescriptions de calcul à un modèle simple : un système de  $N$  atomes de spin  $1/2$ , n'interagissant pas entre eux, et dont le mouvement est négligeable, dans un champ magnétique extérieur  $B$ . Chaque atome porte un moment magnétique  $M = \frac{gq}{2m}\sigma$ , où  $\sigma$  est la projection du spin sur l'axe parallèle au champ appliqué  $B$ ,  $q$  et  $m$  sont respectivement la charge et la masse de l'électron, et  $g$  est le facteur de Landé. Le hamiltonien de ce système est

$$H = \sum_{n=1}^N M_n B \quad (7.10)$$

Posons  $\sigma'_n = \pm 1$  de sorte que  $\sigma_n = \sigma'_n \hbar/2$ . Avec l'échelle microscopique d'énergie  $e_0 = |\hbar g q B|/(4m)$ , on trouve

$$H = e_0 \sum_n \sigma'_n = (N_+ - N_-)e_0 = N e_0 (2x - 1) \quad (7.11)$$

où  $N_+$  (resp.  $N_-$ ) est le nombre de spins positifs (resp. négatifs) et  $x = N_+/N$  est leur proportion dans le système.

Supposant les atomes **discernables** (grâce à leurs autres caractéristiques, n'intervenant pas dans notre hamiltonien), le nombre de configurations correspondant à chaque valeur possible de l'énergie  $E$  vaut

---

<sup>§§</sup>En particulier, si  $q_j$  est un angle et  $p_j$  son moment cinétique conjugué, on peut considérer l'angle comme totalement indéterminé et mesurer alors la composante conjuguée du moment cinétique (qui est quantifiée par valeurs  $k\hbar$ , avec  $k$  entier ou demi-entier). On vérifie que le  $\int_0^{2\pi} \int_{p_{\min}}^{p_{\max}} dp dq/h = (p_{\max} - p_{\min})/\hbar$  compte le "nombre" d'états compris entre  $p_{\min}$  et  $p_{\max}$ .

$$C(E, B, N) = \frac{N!}{N_+!N_-!} \quad (7.12)$$

Dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , l'entropie par atome  $s(E, B, N)$  de ce système est donc estimée par

$$\frac{s(e, B)}{k_B} = \frac{S(E, B, N)}{Nk_B} = N^{-1} \ln \frac{N!}{N_+!N_-!} = -[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + O(N^{-1}) \quad (7.13)$$

en utilisant la formule de Stirling (cf. section III G). On reconnaît ici l'expression thermodynamique de l'entropie d'un mélange idéal de deux substances aux titres respectifs  $(x, 1-x)$ .

On en déduit la température par la **définition** (imposée par la thermodynamique)

$$T^{-1} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, B} \quad (7.14)$$

soit ici

$$T^{-1} = \frac{ds}{de} = \frac{1}{2e_0} \frac{ds}{dx} = \frac{k_B}{2e_0} \ln \frac{1-x}{x} \quad (7.15)$$

On remarque que la physique statistique fait apparaître plus simplement  $1/T$  que  $T$ . Cette expression implique

$$T = \frac{2T_0}{\ln(1-x) - \ln x} \quad (7.16)$$

où  $T_0 = e_0/k_B$  est l'unité naturelle de température pour ce système.

Pour mieux comprendre la thermodynamique de ce système, observons d'abord que l'état fondamental (par définition celui qui minimise l'énergie) est non-dégénéré : si  $x = 0$ , il faut que tous les spins soient négatifs, ce qui n'est réalisé que par une configuration ( $C(-Ne_0, B, N) = 1$ ). De plus, le système présente une symétrie : si la configuration  $(\sigma'_n)_{1 \leq n \leq N}$  a l'énergie  $E$ , alors la configuration opposée  $(-\sigma'_n)_{1 \leq n \leq N}$  a l'énergie  $-E$  ; le nombre de configurations pour  $-E$  est égal au nombre de configurations pour  $E$ . De ce fait, les énergies  $E$  et  $-E$  donnent lieu à la même entropie. En particulier, l'énergie ne peut dépasser le plafond  $Ne_0$ , qui correspond aussi à une configuration unique.

Le cas  $e = 0$  est remarquable : alors  $x = 1 - x = 1/2$ . On vérifie que c'est l'énergie pour laquelle le nombre de configurations et l'entropie atteignent leur maximum. C'est l'état "le plus désordonné", qui peut être réalisé avec la plus grande diversité de configurations.

L'analyse de nos fonctions thermodynamiques est simple :

$$\begin{array}{c|ccc} e & -e_0 & \nearrow & 0 & \nearrow & e_0 \\ x & 0 & \nearrow & 1/2 & \nearrow & 1 \\ s & 0 & \nearrow & k_B \ln 2 & \searrow & 0 \\ T^{-1} & +\infty & \searrow & 0 & \searrow & -\infty \\ T & 0^+ & \nearrow & +\infty \parallel -\infty & \nearrow & 0^- \end{array} \quad (7.17)$$

Pour les énergies  $-e_0 \leq E/N \leq 0$ , la thermodynamique est traditionnelle : la température augmente de 0 (état fondamental) à  $+\infty$  (état de désordre maximum) ; dans ce régime, il y a plus de sites non-excités (énergie  $-e_0$ ) que de sites excités (énergie  $e_0$ ). Pour  $0 \leq E/N \leq e_0$ , la thermodynamique est "renversée" : l'entropie diminue quand l'énergie augmente, de sorte que la température est négative ; il y a "inversion de population" (ceci est lié à l'existence de la borne supérieure  $e_0$ , qui n'apparaît pas dans les modèles de gaz par exemple). Ce régime est évidemment très intéressant (par exemple pour la physique des lasers).\*\*\*

---

\*\*\*La notion de température négative a été discutée pour la première fois par Onsager dans l'étude des écoulements de fluides incompressibles en deux dimensions, plusieurs années avant le modèle de spins de cette section. Ces écoulements peuvent être vus comme constitués d'un grand nombre de petits tourbillons, et la fonction de courant de l'écoulement joue le rôle du hamiltonien. La formulation microcanonique d'Onsager met en jeu deux espèces de tourbillons, de circulation respectivement égale à  $\pm\gamma$  (où  $\gamma$  est une "circulation élémentaire" analogue à la charge élémentaire pour un système d'ions). Le calcul direct de la somme d'états conduit à des températures négatives. On notera que le modèle d'Onsager débouche aussi sur une théorie de champ moyen pour la vorticité ( "densité de tourbillons").

A partir de l'équation d'état ci-dessus, on peut calculer les autres propriétés thermodynamiques du système de spins dans le champ  $B$ . Par exemple, la chaleur spécifique à champ appliqué constant  $c_B$  est (cf. exercices)

$$\frac{c_B}{k_B} = \frac{4e_0^2}{k_B^2 T^2} x(1-x) \quad (7.18)$$

On notera le rôle de  $k_B T$  comme échelle d'énergie par degré de liberté pour les propriétés thermodynamiques ; c'est elle qu'on compare à  $e_0$  (échelle d'énergie associée à l'interaction caractéristique du modèle). De même, l'échelle microscopique pour la chaleur spécifique par degré de liberté est la constante de Boltzmann.

On peut aussi calculer une susceptibilité  $T(\partial S/\partial B)_{E,N}$  du système vis-à-vis des changements du champ magnétique.

D'autre part, la physique statistique décrit aussi (surtout !) la distribution des variables microscopiques, considérées comme aléatoires. Etant donnée l'énergie  $E$  du système, chaque état microscopique a la probabilité  $1/C(E, B, N)$ . Par exemple, pour  $N = 3$ , on a le tableau suivant

$E$	$x$	configurations	$\mathbb{P}(\text{config.} E)$
$3e_0$	1	+++	1
$e_0$	$2/3$	++-	$1/3$
		+ - +	$1/3$
		- ++	$1/3$
$-e_0$	$1/3$	+ --	$1/3$
		- + -	$1/3$
		-- +	$1/3$
$-3e_0$	0	---	1

de sorte que  $\mathbb{P}(\sigma'_2 = -1|E = -e_0) = 2/3$ .

#### D. Entropie et paradoxe de Gibbs pour le gaz parfait classique

Notre deuxième modèle simple est le **gaz parfait monoatomique**. Pour ce système de  $N$  particules classique dans une enceinte de volume  $V = Nv$ , le hamiltonien se réduit à sa partie cinétique  $H = K_{\text{tr}} = \sum_{n=1}^N \|\mathbf{p}_n\|^2/(2m)$ . On calculera donc

$$C = \int_{V^N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} 1\{E - \Delta E/2 \leq \sum_{n=1}^{3N} p_n^2/(2m) < E + \Delta E/2\} d^{3N} p d^{3N} x \quad (7.20)$$

$$= V^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} 1\{E - \Delta E/2 \leq \sum_{n=1}^{3N} p_n^2/(2m) < E + \Delta E/2\} d^{3N} p \quad (7.21)$$

où on a tenu compte du confinement par l'enceinte de volume  $V$  en intégrant les positions sur le volume. Il reste à calculer l'intégrale sur les quantités de mouvement. Cette intégrale présente une grande symétrie : dans l'espace  $\mathbb{R}^{3N}$ , l'intégrand ne dépend que du module  $P = \sqrt{(\sum_n p_n^2)}$  du vecteur des quantités de mouvement. On peut donc passer à l'analogie des coordonnées "polaires" (dans le plan  $\mathbb{R}^2$ ) ou "sphériques" (dans l'espace usuel  $\mathbb{R}^3$ ) et réécrire l'élément de volume  $d^{3N} p = P^{3N-1} dP d^{3N-1} \Phi$  où  $\Phi$  est la direction dans  $\mathbb{R}^{3N}$  : on peut repérer la directions par un point sur la sphère de rayon unité  $\mathbb{S}_{3N-1}$  de dimension  $3N - 1$  ( $\mathbb{S}_1$  est le cercle,  $\mathbb{S}_2$  est la sphère usuelle). Alors,

$$C = V^N \int_{\mathbb{S}_{3N-1}} d^{3N-1} \Phi \int_0^\infty 1\{E - \Delta E/2 \leq P^2/(2m) < E + \Delta E/2\} P^{3N-1} dP \quad (7.22)$$

$$= V^N (3N) \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{1}{3N} \left( (2m)^{3N/2} (E + \frac{\Delta E}{2})^{3N/2} - (2m)^{3N/2} (E - \frac{\Delta E}{2})^{3N/2} \right) \quad (7.23)$$

où on a introduit la surface de la sphère unité (voir (3.41)) et effectué l'intégrale élémentaire sur  $P$ . La fonction  $\Gamma$  est la fonction gamma d'Euler. Avec  $\Delta E \ll E$  et en utilisant la formule de Stirling (3.40), on trouve pour  $C$

$$C \approx V^N \pi^{3N/2} e^{3N/2} (3N/2)^{-3N/2} (3\pi N)^{1/2} (2mE)^{3N/2} \frac{\Delta E}{2E} \quad (7.24)$$

d'où



$$\begin{aligned}
S &\approx k_B N \ln \left( \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} k_B N + o(N) \\
&= k_B N \ln \left( \frac{V}{N h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} k_B N + k_B N \ln N + o(N)
\end{aligned} \tag{7.25}$$

On note que cette expression n'est pas extensive : elle est dominée pour  $N \rightarrow \infty$  (avec  $V/N = v$  et  $E/N$  fixées) par le terme en  $N \ln N$ . Or, l'entropie physique est extensive. Cette observation conduit au paradoxe de Gibbs : le mélange de deux gaz distincts possède une entropie supérieure à la somme des entropies des constituants du mélange ; l'excès d'entropie est l'entropie de mélange  $N k_B (-c_1 \ln c_1 - c_2 \ln c_2)$  (en notant  $c_r = N_r/N$  la fraction molaire de chaque constituant). Mais si on mélange deux gaz de même nature (dont les particules constitutives sont indiscernables), l'entropie de mélange devrait être nulle – ce que contredit la formule obtenue.

La solution de ce paradoxe se trouve en observant que, lorsqu'on partage un système de  $N$  particules identiques en deux sous-systèmes de  $N_1$  et  $N_2 = N - N_1$  particules, on réalise la même configuration pratique de nombreuses manières : il importe peu de préciser lesquelles des particules se trouvent dans l'un ou l'autre sous-système. Il faut donc identifier tous les microétats modulo une permutation des indices identifiant les particules. Le nombre de ces permutations est  $N!$ . Nous obtenons ainsi l'entropie

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N) \tag{7.26}$$

où  $\Omega$  est le "nombre de complexions", qui vaut

$$\Omega = C/(N! h^\nu) \tag{7.27}$$

pour un système de  $N$  particules **identiques**. Si nous considérons un mélange de plusieurs espèces, par exemple  $N_A$  particules de type  $A$  et  $N_B$  de type  $B$ , on aura seulement  $N_A! N_B!$  permutations.

Ainsi, l'entropie du gaz parfait de  $N$  particules monoatomiques confiné dans une enceinte de volume  $V$  avec une énergie totale  $E$  est donnée par

$$\frac{S}{N k_B} = \frac{3}{2} \ln \left( v^{2/3} \frac{m}{3\pi \hbar^2} \frac{E}{N} \right) + \frac{5}{2} \tag{7.28}$$

Le paradoxe de Gibbs, que nous venons de résoudre, n'apparaît pas dans la physique statistique quantique. Pour cette dernière, le comptage des états porte directement sur les fonctions d'onde, dont l'expression incorpore l'indiscernabilité des particules. Ainsi, pour une enceinte cubique (le cas d'une forme quelconque fait appel à des mathématiques bien plus difficiles), d'arête  $L$ , les états d'énergie des particules sont quantifiés, selon la relation  $E_{\mathbf{n}} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \varepsilon_0$ , où  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$  sont les nombres quantiques précisant l'état propre et  $\varepsilon_0 = \hbar^2/(8mL^2)$ . Pour une boîte cubique, on a alors  $L = V^{1/3}$ ,  $\varepsilon_0$  se comporte comme  $N^{-2/3}$  pour  $N \rightarrow \infty$ , et

$$\frac{S}{N k_B} = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{\pi E}{6\varepsilon_0} N^{-5/3} \right) + \frac{5}{2} \tag{7.29}$$

Remarque : L'intégration sur la surface d'énergie  $H = E$  conduisait à l'introduction de l'"épaisseur en énergie"  $\Delta E$ . Il arrive généralement que l'énergie d'un système physique soit bornée inférieurement : c'est une condition de stabilité de la matière.<sup>†††</sup> Dans ce cas, le nombre  $\mathcal{W}(E, V, N)$  d'états d'énergie inférieure à  $E$  peut aussi être calculé, et on vérifie que  $\Omega(E, V, N, \Delta E) \approx \frac{d\mathcal{W}}{dE} \Delta E$ . Considérons encore le gaz parfait : pour celui-ci,

$$\mathcal{W} = V^N (N! h^3)^{-1} \int_{S_{3N-1}} d^{3N-1} \Phi \int_0^{\sqrt{2mE}} P^{3N-1} dP = V^N (N! h^3)^{-1} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{3N/2} \tag{7.30}$$

de sorte que

$$\Omega \approx 3N \mathcal{W} \Delta E / (2E) \tag{7.31}$$

---

<sup>†††</sup>On vérifie bien cette condition pour l'oscillateur harmonique et le gaz parfait :  $K$  et  $V$  sont des fonctions positives de  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ . Pour un système en interaction gravitationnelle,  $V$  est négative ; de même pour un système de charges de signes opposés en interaction coulombienne : dans ces cas, la stabilité est assurée, pour les systèmes à petit nombre de particules, par la mécanique quantique – et pour les systèmes à grand nombre de particules, la mécanique statistique est non-extensive (sujet fort étudié actuellement).

Ce résultat est cohérent avec une analyse dimensionnelle :  $\mathcal{W}$  est le volume d'une sphère de rayon proportionnel à  $E^{1/2}$  dans l'espace de dimension  $3N$ . Une conséquence directe de (7.31) est que  $\ln \Omega = \ln \mathcal{W} + o(N)$ , de sorte que, dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ , l'entropie  $S$  est aussi bien estimée par la relation  $S = k_B \ln \mathcal{W}$  que par (7.26). Une formulation imagée de cette observation est que, quand la dimension de l'espace tend vers l'infini, presque tout le volume d'une orange se trouve dans sa pelure (pour un rayon unité, le volume "plus loin que  $\Delta r$  de la surface" occupe la fraction  $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 - \Delta r)^n = 0$ ).

### E. Thermodynamique

L'équation d'état d'un système isolé est la relation thermodynamique déterminant son entropie  $S$  en fonction de ses variables macroscopiques  $N, V, E...$  On peut en déduire les autres variables thermodynamiques à l'aide de l'identité différentielle

$$TdS = dE + pdV - \mu dN \quad (7.32)$$

qui permet les identifications  $T^{-1} = (\partial S / \partial E)_{N,V}$ ,  $p = T(\partial S / \partial V)_{N,E}$ ,  $\mu = -T(\partial S / \partial N)_{E,V}$ .

Pour le gaz parfait, on vérifiera aisément à partir de l'équation de Sackur-Tetrode (7.28) que la température, la pression et l'énergie vérifient les relations thermodynamiques  $E = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} pV$  bien connues.

Nous reviendrons, dans l'étude des ensembles canonique et grand-canonique, sur les propriétés de positivité des dérivées secondes de l'entropie, associées à la stabilité des équilibres thermodynamiques.

### F. Ensemble microcanonique quantique

L'apparition de la constante de Planck et le rôle joué par l'indiscernabilité des particules dans le gaz parfait montrent que la physique statistique met naturellement en jeu des concepts quantiques. La définition de l'ensemble microcanonique quantique est aussi proche que possible de celle de l'ensemble classique. Les constantes du mouvement classiques définissent des nombres quantiques. Pour la définition de l'ensemble microcanonique d'énergie  $E$  et de volume  $V$  d'un système  $N$  particules, nous considérons que tous les états propres d'énergie comprise entre  $E - \Delta E/2$  et  $E + \Delta E/2$  sont équiprobables. La matrice densité s'écrit alors

$$D(E, V, N) = \Omega^{-1} \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (7.33)$$

où la somme s'étend sur tous les états propres  $\psi_n$  d'énergie autorisée. Le nombre de complexions  $\Omega$  est le nombre total de ces états. Il "suffit" donc de dénombrer les valeurs propres  $\lambda_j$  de l'équation de Schrödinger telles que  $|\lambda_j - E| < \Delta E/2$  (c'est-à-dire compter les valeurs propres de l'opérateur laplacien dans cet intervalle) pour déterminer  $\Omega...$

Pour le gaz parfait, l'indiscernabilité des particules est immédiatement prise en compte dans le dénombrement des états autorisés. Ceci est essentiel : le résultat classique doit bien pouvoir apparaître comme la limite du résultat quantique, tant conceptuellement comme que par le calcul. En termes grossiers, la prescription pour cette limite est de considérer autour de chaque point  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  un petit volume de mesure  $h^{\nu}$  comme un "état quantique".

### G. Référence

On lira avec intérêt le point de vue de Boltzmann sur l'ergode dans L. Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz* (trad. A. Gallotti, introd. et notes M. Brillouin, Gauthier-Villars, Paris, 1902 et 1905 – rééd. J. Gabay, 1987) et dans la préface de S.G. Brush à la traduction anglaise, *Lectures on gas theory* (Univ. California press, Berkeley, 1964 – rééd. Dover, New York, 1995).

### H. Complément : limite de Boltzmann

Cette section peut être omise en première lecture.

Une autre manière de présenter la physique statistique met l'accent sur l'échelle macroscopique, en considérant un nombre de particules par unité de volume tendant vers l'infini tandis que la constante de Boltzmann, la masse et d'autres caractéristiques du monde microscopique "tendent vers zéro". Ce point de vue évite le paradoxe de Gibbs (il le résoud automatiquement) et l'approximation ergodique. Illustrons cette approche sur l'exemple du gaz parfait monoatomique.

Notons  $\mathbf{z}_n = (\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n)$  les position et quantité de mouvement d'une particule  $n$ . Alors que l'état microscopique du gaz est décrit par un point unique  $(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N) \in \mathcal{M}$ , la particule  $n$  est décrite par un point  $\mathbf{z}_n \in \mu$  où  $\mu = [0, L]^3 \times \mathbb{R}^3$  est appelé l'espace  $\mu$  de Boltzmann. Une différence essentielle entre l'espace  $\mu$  et l'espace de phase est leur dimension :  $\mu$  a 6 dimensions, alors que  $\mathcal{M} = \mu^N$  a  $6N$  dimensions. L'espace  $\mu$  permet de décrire complètement l'état du gaz par la donnée de l'ensemble  $\{\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N\} \subset \mu$  : à moins que deux particules soient au même point avec la même vitesse (ce qu'on peut exclure physiquement), la donnée de cet ensemble fournit autant d'information que la donnée de  $(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N)$  dans l'espace de phase, et il y a bijection entre les ensembles  $\{\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N\}$  et les points  $(\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N) \in \mathcal{M}$  modulo la permutation des particules.

Dans un premier temps, limitons-nous à l'étude de propriétés macroscopiques définies comme moyennes sur les particules de fonctions d'une particule. Par exemple, la vitesse  $\mathbf{v}$  du centre de masse du gaz est la moyenne (sur toutes les particules) de la fonction  $\mathbf{p}/m$ . Un autre exemple est la moyenne de la vitesse des particules se trouvant dans un certain petit domaine : c'est une moyenne conditionnelle, physiquement significative, ne faisant pas intervenir l'identité des particules. De telles moyennes sur les particules sont des fonctions symétriques des  $N$  particules, que l'on peut exprimer sous la forme

$$\langle g \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N g(\mathbf{z}_n). \quad (7.34)$$

On peut associer à l'état microscopique du gaz une distribution **empirique** sur  $\mu$  sous la forme (mathématiquement singulière)

$$\nu(\mathbf{z}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_n) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_n) \quad (7.35)$$

de sorte que la moyenne sur les particules s'écrive

$$\langle g \rangle = \int_{\mu} g(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \nu(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{p}_1 \quad (7.36)$$

La première idée fondamentale est que pour  $N \rightarrow \infty$  la distribution  $\nu$  sur l'espace  $\mu$  peut tendre **presque sûrement**<sup>†††</sup> vers une densité régulière, qui serait aussi la distribution marginale de chaque particule sur  $\mu$  pour la loi jointe singulière  $\prod_{n=1}^N \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_n) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_n)$  sur  $\mathcal{M}$  associée à l'état microscopique réalisé.

La deuxième idée fondamentale est que l'état microscopique est aléatoire, et que la distribution  $\nu$  l'est donc aussi. Cependant, si l'on considère tous les états microscopiques des  $N$  particules réalisant l'énergie totale  $E$ , la distribution empirique tend effectivement (au sens dit de la norme "Lipschitz-bornée duale") en loi vers une distribution aléatoire qui possède une espérance  $\mathbb{E}\nu$  ; la covariance  $\mathcal{C}(\nu, \nu)$  (qui caractérise l'écart de la réalisation  $\nu$  par un état microscopique cette espérance  $\mathbb{E}\nu$ ) tend vers zéro dans la limite  $N \rightarrow \infty$ . L'espérance  $\mathbb{E}\nu$  est donc réalisée, à une correction négligeable près, de manière presque certaine dans la limite, et elle coïncide avec la densité marginale (pour la particule 1) de la distribution microcanonique

$$\int_{\mathcal{M}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q}_1) \delta(\mathbf{P} - \mathbf{p}_1) \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) C^{-1} \prod_{n=1}^N d\mathbf{p}_n d\mathbf{q}_n \quad (7.37)$$

Pour le gaz parfait avec  $H = \sum_{n=1}^N \|\mathbf{p}_n\|^2 / (2m)$ , on trouve

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \nu(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = (2\pi m k_B T)^{-3/2} V^{-1} e^{-\|\mathbf{P}\|^2 / (2m k_B T)} \quad (7.38)$$

<sup>†††</sup>Une convergence presque sûre est évidemment une notion probabiliste (nous faisons donc de la physique statistique), mais la probabilité 1 dans la limite nous maintient dans un cadre quasi-déterministe.

en raison des théorèmes limites de la théorie des probabilités (on retrouvera ce résultat au chapitre suivant). Certes, dans la limite<sup>§§§</sup> formelle  $m \sim N^{-1}$  (pour une quantité de matière macroscopique fixe),  $k_B \sim N^{-1}$  (pour garder fixe la constante des gaz parfaits  $R$ ), on aura une distribution singulière de la quantité de mouvement d'une particule (un pic de Dirac en 0 parce que  $m$  tend vers 0), mais pour la vitesse on trouve une distribution régulière

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \nu_{Q,V}(\mathbf{Q}, \mathbf{V}) = (2\pi v_T^2)^{-3/2} V^{-1} e^{-\|\mathbf{V}\|^2/(2v_T^2)} \quad (7.39)$$

où la vitesse thermique  $v_T = \sqrt{k_B T/m}$  reste finie à la limite.

Si les particules sont indiscernables, on identifie deux états microscopiques ne se distinguant que par une permutation des indices attribués à chaque particule : ces deux états sont représentés par le même ensemble  $\{\mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_N\} \subset \mu$ . Le nombre de complexions  $\exp(S/k_B)$  tient alors directement compte du facteur de symétrie, et l'entropie ainsi définie est extensive.

D'autre part, grâce au théorème limite qui s'applique à la distribution  $\nu$  **symétrique** vis-à-vis des permutations de particules, nous n'avons pas besoin d'invoquer ici l'approximation ergodique. L'écart entre la distribution  $\nu$  et son espérance est presque sûrement négligeable dans la limite  $N \rightarrow \infty$ . Mais le prix payé pour s'affranchir de l'approximation ergodique est de considérer que  $\nu$  est aléatoire – avec un hasard aux effets limités par la limite  $N \rightarrow \infty$ .

Comme la physique s'intéresse aussi aux fonctions à deux particules (ou davantage), il faut introduire une hiérarchie de distributions,  $\nu^{(1)} = \nu$  sur  $\mu$  pour une particule, et  $\nu^{(m)}$  sur  $\mu^m$  pour la loi jointe de  $m$  particules ; ainsi,

$$\nu^{(2)}(\mathbf{Q}_1, \mathbf{P}_1, \mathbf{Q}_2, \mathbf{P}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{n, n'=1}^N (n' \neq n) \delta(\mathbf{Q}_1 - \mathbf{q}_n) \delta(\mathbf{P}_1 - \mathbf{p}_n) \delta(\mathbf{Q}_2 - \mathbf{q}_{n'}) \delta(\mathbf{P}_2 - \mathbf{p}_{n'}) \quad (7.40)$$

tendra, lorsque  $N \rightarrow \infty$  pour le gaz parfait, presque sûrement vers la loi pour deux particules indépendantes  $\nu(\mathbf{Q}_1, \mathbf{P}_1) \nu(\mathbf{Q}_2, \mathbf{P}_2)$ . C'est pourquoi on introduira encore des fonctions de corrélation comme  $\nu^{(2)}(1, 2) - \nu(1)\nu(2)$  (où l'on note  $n$  pour  $(\mathbf{Q}_n, \mathbf{P}_n)$ ).

## I. Exercices

Nous avons traité en détail le système de spins sans interactions en champ externe et le gaz parfait monoatomique. Nous aurons l'occasion d'étudier des systèmes plus complexes à l'aide des ensembles canonique et grand-canonique.

1. Vérifiez que nos expressions sont dimensionnellement correctes, et que les quantités que l'on souhaite extensives (resp. intensives) sont bien extensives (resp. intensives).
2. Tracez les graphes des fonctions thermodynamiques du modèle de spins de la section VII C.
3. Montrez que pour définir  $S/N$  à la section VII C, il est impératif d'utiliser son expression à partir de  $\Omega$ , et non à partir de  $\mathcal{W}$ .
4. Pour le modèle de spins de la section VII C, quelle est la loi de la variable aléatoire  $\sigma'_1$  (spin du site 1) ? Quelle est la loi de la variable  $\sum_{k=1}^K \sigma'_k / K$  pour un groupe de  $K$  sites (dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ ) ? Comment les paramètres de ces lois varient-ils lorsque  $E$  ou  $x$  varient ? (Indication : voyez la section III F.)
5. Même question en gardant  $N$  fixe (donc sans passer à la limite thermodynamique).
6. Vérifiez la relation thermodynamique

$$-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{N,V} = \frac{1}{c_V T^2} \quad (7.41)$$

à partir de la définition  $c_V^{-1} = (\partial T / \partial E)_{N,V}$ . Calculez explicitement la chaleur spécifique  $c_B$  pour le modèle de spins,  $c_V$  pour le gaz parfait monoatomique et pour les systèmes proposés aux exercices ci-dessous. Tracez son graphe en fonction de l'énergie  $e = E/N$ .

---

<sup>§§§</sup>Cette limite est classique. Pour rendre compte d'effets quantiques, il faudra aussi faire tendre  $\hbar$  vers zéro, avec typiquement  $\hbar^2/m$  constant (loi d'échelle qui préserve l'équation de Schrödinger pour une particule, en accord aussi avec (7.28)).

7. a. Retrouvez l'entropie de mélange dans le cadre de la thermodynamique classique des systèmes idéaux.
- b. On considère deux enceintes de volumes  $V_1$  et  $V_2$ , contenant respectivement  $N_1$  et  $N_2$  molécules de gaz parfait monoatomique d'énergie totale  $E_1$  et  $E_2$ . On suppose que  $V_1/N_1 = V_2/N_2 = v$  et  $E_1/N_1 = E_2/N_2 = e$ . Notons  $S_1$  et  $S_2$  les entropies respectives des contenus des deux enceintes. On considère ensuite le système de  $N = N_1 + N_2$  molécules avec l'énergie totale  $E = E_1 + E_2$  dans une enceinte de volume  $V = V_1 + V_2$ ; notons  $S$  l'entropie du gaz dans cet état et  $c_k = N_k/N$  la fraction molaire de chaque gaz ( $k = 1, 2$ ). Montrez que  $S = S_1 + S_2$  si les deux gaz sont de même nature (les molécules sont indiscernables) et que  $S = S_1 + S_2 - Nk_B(c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2)$  si les deux gaz sont de natures différentes.
- c. On considère maintenant que  $N_1, N_2, E_1$  et  $E_2$  peuvent varier, tout en respectant les contraintes  $N_1 + N_2 = N$  et  $E_1 + E_2 = E$ . Quelle est la loi de  $N_1$ ? Quelle est la loi de  $E_1$ ? Quelle est la loi du couple  $(N_1, E_1)$ ?
- d. Fixons  $V_1/N = v_1, V_2/N = v_2, v = v_1 + v_2$  et  $E/N = e$ . Montrez que, pour  $N \rightarrow \infty$  dans les expressions établies en c, la loi du couple  $(N_1/N, E_1/N)$  converge vers une loi d'espérance  $(v_1/v, ev_1/v)$  dont la matrice de covariance tend vers zéro.
8. Soit un gaz parfait monoatomique isolé dans un cylindre de rayon  $R$  et de hauteur  $L$ , d'axe parallèle à l'axe  $Ox$ . On place l'origine du système de coordonnées au centre de ce cylindre. On considère deux particules d'indices  $i = 1, 2$ .
- a. Calculez les espérances de  $\mathbf{p}_1$ , de  $\|\mathbf{p}_1\|^2$ , de  $\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$  et de  $\|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2\|$ .
- b. Calculez les espérances de  $\mathbf{x}_1$ , de  $\|\mathbf{x}_1\|^2$ , de  $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$ , de  $\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2\|$  et de  $\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2\|^2$ .
- c. Quelle est la densité de probabilité du couple  $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ ? Quelle est la covariance de ce couple?
9. Exprimez l'entropie (par molécule) du gaz parfait monoatomique classique en fonction de la longueur d'onde de de Broglie  $\lambda_{dB} = 2\pi\hbar(2mE/N)^{-1/2}$  et du volume par molécule  $V/N$ .
10. On considère un ensemble de  $N$  oscillateurs harmoniques tridimensionnels indépendants, de même constante de rappel  $\kappa$  et de même masse  $m$ . Le hamiltonien de ce système classique est de la forme (7.3) où le terme potentiel est

$$V = \sum_{j=1}^N \frac{\kappa}{2} \|\mathbf{q}_j\|^2 \quad (7.42)$$

où  $\mathbf{q}_j = (q_{jx}, q_{jy}, q_{jz}) \in \mathbb{R}^3$  est le vecteur position du  $j$ -ème oscillateur.

Calculez classiquement le nombre d'états d'énergie inférieure à  $E = Ne$  pour toute énergie par oscillateur  $e > 0$ . Déduisez-en l'entropie  $S(E, N)$  et la température  $T(e)$ . Esquissez le graphe de  $T$  en fonction de  $e$ .

Indication : introduisez les variables  $\mathbf{u}_j = \sqrt{\kappa/(\hbar\omega_0)} \mathbf{q}_j$  et  $\mathbf{v}_j = \sqrt{1/(m\hbar\omega_0)} \mathbf{p}_j$ , avec  $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$ . Quel est le sens physique de  $\omega_0$ ? Quelles sont les dimensions de  $\mathbf{u}_j$  et  $\mathbf{v}_j$ ?

Analogie : avec  $i = \sqrt{-1}$ , y a-t-il un lien (et si oui, lequel?) entre  $(u_j + iv_j)\sqrt{\hbar}$  et un phaseur (au sens des circuits électriques)?

---

(fin de la section)

## VIII. SYSTÈME FERMÉ : ENSEMBLE CANONIQUE

### A. Formulation et interprétation

Le lien entre la physique statistique et la thermodynamique appelle à formuler aussi une description des systèmes fermés, dont l'énergie n'est pas fixée *a priori* mais peut varier par échange de chaleur avec un réservoir. D'autre part, la mesure de probabilité microcanonique conduit à des calculs relativement incommodes, en raison de la distribution de Dirac (contrainte sur l'énergie). Ces deux motivations conduisent à introduire la mesure **canonique**. On considère donc un système en contact avec un réservoir de température  $T$ , et on note  $\beta = 1/(k_B T)$  :

- Sur l'espace de phase classique  $\mathcal{M}$ , pour un système de  $N$  particules de même espèce, la mesure de probabilité canonique est

$$d\mu_{\text{can}} = Z^{-1} \exp(-\beta H) d^N p d^N q / (h^N N!) \quad (8.1)$$

et sa constante de normalisation est la **fonction de partition** (ou **somme d'états**)

$$Z = \int_{\mathcal{M}} \exp(-\beta H) d^N p d^N q / (h^N N!) \quad (8.2)$$

- Sur l'espace de Hilbert du système, l'opérateur densité canonique est

$$\hat{\rho}_{\text{can}} = Z^{-1} \sum_n |\psi_n\rangle \exp(-\beta E_n) \langle \psi_n| \quad (8.3)$$

et sa constante de normalisation est **fonction de partition** (ou **somme d'états**)

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n) \quad (8.4)$$

Les sommes portent sur une base de l'espace de Hilbert formée des fonctions propres du hamiltonien (avec  $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ ).

Remarque : dans le cas classique, si on considère un système à plusieurs espèces de particules, il faudra remplacer  $N!$  par  $N_A!N_B!\dots$  ; dans le cas quantique, la somme porte sur les **états quantiques** : si plusieurs états ont la même énergie, cette énergie apparaît dans la somme avec un poids  $g$  égal au degré de dégénérescence du niveau d'énergie.

Il faut maintenant interpréter cette prescription physiquement et montrer comment elle s'articule avec le calcul microcanonique des fonctions thermodynamiques. Mathématiquement, notons déjà que la fonction de partition et le nombre de complexions sont liés par la relation

$$Z(\beta, N, V) = \int_{\mathbb{R}} e^{-\beta E} \Omega(E, N, V) dE = \int_{\mathcal{M}} e^{-\beta E} d\mathcal{W}(E, N, V) \quad (8.5)$$

c'est-à-dire que  $Z$  est la transformée de Laplace de  $\Omega$ . Notons aussi que, si l'énergie est bornée inférieurement (on peut alors la supposer positive par un choix adéquat de son "niveau zéro") et si  $Z$  existe pour  $\beta = \beta_0 > 0$  (ou  $T = T_0 > 0$ ), alors  $Z$  existera pour tout  $\beta > \beta_0$  (ou  $0 < T < T_0$ ). La limite  $\beta \rightarrow 0$  est appelée limite "haute température" : elle traite tous les états comme "équiprobables".

On note enfin que

$$Z(\beta, N, V) = \int_{\mathbb{R}} e^{-\beta E + S(E, N, V)/k_B} dE \quad (8.6)$$

## B. Equivalence entre les ensembles canonique et microcanonique

Les ensembles canonique et microcanonique décrivent des situations physiques différentes : l'ensemble microcanonique décrit un système d'énergie, de volume et nombre de particules donnés, c'est-à-dire un système isolé au sens de la thermodynamique, alors que l'ensemble canonique décrit un système de volume et nombre de particules donnés mais d'énergie variable : c'est le cas d'un système fermé pour la thermodynamique – et nous allons voir comment la notion de thermostat conduit à la distribution des états selon la loi particulière  $\exp(-\beta E)d\mathcal{W}(E)$ . Notons que le problème de l'“équivalence des ensembles” est un problème subtil, dont l'étude approfondie est liée à des progrès récents en physique mathématique.

Soit un système isolé, d'énergie totale  $E_0$ . Dans ce système, on place notre système de volume  $V$ , constitué de  $N_A$  particules d'espèce  $A$ ,  $N_B$  d'espèce  $B$ ,... Pour plus de simplicité, nous ne considérons qu'une espèce dans la suite. Notons  $E$  l'énergie de notre sous-système, qui peut échanger de l'énergie avec le reste du “grand système”, que nous appellerons le thermostat. Notons aussi  $\mathcal{R}$  les divers états de notre système (que ce soient des états quantiques ou des “petits domaines” dans l'espace de phase classique) et  $\mathcal{T}$  les divers états du thermostat. Pour une configuration microscopique  $(r, t)$  de notre système et du thermostat, l'énergie totale du système isolé s'écrit

$$E_0 = E_r + E_t + E_{\text{échange}}(r, t) \quad (8.7)$$

où les deux premiers termes décrivent respectivement l'énergie de notre système dans l'état  $r$  et du thermostat dans l'état  $t$ . Cette décomposition n'a de sens que si l'interaction entre le thermostat et notre système ne modifie pas sensiblement la définition de leurs énergies. Par exemple, nous pouvons ainsi étudier un fluide dans un récipient, si l'interaction entre le fluide et les parois (ou le milieu extérieur) est une interaction à courte portée (forces de van der Waals pour un fluide peu dense, ou coulombiennes écrantées pour un électrolyte ; portée nulle pour un gaz parfait). Dans ce cas, le troisième terme est petit (de l'ordre de  $\ell/L$  où  $\ell$  est la portée et  $L$  la taille du système) par rapport aux deux premiers, et nous le négligerons.

A l'équilibre entre le thermostat et notre système, l'entropie du système isolé est

$$S_0 = -k_B \ln \Omega(E_0) \quad (8.8)$$

et considérons que l'énergie du système isolé est donnée avec la précision  $\Delta E$ . La distribution des états du système fermé est telle que la probabilité de trouver ce système fermé dans un état  $r$  est

$$\mathbb{P}(\mathcal{R} = r) = e^{-S_0/k_B} \sum_{t \in \mathcal{T}} 1\{E_0 - \Delta E/2 \leq E_r + E_t \leq E_0 + \Delta E/2\} \quad (8.9)$$

La somme dans cette expression est le nombre des états du thermostat tels que  $|E_t - (E_0 - E_r)| \leq \Delta E/2$ . Dans la mesure où le thermostat est très grand par rapport à notre système, nous pouvons le traiter aussi comme un système isolé. Le nombre des états du thermostat est alors un nombre de complexions, d'où :

$$\mathbb{P}(\mathcal{R} = r) = e^{-S_0/k_B} \exp(S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r)/k_B) \quad (8.10)$$

et nous estimons l'exposant dans la dernière expression par un développement de Taylor :

$$S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r) = S_{\mathcal{T}}(E_0) - \left(\frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E}\right) E_r + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_{\mathcal{T}}}{\partial E^2}\right) E_r^2 + \dots = S_{\mathcal{T}}(E_0) - T^{-1} E_r - \frac{1}{2} c_{\mathcal{T}}^{-1} T^{-2} E_r^2 + \dots \quad (8.11)$$

où  $T$  est la température microcanonique du thermostat. Grâce à l'hypothèse que le thermostat est “beaucoup plus grand” que notre système, nous avons pu considérer que le thermostat lui-même est décrit par l'ensemble microcanonique, qui permet de lui associer la température  $T$ . De plus, la capacité calorifique  $c_{\mathcal{T}}$  du thermostat est extensive avec la taille du thermostat, que nous supposons grande par rapport à la taille de notre système. Notant  $\varepsilon$  le rapport des énergies de notre système et du thermostat, nous trouvons que  $c_{\mathcal{T}}^{-1} E_r \approx \varepsilon c_{\mathcal{T}}^{-1} E_t$ , qui tend vers zéro comme  $\varepsilon$  (car  $c_{\mathcal{T}}^{-1} E_t$  est intensif dans la limite du grand thermostat). Il reste

$$S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r) = S_{\mathcal{T}}(E_0) - T^{-1} E_r - \varepsilon E_r \frac{E_0 - E_r}{2T^2 c_{\mathcal{T}}} + \dots \quad (8.12)$$

où le dernier terme est négligeable par rapport au deuxième dans la **limite du grand thermostat**. Quant au premier terme, il est indépendant de l'état de notre système : il ne dépend que de l'énergie du système isolé “complet”. On obtient donc

$$\mathbb{P}(\mathcal{R} = r) = e^{(S_{\mathcal{T}}(E_0) - S_0)/k_B} e^{-E_r/(k_B T)} \quad (8.13)$$

à des corrections d'ordre  $\varepsilon$  près. Dans cette expression, le premier facteur est indépendant de l'état  $r$  de notre système. On peut donc déterminer ce facteur immédiatement, car on sait que la loi de probabilité des états de notre système est normalisée. Nous avons ainsi établi la loi canonique (8.1) ou (8.3).

Soulignons que cette discussion n'a pas fait intervenir la nature spécifique du thermostat, mais seulement le fait qu'il possède une capacité calorifique extensive et qu'il est beaucoup plus grand que notre système. En particulier, le thermostat peut ne pas être un système physique de même nature que notre système.

Enfin, l'extension de ce raisonnement à des systèmes soumis à de petites contraintes de non-équilibre conduit aux fondements microscopiques de la thermodynamique des processus irréversibles dans le cadre de l'**équilibre local** (au voisinage d'un équilibre global).

### C. Addition des énergies et factorisation de la fonction de partition

La fonction de partition est souvent plus aisée à calculer et à manipuler que le nombre de complexions. En effet, si un système peut être décrit par un hamiltonien

$$H(\mathbf{x}) = H_A(\mathbf{x}_A) + H_B(\mathbf{x}_B) \quad (8.14)$$

où les hamiltoniens  $H_A$  et  $H_B$  dépendent de variables analytiquement indépendantes,  $\mathbf{x}_A$  et  $\mathbf{x}_B$ , on aura pour les nombres de complexions la relation de convolution (comme pour les densités de probabilité)

$$\Omega(E) = \int_{\mathbb{R}} \Omega_A(E_A) \Omega_B(E - E_A) dE_A = (\Omega_A * \Omega_B)(E) \quad (8.15)$$

Le nombre de complexions du système (compte tenu de tous ses degrés de liberté) à l'énergie  $E$  est le produit de convolution des nombres de complexions de ses deux composantes. Par contre, à une température  $T$  quelconque, la fonction de partition s'écrit

$$Z(T) = \int_{\mathbb{R}} e^{-\beta E} dE = \int_{\mathbb{R}} \int_{\mathbb{R}} e^{-\beta(E_A + E_B)} dE_A dE_B = Z_A(T) Z_B(T) \quad (8.16)$$

Cette propriété de factorisation est évidemment très commode, et physiquement importante. Dans la limite thermodynamique, cette factorisation s'appliquera aussi à deux systèmes  $A$  et  $B$  "faiblement couplés", c'est-à-dire tels que le défaut d'énergie  $H_{AB} - H_A - H_B$  est négligeable.

En particulier, pour un système classique non-relativiste, on sépare l'énergie cinétique de l'énergie potentielle ( $H = K + V$ ), et on factorise la fonction de partition ( $Z = Z_K Z_V$ ). Le facteur cinétique est une intégrale bien connue (voir le gaz parfait ci-dessous) ; le calcul difficile est celui de la fonction de partition "de configuration"  $Z_V$ .

D'autre part, un système physique décrit par le hamiltonien  $H$  peut être décrit de manière équivalente par le hamiltonien  $K = H + a$  pour toute constante  $a$  (car celle-ci disparaît dans les dérivations conduisant aux équations du mouvement). On vérifie aisément que la fonction de partition se transforme par  $Z_K(T) = e^{-\beta a} Z_H(T)$ , et que la mesure de probabilité canonique associée à  $K$  est **la même** que celle associée à  $H$ .

### D. Distribution de l'énergie et capacité calorifique

L'ensemble canonique conduit à une distribution statistique des états du système fermé, ne dépendant que de leur énergie. Si deux états  $r$  et  $s$  ont respectivement l'énergie  $E_r$  et  $E_s$ , leur probabilités d'occupation ont un rapport  $\mathbb{P}(\mathcal{R} = r)/\mathbb{P}(\mathcal{R} = s) = \exp(-\beta(E_r - E_s))$ . En particulier, si deux états ont la même énergie, ils ont la même probabilité d'occupation.

La loi canonique **ne conduit donc généralement pas** à une distribution de l'énergie selon la loi exponentielle (cf. section III F). En effet, la loi exponentielle est continue, autorisant  $E$  à prendre toutes les valeurs réelles positives ; la loi canonique n'autorise  $E$  à prendre que les valeurs correspondant à des états du système : si ce système est quantique,  $E$  ne peut prendre que des valeurs appartenant au spectre d'énergie du système – mais cette contrainte est mineure dans la limite classique. Surtout, si on note  $g(E) = \Omega(E)$  le degré de dégénérescence du niveau d'énergie  $E$ , on trouve la fonction de répartition de  $E$



$$\mathbb{P}(E < a) = Z^{-1} \int_{h < a} e^{-\beta h} \Omega(h) dh \quad (8.17)$$

qui ne se réduit à la loi exponentielle (au choix du niveau d'énergie 0 près) que si  $g$  est une constante et le spectre est continu.

Cependant, on peut calculer pour toute température  $T$  la fonction caractéristique de l'énergie dans l'ensemble canonique :

$$\varphi_E(u) = \mathcal{E}(e^{iuE}) = Z\left(\frac{T}{1 - iuk_B T}, N, V\right) / Z(T, N, V) \quad (8.18)$$

où on prolonge la définition (8.2) ou (8.4) dans le demi-plan complexe  $\Re(T^{-1} - iuk_B) > 0$ . En particulier, l'espérance de l'énergie dans l'ensemble canonique est

$$\mathcal{E}(E) = Z^{-1} \int_{\mathbb{R}} E e^{-\beta E} dE = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (8.19)$$

Comme l'énergie du système fermé n'est pas fixée, nous pouvons aussi estimer l'ordre de grandeur de ses fluctuations en calculant son écart-type. On vérifie aisément que

$$\mathcal{E}(E^2) = Z^{-1} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (8.20)$$

d'où l'on déduit la variance

$$\mathcal{V}(E) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \mathcal{E}(E)}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 C_{V,N} \quad (8.21)$$

où  $C_{V,N}$  est la capacité calorifique à volume constant de notre système, au sens de la thermodynamique. Cette dernière équation conduit donc à une interprétation statistique, microscopique, de la capacité calorifique. Comme  $C_{V,N}$  et  $E$  sont extensives, introduisons les quantités intensives  $e = E/N$  et  $c_v = C_{V,N}/N$  :

$$\frac{\sqrt{\mathcal{V}(e)}}{e} = \frac{k_B T}{e} \sqrt{\frac{c_v}{N k_B}} \quad (8.22)$$

Il est clair que, plus le système est grand, plus les fluctuations relatives de l'énergie seront petites. Leur loi d'échelle en  $N^{-1/2}$  est caractéristique du théorème de la limite centrale. Ce théorème s'applique en effet si nous pouvons décomposer notre système fermé en un grand nombre de sous-systèmes interagissant faiblement, de sorte que l'énergie de chacun d'eux soit bien définie et que l'énergie totale du système fermé soit la somme des énergies des sous-systèmes.

L'estimation des fluctuations montre que l'énergie d'un système fermé est définie avec une précision d'autant plus grande que ce système est grand. Si cette précision est plus fine que la résolution avec laquelle nous pouvons mesurer les énergies, il devient indifférent de considérer notre système comme fermé ou comme un système isolé, dont l'énergie est fixée à la valeur  $\mathcal{E}(E)$ .

Néanmoins, le calcul ci-dessus perd son sens lorsque la capacité calorifique n'est pas définie ou est négative. Précisément, lors d'une transition de phase du premier ordre, à  $v$  et  $T$  donnés, l'énergie  $e$  n'est pas définie de manière univoque : elle dépend encore de la proportion de chaque phase coexistant dans ces conditions. La discontinuité dans le graphe de  $e$  en fonction de  $T$  se traduit par une "dérivée infinie". Dans ce cas, l'ensemble microcanonique définit bien un état thermodynamique avec une composition en phases claire, alors que l'ensemble canonique laisse arbitraire la composition en phases. Et à l'échelle microscopique, les fluctuations sont "démessurées". Leur étude débouche sur la théorie des phénomènes critiques (deuxième moitié du XXème siècle).

De même, une capacité calorifique négative peut apparaître dans l'ensemble microcanonique (cf. l'inversion de population de la section VII C). Elle pourra s'interpréter comme impliquant une instabilité thermodynamique (revisez les critères classiques de stabilité des équilibres thermodynamiques, et l'exercice VIII 6). De telles situations se rencontrent lorsque l'interaction entre les particules constituant le système est à longue portée (interaction gravitationnelle par exemple). Les ensemble microcanonique et canonique ne sont donc pas toujours équivalents.

## E. Thermodynamique

Lorsque l'énergie d'un microétat  $r$  dépend du volume accessible au système fermé, on définit la pression  $p_r = -(\partial E_r / \partial V)_N$ . Calculons à présent l'espérance de cette pression dans l'ensemble canonique :  $\mathcal{E}(p) = \sum_r p_r \mathbb{P}(R = r)$ . En observant que  $(\partial(\exp(-\beta E_r)) / \partial V)_N = \beta p_r \exp(-\beta E_r)$ , on vérifie aisément que

$$\mathcal{E}(p) = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (8.23)$$

et on vérifie que la variance de  $p$  est extensive, donc que les fluctuations sont normalement négligeables dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ .

De même, on calcule aisément pour le potentiel chimique

$$\mathcal{E}(\mu_r) = \mathcal{E}\left(\frac{\partial E_r}{\partial N}\right) = -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (8.24)$$

et on vérifie que les fluctuations de  $\mu_r = \partial E_r / \partial N$  sont négligeables dans la limite thermodynamique.

Comme les fluctuations sont négligeables dans la limite thermodynamique, nous identifions  $\mathcal{E}(p)$  à la pression thermodynamique  $p$ , et  $\mathcal{E}(\mu)$  au potentiel chimique thermodynamique  $\mu$ . De même, on identifie l'espérance du hamiltonien,  $\mathcal{E}(E)$ , à l'énergie interne thermodynamique, que nous notons aussi  $E$  (le plus souvent) puisque les fluctuations de l'énergie microscopique sont négligeables.

Les résultats précédents déterminent la différentielle totale de  $\ln Z$

$$d \ln Z = -\mathcal{E}(E) d\beta + \beta p dV - \beta \mu dN \quad (8.25)$$

soit (sachant que  $k_B T \beta = 1$ , donc que  $\beta dT = -T d\beta$ )

$$d(\mathcal{E}(E)) = d(k_B T \beta \mathcal{E}(E)) = k_B T d(\beta \mathcal{E}(E)) + k_B T d \ln Z - p dV + \mu dN \quad (8.26)$$

En comparant cette relation différentielle à la différentielle thermodynamique (7.32), on voit que l'entropie vérifie l'identité différentielle

$$dS = k_B d(\beta E + \ln Z) \quad (8.27)$$

On en déduit que

$$S = k_B \beta E + k_B \ln Z + S_0 \quad (8.28)$$

où  $S_0$  est une constante d'intégration. Le troisième principe de la thermodynamique impose que  $S \rightarrow k_B \ln g_0$  dans la limite  $T \rightarrow 0$ , si l'état fondamental est  $g_0 = \Omega(E_{\min})$  fois dégénéré. Effectivement, dans cette limite, on trouve  $\mathcal{E}(E) = E_{\min}$  et  $Z = g_0 \exp(-\beta E_{\min})$  (qui n'a de sens que si on fixe l'origine des énergies par  $E_{\min} = 0$ ).

Cette dernière expression pour l'entropie permet d'associer à la fonction de partition l'énergie libre de Helmholtz  $F = \mathcal{E}(E) - TS$ , de sorte que

$$Z = e^{-\beta F} \quad (8.29)$$

Dans le cas classique, on a donc

$$d\mu_{\text{can}} = e^{-\beta(H-F)} d^N p d^N q / (h^N N!) \quad (8.30)$$

(où  $H$  est le hamiltonien), et dans le cas quantique  $\hat{\rho}_{\text{can}} = \sum_n |\psi_n\rangle e^{-\beta(E_n - F)} \langle \psi_n|$ .

## F. Le gaz parfait monoatomique classique

Reprenons comme illustration le gaz parfait monoatomique. Pour  $N$  particules dans une enceinte  $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^3$  de volume  $V$ , le hamiltonien s'écrit

$$H_{N,V}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{r=1}^N H_{1,V}(\mathbf{p}_r, \mathbf{q}_r) \quad (8.31)$$

et le hamiltonien relatif à la particule  $r$  est

$$H_{1,V}(\mathbf{p}_r, \mathbf{q}_r) = \sum_{j=1}^3 \frac{p_{rj}^2}{2m_r} + U(\mathbf{q}_r) \quad (8.32)$$

avec un potentiel extérieur de confinement dans le domaine  $\mathcal{D}$  :  $U(\mathbf{q}) = 0$  si  $\mathbf{q} \in \mathcal{D}$ , et  $U(\mathbf{q}) = +\infty$  si  $\mathbf{q} \notin \mathcal{D}$ . On calcule alors immédiatement (avec la même masse  $m_r = m$  pour toutes les particules)

$$\begin{aligned} Z(T, N, V) &= \frac{Z(T, 1, V)^N}{N!} \\ Z(T, 1, V) &= Z_K(T, 1, V) Z_U(T, 1, V) h^{-3} \\ Z_K(T, 1, V) &= \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \|\mathbf{p}\|^2 / (2m)} d^3 \mathbf{p} = \left( \int_{\mathbb{R}} e^{-\beta p^2 / (2m)} dp \right)^3 \\ Z_U(T, 1, V) &= \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta U(\mathbf{q})} d^3 \mathbf{q} = V \end{aligned} \quad (8.33)$$

Bien que la fonction de partition soit un scalaire sans dimension, il est commode de mettre en évidence les facteurs  $h$  et d'introduire les facteurs  $Z_K$  et  $Z_U$  avec les dimensions ci-dessus.

La fonction de partition cinétique se calcule aisément, car on a encore séparé les trois composantes de l'impulsion ( $\|\mathbf{p}\|^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$ ). Il reste à évaluer l'intégrale gaussienne

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-\beta p^2 / (2m)} dp = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_{\mathbb{R}} e^{-u^2} du = 2\sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \int_0^{\infty} e^{-s} s^{-1/2} ds = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \Gamma(1/2) = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \quad (8.34)$$

où l'on a reconnu la fonction  $\Gamma$  d'Euler. On obtient ainsi sans peine la fonction de partition

$$Z(T, N, V) = V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} / (h^{3N} N!) \quad (8.35)$$

et on vérifie que les propriétés thermodynamique de ce système sont bien celles du gaz parfait.

### G. Energie cinétique et température

Pour un système classique dont le hamiltonien est de la forme (7.3) avec un terme cinétique (7.4), on trouve immédiatement que l'espérance de l'énergie cinétique de translation selon  $Ox$  d'une particule vaut

$$\mathcal{E} \frac{p_{1,x}^2}{2m} = \frac{1}{Z(T, N, V)} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{p_{1,x}^2}{2m} \frac{e^{-\beta H}}{N! h^{3N}} d^{3N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{q} = (2\pi m k_B T)^{-1/2} \int_{\mathbb{R}} \frac{p_{1,x}^2}{2m} e^{-\beta p_{1,x}^2 / (2m)} dp_{1,x} = \frac{k_B T}{2} \quad (8.36)$$

On peut ainsi calculer l'espérance de l'énergie cinétique

$$\mathcal{E} K = \frac{3N}{2} k_B T \quad (8.37)$$

ce qui permet de proposer une mesure directe de la température dans un ensemble canonique.

## H. Exercices

On étudiera tout d'abord par l'ensemble canonique les systèmes étudiés par l'ensemble microcanonique. On comparera la difficulté des calculs microcanoniques et canoniques.

1. Pour le système de  $N$  atomes de spin  $1/2$  dans le champ magnétique  $B$ , de hamiltonien  $H = \sum_{n=1}^N M_n B$ , déterminez la fonction de partition et l'énergie libre de Helmholtz en fonction de la température.
  - a. L'énergie  $H$  est-elle bornée inférieurement ? Est-elle bornée supérieurement ? Peut-on donner un sens à  $Z$  (est-elle bien définie, calculable) pour toute température  $-\infty < T < \infty$  ou faut-il se limiter à  $T \geq 0$  ? Que se passe-t-il pour  $T \rightarrow +\infty$  et pour  $T \rightarrow -\infty$  ?
  - b. Pour  $N = 3$ , calculez la somme d'états en fonction de la température. Etablissez, pour les températures  $(T_0/10, T_0/3, T_0, 3T_0, 10T_0)$  le tableau des probabilités analogue à (7.19). Ici  $T_0 = e_0/k_B$ . N'hésitez pas à considérer d'autres valeurs pour la température (aussi négatives). Pour chaque température, calculez aussi  $\mathbb{P}(\sigma'_2 = -1)$ .
  - c. Calculez l'énergie interne par particule  $e = \mathcal{E}(E)/N$  en fonction de la température  $T$ . Tracez son graphe et comparez-le avec celui obtenu (pour  $T$  en fonction de  $E$ ) dans l'ensemble microcanonique. Comparez cette analyse de fonctions avec (7.17).
  - d. Calculez également l'entropie et la chaleur spécifique en fonction de la température. Tracez leurs graphes.
  - e. Notons  $\mathcal{M} = N^{-1} \sum_n M_n$  l'aimantation moyenne de l'échantillon. Calculez son espérance  $\mathcal{E}\mathcal{M}$  en fonction de  $B$  et  $T$ , et la susceptibilité isotherme  $\chi_T = \left( \frac{\partial(\mathcal{E}\mathcal{M})}{\partial B} \right)_T$ . Estimez  $\chi_T$  dans les limites  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$ . Pour une température fixe, tracez le graphe de  $\chi_T$  en fonction de  $B$ .
  - f. Comparez la susceptibilité isotherme  $\chi_T(T, N, B)$  avec la susceptibilité isoénergétique  $\chi_E(E, N, B)$  calculée dans l'ensemble microcanonique.
  - g. Quelle est la loi de la variable aléatoire  $\sigma'_1$  (spin du site 1) ? Quelle est la loi de la variable  $\sum_{k=1}^K \sigma'_k/K$  pour un groupe de  $K$  sites (dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ ) ? Comment les paramètres de ces lois varient-ils lorsque  $T$  varie ? Sont-ils liés aux observables thermodynamique ?
2. Réfléchissez au modèle d'Arrhenius (avec le passage par un état excité) pour l'estimation de la constante cinétique d'une réaction chimique d'isomérisation, au vu de la théorie de l'ensemble canonique. Les arguments de l'exercice précédent peuvent vous aider.
3. Pour un système de  $N$  oscillateurs harmoniques tridimensionnels classiques indépendants, de mêmes constante de rappel  $\kappa$  et masse  $m$ , déterminez la fonction de partition et l'énergie libre de Helmholtz en fonction de la température.
  - a. Calculez l'espérance de l'énergie potentielle d'une particule  $\kappa \|\mathbf{q}\|^2/2$  et l'espérance de sa position  $\mathbf{q}$ . Calculez leurs variances.
  - b. Quelle est la densité de probabilité de l'action  $J_{1x} = [(\kappa/2)q_{1x}^2 + p_{1x}^2/(2m)]/\omega_0$  associée à la composante selon  $Ox$  de l'oscillateur numéro 1 ?
  - c. Quelle est la densité de probabilité jointe pour le couple  $(q_{1x}, q_{1y})$  ? Ces variables  $q_{1x}$  et  $q_{1y}$  sont-elles indépendantes dans l'ensemble canonique ?
  - d. Comparez les graphes des densités de probabilité pour les variables  $H/(3N)$  et  $E_{1x} = \omega_0 J_{1x}$ . Comparez aussi les espérances et variances de ces observables. Que représentent-elles physiquement ?
4. On décrit quantiquement le système de  $N$  oscillateurs harmoniques à un degré de liberté, de pulsations propres  $\omega_r$  ( $1 \leq r \leq N$ ) par le hamiltonien

$$\hat{H} = \sum_{r=1}^N \hbar \omega_r \left( \hat{J}_r + \frac{1}{2} \right) \quad (8.38)$$

Dans la description quantique,  $J_r$  est le nombre quantique associé à l'état de l'oscillateur  $r$ . Le spectre de chaque  $\hat{J}_r$  est  $\mathbb{N} = \{0, 1, \dots\}$  sans dégénérescence.

- a. Calculez la fonction de partition de ce système à la température  $T$ . Déduisez-en son énergie interne  $e$ .

- b. On suppose que les pulsations  $\omega_r$  sont toutes égales à  $\omega_0$  et l'on définit  $T_0 = \hbar\omega_0/k_B$ . Calculez  $e$  et la chaleur spécifique  $c_v$  dans ce cas. Esquissez leurs graphes et discutez leurs comportements pour  $0 < T \ll T_0$  et pour  $T \gg T_0$ . Comparez vos résultats avec l'exercice précédent (ne confondez pas le nombre d'oscillateurs tridimensionnels de l'exercice précédent et le nombre d'oscillateurs linéaires de cet exercice-ci).
5. Etudiez le gaz parfait monoatomique classique (non-quantique, non-relativiste) dans une boîte parallélépipédique, de longueur  $a$ , de largeur  $b$  et de hauteur  $c$ , dans le champ de gravitation uniforme (d'accélération verticale  $g$ ).
- Déterminez la fonction de partition et l'équation d'état de ce système.
  - Calculez pour une particule la densité de probabilité jointe  $f(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  pour l'équilibre thermodynamique de température  $T$ . Calculez l'espérance du vecteur vitesse  $(p_x/m, p_y/m, p_z/m)$  et de l'énergie cinétique de la particule. Calculez l'espérance de l'altitude  $z$  de la particule, l'espérance de sa position  $(x, y, z)$  et l'espérance de son énergie potentielle.
- Remarque : pour  $g = 0$ , la densité de probabilité de la quantité de mouvement d'une particule  $\mathbf{p}$  est appelée distribution de **Maxwell-Boltzmann**.
- Déterminez la loi de  $p_{1x}$ , son espérance et sa variance.
  - Déterminez la loi de  $p_{1x}^2$ , son espérance et sa variance.
  - Déterminez la loi de  $K/N$  (où  $K$  est l'énergie cinétique usuelle), son espérance et sa variance.

---

(fin de la section)

## IX. TRANSITION DE PHASE : APPROCHE DE CHAMP MOYEN

### A. Introduction

À l'échelle macroscopique, les systèmes constitués d'un grand nombre de particules présentent souvent un comportement régulier en fonction des paramètres de contrôle (température, volume,...). Cependant, il peut arriver que certaines propriétés varient brusquement lorsque certains paramètres passent par des valeurs particulières (critique). Ainsi, pour l'eau, le passage par la température de 0°C à la pression atmosphérique conduit à une variation d'enthalpie libre finie (que l'on mesure par la chaleur latente de la transition). D'autres substances présentent des transitions de phase solide-solide (par exemple le soufre ou l'acier). Pour un matériau ferromagnétique, on observera une aimantation en l'absence de champ magnétique à basse température, mais non à haute température : entre ces deux régimes se produit une transition de phase, qui a lieu à la température de Curie.

Cette diversité **qualitative** de comportements macroscopiques pour des systèmes dont la nature microscopique n'est pas affectée par les paramètres de contrôle montre la subtilité du passage à l'échelle macroscopique. Les premiers succès dans la solution de ce paradoxe datent des travaux de van der Waals (prix Nobel de physique, 1910) et d'Onsager (prix Nobel de chimie, 1968), Yang et Lee (autour de 1950). L'étude des transitions de phase est un domaine de recherche aujourd'hui très actif.

Nous ne considérons ici qu'une caractérisation particulière des transitions de phase. Du point de vue de la thermodynamique, nous appelons

- **transition du premier ordre** une situation dans laquelle au moins une des dérivées premières de l'énergie libre est discontinue,
- **transition continue** une situation dans laquelle les dérivées premières de l'énergie libre sont continues, mais des dérivées d'ordre supérieur peuvent être discontinues ou ne pas exister.

À l'échelle microscopique, la structure du milieu étudié se manifeste notamment par les fonctions de corrélation, ou les densités de probabilité jointes relatives à plusieurs degrés de liberté. La transition de phase peut se traduire par une modification radicale de ces fonctions, par exemple le passage d'une loi en  $(\lambda/r)^k$  (décroissance algébrique) à une loi en  $e^{-r/\lambda}$ , où  $\lambda$  est une longueur caractéristique.

Un traitement rigoureux des transitions de phase est au-delà de l'objectif de ce cours. Nous pouvons cependant en donner un traitement approché, dans le cadre de modèles où l'interaction microscopique est "à longue portée", via l'approximation de champ moyen. En effet, les transitions de phase sont la manifestation de comportements collectifs, sur lesquels cette approximation met l'accent.

### B. Fluide non-idéal et transition liquide-vapeur : équation de van der Waals

Considérons à présent un modèle de fluide avec une interaction entre les particules. Le modèle usuel est celui du hamiltonien (7.3), avec des interactions binaires entre les particules selon le modèle (7.5). L'approche de champ moyen consiste à remplacer l'interaction binaire par une interaction collective, permettant d'exprimer l'énergie totale sous la forme

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{\|\mathbf{p}_n\|^2}{2m_n} + \sum_{n=1}^N U(\mathbf{q}_n) + U_{\text{excl}}(\mathbf{q}) \quad (9.1)$$

où le potentiel effectif sera déterminé de manière à préserver les caractéristiques générales de l'énergie potentielle. Nous notons d'abord que les particules doivent s'attirer lorsqu'elles ne sont pas trop proches, de manière à favoriser leur regroupement (condensation), mais qu'elles doivent se repousser lorsqu'elles sont très proches (effet du principe d'exclusion de Pauli, qui empêche l'effondrement de la matière, ou effet "mécanique" d'exclusion entre solides classiques...). Le terme  $U_{\text{excl}}$  rendra compte de la répulsion, tandis que  $U$  sera construit phénoménologiquement un peu plus loin pour rendre compte de l'attraction.

La fonction de partition de notre modèle pour un fluide dans une enceinte (domaine  $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^3$ ) à la température  $T$  se calcule immédiatement :

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\mathcal{D}^N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} d^{3N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{q} = \frac{1}{N!h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} Z_U \quad (9.2)$$

où

$$Z_U = \int_{\mathcal{D}^N} e^{-\beta U_{\text{excl}}(\mathbf{q})} \prod_{n=1}^N e^{-\beta U(\mathbf{q}_n)} d^{3N} \mathbf{q} \quad (9.3)$$

L'effet de répulsion à courte portée sera assuré en posant  $U_{\text{excl}} = +\infty$  si deux des  $N$  particules sont trop proches, et  $U_{\text{excl}} = 0$  si toutes les particules sont assez éloignées les unes des autres. Quant à l'attraction, nous en rendons compte en posant simplement  $U(\mathbf{q}_n) = U_0 < 0$  sur tout le domaine qui restera accessible.

Ceci est paradoxal, puisque revenant à rendre l'énergie indépendante des détails de la configuration, mais on peut le justifier en considérant une suite de systèmes avec le potentiel d'interaction binaire

$$V_{\text{bin}}(\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_s) = \ell^{-3} \varphi(\|\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_s\|/\ell) \quad (9.4)$$

où la portée  $\ell$  tendra vers l'infini, et la fonction  $\varphi(r)$  est une fonction négative, qui tend vers zéro pour  $r \rightarrow \infty$ , avec  $\int_{\mathbb{R}^3} \varphi(\|\mathbf{r}\|) d^3 \mathbf{r} = -2a < 0$ . A la limite  $\ell \rightarrow \infty$ , nous pourrions assimiler  $V_{\text{bin}}$  à une constante  $-a/V$ , et estimer  $\frac{1}{2} \sum_{n,s=1}^N (-2a/V) = -N(N-1)a/V$ . Avec  $v = V/N$  et  $(N-1)/N \approx 1$ , on obtient

$$Z_U = \int_{\mathcal{D}^N} e^{-\beta U_{\text{excl}}(\mathbf{q})} e^{\beta a N/v} d^{3N} \mathbf{q} = \left( (V - V') e^{\beta a/v} \right)^N \quad (9.5)$$

où  $V'$  est le volume inaccessible à une particule dans  $\mathcal{D}$ . Ce volume exclu, dû aux  $N-1$  autres particules, vaut  $(N-1)b$ , où  $b$  est le volume qu'interdit une particule. Pour des sphères de rayon  $\rho$ , le centre de chaque sphère doit rester à une distance  $2\rho$  de chaque autre sphère, et  $b = 32\pi\rho^3/3$ . Il reste

$$Z_U = N^N (v - b)^N e^{\beta a N/v} \quad (9.6)$$

d'où

$$Z = \frac{N^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} v^N \left(1 - \frac{b}{v}\right)^N e^{\beta a N/v} \quad (9.7)$$

Pour  $b = 0$  et  $a = 0$ , on retrouve évidemment la fonction de partition du gaz parfait dans les mêmes conditions. Notons  $F_{\text{id}}$  l'énergie libre du gaz parfait. L'énergie libre du modèle de van der Waals s'écrit donc

$$F = F_{\text{id}} - N \left( \frac{a}{v} + k_B T \ln \left(1 - \frac{b}{v}\right) \right) \quad (9.8)$$

On en déduit la pression

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{k_B T}{v - b} - a v^{-2} \quad (9.9)$$

ou, pour la température en fonction de la pression et du volume,

$$(p + a v^{-2})(v - b) = k_B T \quad (9.10)$$

Cette équation d'état de van der Waals conduit à des comportements qualitativement différents de l'équation des gaz parfaits. Les isothermes dans le plan  $(p, V)$  ont une allure différente selon que la température est supérieure ou inférieure à

$$T_c = \frac{8a}{27bk_B} \quad (9.11)$$

Pour  $T > T_c$ , la relation entre  $p$  et  $v$  est monotone et bijective. Ce régime haute température est analogue au gaz parfait, et le coefficient de compressibilité isotherme  $-v^{-1}(\partial v/\partial p)_T$  est partout positif. Le graphe de  $p$  en fonction de  $v$  présente un point d'inflexion où  $(\partial p/\partial v)_T < 0$ .

L'isotherme critique, pour  $T = T_c$ , se caractérise par un point d'inflexion où  $(\partial p/\partial v)_T = 0$ , donc par une compressibilité isotherme infinie. On calcule qu'en ce point critique

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad \text{et} \quad v_c = 3b \quad (9.12)$$

Pour une température  $T < T_c$ , l'isotherme présente une branche sur laquelle  $(\partial p/\partial v)_T > 0$ , donc un coefficient de compressibilité négatif. Les états ainsi décrits sont thermodynamiquement instables, mais pour chaque pression et température pour lesquelles on trouve un volume  $v_{\text{inst}}$  tel que  $(\partial p/\partial v)_T > 0$  on trouve aussi deux autres volumes  $v_{\text{liq}}$  et  $v_{\text{gaz}}$ , avec  $v_{\text{liq}} < v_{\text{inst}} < v_{\text{gaz}}$ ; sur ces deux branches de la même isotherme, on a bien  $(\partial p/\partial v)_T < 0$ . Lorsqu'on tente de préparer le fluide à la température  $T$  sous une pression  $p$  avec un volume par particule  $v$  tel que  $v_{\text{liq}} < v < v_{\text{gaz}}$ , il se sépare spontanément en deux phases, l'une de volume par particule  $v_{\text{gaz}}$ , l'autre de volume par particule  $v_{\text{liq}}$ .

Cette séparation des phases implique que l'équation d'état du fluide n'est pas l'équation de van der Waals dans le domaine "anormal" du plan  $(p, v)$  (où le modèle prédit une compressibilité isotherme négative). Ce domaine est celui où coexistent les phases liquide et vapeur, et les isothermes physiques y sont aussi des isobares ( $p = \text{constante}$ ). Pour l'énergie libre, la constance de  $p$  sur l'isotherme entraîne que le graphe de l'isotherme dans le plan  $(F, v)$  est affine sur le segment  $v_{\text{liq}} < v < v_{\text{gaz}}$ , donc que  $F$  est une combinaison linéaire des énergies libres associées aux deux phases (en proportion de leur quantité respective).

Plus généralement, la construction de l'équation d'état en présence d'une transition de phase se fait par la méthode de Maxwell, qui assure que la pression soit une fonction monotone du volume sur une isotherme. Cette construction remplace le graphe de  $F$  par son enveloppe convexe.

**Remarque :** L'équation d'état de van der Waals, avec la construction de Maxwell, repose sur des hypothèses assez robustes. Elle conduit à une prédiction explicite sur la forme des isothermes dans le plan  $(p, v)$ , et elle détermine trois constantes caractéristiques du point critique  $(p_c, v_c, T_c)$  en fonction de deux paramètres  $a$  et  $b$ . Il y a donc une relation explicite entre  $p_c$ ,  $v_c$  et  $T_c$ , en l'occurrence  $p_c v_c / (k_B T_c) = 3/8$ . On vérifie pour diverses substances que cette combinaison des paramètres du point critique prend une valeur de l'ordre de 0,3, ce qui plaide en faveur du modèle de van der Waals (au moins pour ces substances !) dans les phases gazeuse et liquide. De plus, si l'on introduit les variables réduites  $\mathbf{p} = p/p_c$ ,  $\mathbf{v} = v/v_c$  et  $\mathbf{t} = T/T_c$ , l'équation de van der Waals s'écrit sous la forme adimensionnelle

$$(\mathbf{p} + 3\mathbf{v}^{-2})(3\mathbf{v} - 1) = 8\mathbf{t} \quad (9.13)$$

Tous les fluides sont alors décrits par la même équation d'état. Cette **universalité** de l'équation d'état adimensionnelle (c'est-à-dire après réduction à l'aide des paramètres critiques, spécifiques de chaque substance) est la **loi des états correspondants** – qui se révèle une approximation raisonnable pour de nombreux fluides au voisinage de leur point critique.

La transition de phase liquide-vapeur est du premier ordre aux températures  $T < T_c$  mais elle est continue à la température critique. Plus généralement, les lignes de transition de phase du premier ordre se terminent par des points où la transition devient continue. Une étude approfondie de ces caractéristiques est possible dans le cadre de la théorie des bifurcations (ou des "catastrophes").

### C. Exercice : le modèle d'Ising dans l'approche champ moyen

On considère un système de  $N$  atomes de spin 1/2 interagissant tous les uns avec les autres, décrits par le hamiltonien

$$H = - \sum_{n=1}^N \sum_{s=1}^N \frac{\kappa_{n,s}}{2} M_n M_s - \sum_{n=1}^N M_n B \quad (9.14)$$

Un tel modèle fut étudié par Ising pour décrire les milieux ferromagnétiques, en considérant que chaque aimantation  $M_n$  prend la valeur  $\pm M_0$ . Un changement de variables approprié permet d'éliminer  $M_0$ , ne gardant que  $\sigma_n = \pm 1 = M_n/M_0$ . Pour des atomes indépendants (tous les  $\kappa_{n,s}$  nuls), on retrouve un système déjà étudié. Nous étudions le cas du couplage "global"  $\kappa_{n,s} = \kappa/N$ . Soit  $J$  le signe de  $\kappa$ .

- Soit  $\zeta = N^{-1} \sum_{n=1}^N \sigma_n$ . Définissez un étalon  $B_0$  pour le champ magnétique  $B$  et exprimez le hamiltonien  $H$  en fonction des variables sans dimensions  $\sigma_n$  et  $b = B/B_0$ . Comment le signe de  $\kappa$  influence-t-il le type des états d'énergie minimum (états fondamentaux) du hamiltonien (9.14) ?
- Considérons une configuration où  $\zeta$  prend une certaine valeur. On choisit un site particulier  $n$ . Calculez la différence d'énergie  $\Delta H$  entre une configuration où ce site est dans l'état  $\sigma_n = +1$  et celle où il est dans l'état  $\sigma_n = -1$  (les autres sites restant inchangés). En comparant votre résultat au cas où  $\kappa = 0$  (sites non couplés), justifiez l'appellation de champ moyen pour  $\zeta$  dans la limite  $N \rightarrow \infty$ .



- c. Montrez que la probabilité de trouver le site  $n$  dans l'état  $+1$  (resp.  $-1$ ) est aussi le rapport du nombre  $N_+$  (resp.  $N_-$ ) de sites dans l'état  $+1$  (resp.  $-1$ ) au nombre total de sites  $N$ . Utilisez la distribution canonique (en supposant  $\zeta$  donné) pour montrer ensuite que

$$\frac{\mathcal{E}(N_+)}{\mathcal{E}(N_-)} = e^{-\Delta H/(k_B T)} \quad (9.15)$$

- d. Sachant que  $N_+ + N_- = N$ , et identifiant  $\zeta$  à son espérance  $\mathcal{E}(\zeta)$  dans l'ensemble canonique, déduisez-en dans la limite thermodynamique l'équation

$$J\zeta + b = \frac{k_B T}{2H_0} \ln \frac{1 + \zeta}{1 - \zeta} \quad (9.16)$$

c'est-à-dire

$$\zeta = \text{th} \frac{(J\zeta + b)H_0}{k_B T} \quad (9.17)$$

où  $\text{th}(x) = \frac{\text{sh}(x)}{\text{ch}(x)} = (e^x - e^{-x})/(e^x + e^{-x})$  et  $H_0$  est une énergie de référence fixée par  $M_0$  et  $\kappa$ . Que vaut  $H_0$  ?

- e. Montrez que, pour  $B = 0$ , l'équation (9.17) possède une ou plusieurs solutions, selon la valeur de  $T$  et le signe de la constante  $\kappa$ . Déterminez la température critique  $T_c$  pour laquelle le nombre de solutions  $\zeta \in \mathbb{R}$  change. Pour quel signe de  $\kappa$  une phase ordonnée (avec  $\zeta \neq 0$ ) peut-elle exister ?
- f. En présence d'un champ appliqué  $B$ , montrez graphiquement que, selon la valeur de  $T$ , le signe de  $\kappa$  et la valeur de  $B$ , l'équation (9.17) possède une ou plusieurs solutions. A la température critique, que vaut la susceptibilité  $(\partial \mathcal{E}(\zeta)/\partial B)_T$  en  $B = 0$  ? Montrez que l'aimantation  $\mathcal{E}(M_n)$  ou sa forme réduite  $\zeta$  est le paramètre d'ordre de la transition de phase. Selon la valeur de  $B$ , la transition de phase est-elle du premier ou du deuxième ordre ?
- g. Estimez  $\mathcal{E}(\zeta)$  et  $\chi$  en fonction de  $B$  et  $T$  dans la limite haute température  $T \rightarrow \infty$ .
- h. Esquissez un diagramme de phase : déterminez dans le plan  $(T, B)$  le domaine de coexistence de deux phases (domaine dans lequel  $\zeta$  peut prendre trois valeurs) et le domaine où la phase est simple ( $\zeta$  ne peut prendre qu'une valeur).

Indication : notez qu'à la frontière de ce domaine, une racine  $\zeta$  de (9.17) est double, de sorte que  $q = 0$  et  $(\partial q/\partial \zeta)_{b,t} = 0$  simultanément pour la fonction  $q(\zeta, b, t) = \zeta - \text{th}[(J\zeta + b)/t]$  en posant  $t = T/T_c$ . Vous pouvez en déduire que la ligne de transition de phase a pour équation  $b = \pm b_c(t)$ , avec  $b_c(t) = z - \frac{t}{2} \ln \frac{1+z}{1-z}$  et  $z(t) = \sqrt{1-t}$ , et montrer que sur cette ligne la valeur  $\zeta = \pm z$  est racine double de (9.17) : précisez si  $\zeta = \pm z$  correspond à  $b = \pm b_c$  (ou si on peut avoir  $\zeta = -z$  avec  $b = +b_c$ ).

Dans la mesure où le modèle d'Ising décrit un matériau ferromagnétique, quel nom donneriez-vous au champ appliqué  $B_c(T)$  caractérisant cette ligne ?

- i. Esquissez un diagramme d'hystérésis : à température fixée, tracez les racines  $\zeta_{\text{eq}}(b, t)$  de l'équation (9.17). Comparez vos résultats selon que  $t < 1$  et  $t > 1$ .
- j. Pour  $\kappa > 0$ , montrez que la susceptibilité magnétique est négative pour tout état  $(T, B)$ .

Pour  $\kappa < 0$ , montrez que la susceptibilité magnétique est négative lorsque (9.17) admet une seule solution  $\zeta$ , alors que lorsque (9.17) admet trois racines  $\zeta_- < \zeta_0 < \zeta_+$ , les extrêmes ont une susceptibilité négative et  $\zeta_0$  a une susceptibilité positive. Concluez que la solution  $\zeta_0$  n'est pas stable thermodynamiquement.

Indication : pour les  $(\zeta, b, t)$  tels que  $q(\zeta, b, t) = 0$ , on a (voir l'usage des dérivées partielles en thermodynamique)

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial b}\right)_{q,t} = - \frac{\left(\frac{\partial q}{\partial b}\right)_{\zeta,t}}{\left(\frac{\partial q}{\partial \zeta}\right)_{b,t}} \quad (9.18)$$

#### D. Références complémentaires

B. Hayes, Un monde de spins, *Pour la science* **280** (février 2001) 86-91.

J-M. Courty et E. Kierlick, Le réseau a de la mémoire, *Pour la science* **347** (septembre 2006) 98-99.

---

(fin de la section)

## X. SYSTÈMES OUVERTS : ENSEMBLE GRAND-CANONIQUE

### A. Formulation et interprétation

Le passage de l'ensemble microcanonique à l'ensemble canonique permettait de remplacer la contrainte de conservation de l'énergie  $E$  par le contact avec un réservoir de température  $T$ . On peut procéder de même avec toutes les constantes  $N$ ,  $V$  (ou autres selon les systèmes considérés). Nous ne mentionnerons que l'ensemble grand-canonique, associé aux systèmes ouverts. Le nombre de particules n'est pas conservé, mais fixé par un équilibre avec un réservoir. On caractérise celui-ci par le potentiel chimique  $\mu$  et la température  $T$ , et le fait que le nombre de particules soit variable impose de considérer des espaces de phase différents selon le nombre de particules, ou des espaces de Hilbert différents (l'espace approprié en mécanique quantique est alors l'espace de Fock).

- Pour un système classique de particules de même espèce, la mesure de probabilité grand-canonique pour un état à  $N$  particules dans un petit domaine  $d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{q}$  est

$$d\mu_{\text{gcan}} = \Xi^{-1} e^{\beta(N\mu - H)} d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{q} / (h^N N!) \quad (10.1)$$

et sa constante de normalisation est la fonction de partition grand-canonique

$$\Xi = \sum_{N=1}^{\infty} \int_{\mathcal{M}(N)} e^{\beta(N\mu - H)} d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{q} / (h^N N!) \quad (10.2)$$

- Sur l'espace de Fock du système quantique, l'opérateur densité grand-canonique est

$$\hat{\rho}_{\text{gcan}} = \Xi^{-1} \sum_n |\psi_n\rangle e^{\beta(N_n\mu - E_n)} \langle \psi_n| = \Xi^{-1} e^{\beta(\hat{N}\mu - \hat{H})} \quad (10.3)$$

La constante de normalisation est la fonction de partition grand-canonique

$$\Xi = \sum_n e^{\beta(N_n\mu - E_n)} \quad (10.4)$$

Les sommes portent sur une base de l'espace de Fock formée des fonctions propres du hamiltonien et de l'opérateur "nombre de particules" (avec  $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$  et  $\hat{N}\psi_n = N_n\psi_n$ ).

Les arguments de la section précédente se transposent (en l'absence de singularités), et on introduit le potentiel de Massieu associé à  $\Xi$

$$\Psi = -k_B T \ln \Xi \quad (10.5)$$

On trouve alors que  $\Psi = F - \mu N$  et  $d\Psi = -SdT - pdV - Nd\mu$ . L'énergie interne se calcule comme

$$E = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu} + k_B T \mu \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (10.6)$$

### B. Exercices

1. Montrez que le gaz parfait monoatomique de masse moléculaire  $m$  dans une enceinte de volume  $V$ , à la température  $T$  et au potentiel chimique  $\mu$ , a pour grand potentiel

$$\Psi = - \left( \frac{2\pi m}{k_B T} \right)^{3/2} V (k_B T)^{5/2} e^{\mu/(k_B T)} \quad (10.7)$$

Déduisez-en sa pression, l'espérance du nombre de particules, son entropie et son énergie interne.

2. Résumez dans un tableau les trois ensembles de la physique statistique d'équilibre étudiés dans ce cours. Précisez pour chacun les variables maintenues constantes, le potentiel thermodynamique associé et la densité de probabilité dans l'espace de phase.

---

(fin de la section)

## XI. STATISTIQUES QUANTIQUES

### A. Distribution de Fermi-Dirac : fermions sans interaction

Pour décrire les électrons dans un métal ou un semi-conducteur, par exemple, il est nécessaire de tenir compte de leur nature quantique. Ce sont des fermions de spin  $1/2$ , auxquels s'applique le principe de Pauli. Plus généralement, le principe de Pauli s'applique à toutes les particules de spin demi-entier (électrons, protons, neutrons, atomes  $^3\text{He}$ , ...) et aux quasi-particules de spin demi-entier (trous dans les semi-conducteurs, ...). Il résulte du fait que la fonction d'onde d'un système de fermions est antisymétrique vis-à-vis des permutations de deux fermions.

Considérons un système de fermions de spin  $s$  (demi-entier), **sans interactions directes** (mise à part l'exclusion de Pauli). L'état  $r$  du système est déterminé par le nombre  $N$  de particules et la liste des états  $j$  qu'elles occupent. L'énergie totale du système dans un état  $r$  est alors

$$E(r) = \sum_j N_j(r) E_j \quad (11.1)$$

où  $E_j$  est l'énergie de l'état  $j$  (susceptible d'être occupé par un fermion) et  $N_j$  est le nombre de particules occupant cet état (0 ou 1 du fait du principe de Pauli). Dans ce décompte, on distingue donc encore les états dégénérés (en particulier, les deux valeurs  $\pm 1/2$  de la composante  $s_z$  du spin donnent lieu à deux états distincts à occuper). Le nombre total de particules s'exprime en termes des  $N_j$  comme  $N(r) = \sum_j N_j(r)$ .

La fonction de partition grand-canonique pour le système à la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$  s'écrit

$$\Xi = \sum_r e^{\beta(\mu N(r) - E(r))} = \prod_j \left( \sum_{N_j=0}^1 e^{\beta(\mu - E_j) N_j} \right) \quad (11.2)$$

où dans la première expression la somme porte sur tous les états  $r$  accessibles au **système**. On en déduit la deuxième expression, en termes des états occupés ou non individuellement par 0 ou 1 fermion, grâce à la décomposition de  $E(r)$  et  $N(r)$  en simple somme sur ces états individuels. On observe alors que chaque état individuel  $j$  accessible apporte à la fonction de partition grand-canonique un facteur

$$\xi_j := \sum_{N_j=0}^1 e^{\beta(\mu - E_j) N_j} = 1 + e^{\beta(\mu - E_j)} \quad (11.3)$$

de sorte que

$$\Xi = \prod_j \xi_j \quad (11.4)$$

L'espérance du nombre de fermions dans l'état  $j$  est

$$\mathcal{E}(N_j) = \Xi^{-1} \sum_r e^{\beta(\mu N(r) - E(r))} 1\{N_j(r) = 1\} = \xi_j^{-1} e^{\beta(\mu - E_j)} \quad (11.5)$$

La première expression est la forme générale d'une espérance pour l'ensemble grand-canonique, et la deuxième résulte d'un calcul immédiat : on vérifie directement que les variables aléatoires  $N_j$  (dichotomiques dans  $\{0, 1\}$ ) sont toutes indépendantes. Cette espérance est aussi la probabilité d'occupation de l'état  $j$ . Il est commode de la réécrire comme

$$n_j = \mathcal{E}(N_j) = \frac{1}{e^{\beta(E_j - \mu)} + 1} \quad (11.6)$$

On notera que, pour  $E_j - \mu \gg k_B T$ , ce taux d'occupation vaut à peu près  $e^{-\beta(E_j - \mu)} \ll 1$ .

Le nombre total de fermions a pour espérance  $\sum_j n_j$ , où la somme porte sur tous les états accessibles (chacun) à un fermion. Si les fluctuations sont négligeables, on peut identifier  $N$  à son espérance, de sorte que la probabilité qu'un fermion "pris au hasard" se trouve dans l'état  $j$  est  $n_j/N$ .

Remarque : si on souhaite caractériser les états accessibles à un fermion par leur seule énergie, on peut réécrire ces expressions en introduisant le degré de dégénérescence  $g$  de chaque valeur de l'énergie. Pour des fermions de spin  $s$  (par exemple  $s = 3/2$ ), on trouve alors la **distribution de Fermi-Dirac**

$$\frac{n(E)}{N} = \frac{(2s+1)g(E)}{1 + e^{\beta(E-\mu)}} C \quad (11.7)$$

avec  $C^{-1} = \sum_E (2s+1)g(E)[1 + e^{\beta(E-\mu)}]^{-1}$ .

On déduit aussi de (11.4) et des dérivées du potentiel  $\Psi$  (section X) que l'entropie et la pression sont données par

$$S = k_B \sum_j \ln \xi_j - T^{-1} \sum_j \frac{\partial \ln \xi_j}{\partial \beta} = -k_B \sum_j [n_j \ln n_j + (1 - n_j) \ln(1 - n_j)] \quad (11.8)$$

$$p = k_B T \sum_j \frac{\partial \ln \xi_j}{\partial V} \quad (11.9)$$

## B. Distribution de Bose-Einstein : bosons sans interaction

Les bosons sont les particules de spin entier (photons, atomes  $^4\text{He}$ , ...) ou quasi-particules de spin entier comme les phonons (quanta d'excitation acoustique des réseaux cristallins), rotons (quanta de tourbillon dans les fluides), magnons (quanta d'ondes de spin dans un ferromagnétique) ... La fonction d'onde d'un système de bosons est symétrique vis-à-vis des permutations entre les bosons.

Considérons de même un système de bosons sans interactions directes (mise à part la symétrie de la fonction d'onde), en équilibre à la température  $T$  et au potentiel chimique  $\mu$ . Dans un état  $r$  du système, chaque état  $j$  susceptible d'accueillir des particules est occupé par  $N_j(r)$  bosons, et l'énergie totale est toujours la somme  $E(r) = \sum_j N_j(r)E_j$ . Mais les bosons ne s'excluent pas, et  $N_j(r)$  peut prendre pour valeur tout nombre naturel. En l'absence d'interaction entre les particules, la fonction de partition grand-canonique se factorise encore :

$$\Xi = \prod_j \xi_j \quad (11.10)$$

avec

$$\xi_j = \sum_{N_j=0}^{\infty} e^{\beta(\mu-E_j)N_j} = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu-E_j)}} \quad (11.11)$$

Cette expression n'a de sens que si  $\mu < E_j$ . Il faut donc que les énergies des états accessibles aux bosons soient **bornées inférieurement**, et on pose usuellement que le niveau d'énergie minimum est  $E = 0$ . Avec ce choix de l'origine des échelles d'énergie, le potentiel chimique des bosons doit être négatif.

On vérifie encore que le nombre de bosons dans l'état  $j$  est une variable aléatoire indépendante du nombre de bosons dans tous les autres états (y compris ceux de même énergie en cas de dégénérescence, et ceux de spin différent). La loi de ce nombre  $N_j$  est une loi géométrique :

$$\mathbb{P}(N_j = a) = \xi_j^{-1} e^{\beta(\mu-E_j)a} \quad (11.12)$$

et son espérance est

$$n_j = \sum_{a=0}^{\infty} a \mathbb{P}(N_j = a) = \frac{1}{e^{\beta(E_j-\mu)} - 1} \quad (11.13)$$

On note encore que, pour  $E_j - \mu \gg k_B T$ , ceci vaut à peu près  $e^{-\beta(E_j-\mu)} \ll 1$ .

L'entropie s'exprime en termes des espérances des nombres d'occupation des états  $j$  comme

$$S = k_B \sum_j [(1 + n_j) \ln(1 + n_j) - n_j \ln n_j] \quad (11.14)$$

Si les fluctuations du nombre de particules sont négligeables, on identifie  $N$  à son espérance, et on trouve que la distribution des bosons en fonction de l'énergie, compte tenu de leur spin  $s$  et de la dégénérescence  $g(E)$  des niveaux accessibles, est la **distribution de Bose-Einstein**

$$\frac{n(E)}{N} = \frac{(2s+1)g(E)}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} C \quad (11.15)$$

avec  $C^{-1} = \sum_E (2s+1)g(E)[e^{\beta(E-\mu)} - 1]^{-1}$ .

### C. Gaz parfait de fermions

Le gaz parfait est un cas particulier de système sans interaction, pour lequel les états individuels sont ceux d'une particule dans une boîte de volume  $V$ . On peut montrer, dans la limite où le volume tend vers l'infini, que le spectre des niveaux d'énergie ne dépend pas de la forme de la boîte (sauf pour les niveaux "proches" du fondamental). Supposons donc une boîte parallélépipédique rectangulaire, le domaine  $\mathcal{D} = [0, a] \times [0, b] \times [0, c]$  dans un repère euclidien  $Oxyz$ . Les états quantiques accessibles à une particule sans spin ont pour fonctions d'onde

$$|n_x, n_y, n_z\rangle = (V/8)^{-1/2} \sin(n_x \frac{\pi x}{a}) \sin(n_y \frac{\pi y}{b}) \sin(n_z \frac{\pi z}{c}) \quad (11.16)$$

Ils sont indexés par les nombres quantiques  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}_0^3$  (naturels non nuls) et forment une base de l'espace de Hilbert. L'énergie de l'état  $|n_x, n_y, n_z\rangle$  est  $E_{\mathbf{n}} = \hbar^2 |\mathbf{k}|^2 / (2m)$  où  $\mathbf{k} = (\pi n_x/a, \pi n_y/b, \pi n_z/c)$ . Selon les valeurs des longueurs  $a, b, c$ , certaines valeurs de l'énergie peuvent être dégénérées (correspondre à plusieurs choix des nombres quantiques  $n_x, n_y, n_z$ ).

Tenant compte de la valeur du spin, les états accessibles sont donc de la forme  $|\mathbf{n}, s_z\rangle$ , où  $s_z$  prend les valeurs  $-s, \dots, s$  (toutes entières ou demi-entières).

La fonction de partition grand-canonique pour les fermions de spin  $s$  dans la boîte s'écrit  $\Xi = \left[ \prod_{\mathbf{n}} \xi_{\mathbf{n}} \right]^{(2s+1)}$ , où

$$\xi_{\mathbf{n}} = 1 + e^{\beta(\mu - E_{\mathbf{n}})} \quad (11.17)$$

et l'exposant  $2s + 1$  se justifie par le fait que chaque fonction d'onde  $|\mathbf{n}\rangle$  correspond à  $2s + 1$  états de spin.

Pour discuter l'équation d'état, les calculs se simplifient encore si on suppose une boîte cubique, avec  $a = b = c = L$ . Dans ce cas,  $E_{\mathbf{n}} = \hbar^2 V^{-2/3} |\mathbf{n}|^2 / (8m)$ , de sorte que  $\partial E_{\mathbf{n}} / \partial V = -(2/3) E_{\mathbf{n}} / V$ . On en déduit aisément que la pression du gaz de fermions vaut

$$p = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (11.18)$$

Cette relation résulte simplement de la loi d'échelle reliant l'énergie des niveaux quantiques et le volume de la boîte.

Une échelle naturelle d'énergie pour le gaz de fermions est fournie par l'**énergie de Fermi**, qui est la valeur  $\epsilon_F$  du plus haut niveau d'énergie occupé dans l'état d'énergie totale minimum (appelé **niveau de Fermi**). Dans cet état du système d'énergie totale minimum, le taux d'occupation des états individuels suit une loi de tout-ou-rien :  $n_j = 1$  si  $E_j < \epsilon_F$ , et  $n_j = 0$  si  $E_j > \epsilon_F$ . Or, l'état du système d'énergie minimum est aussi celui réalisé au zéro absolu, pour  $T = 0$ . On vérifie que la loi (11.6) se réduit à une loi de tout-ou-rien pour  $T \rightarrow 0^+$ , et que la transition entre états  $j$  occupés et états  $j$  inoccupés se produit pour  $\epsilon_F = \mu$ . Dans cette limite de basse température, on qualifie le gaz de **totalemment dégénéré**. On définit aussi une température de Fermi  $T_F = \epsilon_F / k_B$ .

Pour  $T = 0$ , si les ensembles sont équivalents, on peut aussi bien fixer le potentiel chimique  $\mu$  pour en déduire le nombre de particules  $N$  (ensemble grand-canonique) que fixer le nombre de particules pour en déduire le potentiel chimique. Ce deuxième point de vue permet de voir que  $\epsilon_F$  augmente si  $N/V$  augmente, car l'augmentation de la population de fermions ne peut se faire qu'en leur donnant une énergie supérieure à celle des derniers niveaux occupés.

Pour des températures  $T > 0$ , on utilise la distribution de Fermi-Dirac. Dans la limite thermodynamique, on remplace la somme discrète sur les états de nombres quantiques  $\mathbf{n} \in \mathbb{N}_0^3$  par une intégration sur une variable continue  $\mathbf{n}' \in ]0, \infty[^3$ . Sachant que

$$|\mathbf{n}| = (8mE)^{1/2} \hbar^{-1} V^{1/3} \quad (11.19)$$

on obtient

$$\begin{aligned} N &= (2s + 1) \int_{]0, \infty[^3} \frac{d^3 \mathbf{n}'}{1 + e^{\beta(E - \mu)}} = (2s + 1) \int_0^\infty \frac{(4\pi/8) |\mathbf{n}'|^2 d|\mathbf{n}'|}{1 + e^{\beta(E - \mu)}} \\ &= (2s + 1) \int_0^\infty \frac{2\pi (8mE)^{1/2} \hbar^{-3} V dE}{1 + e^{\beta(E - \mu)}} = (2s + 1) 2\pi (2mk_B T)^{3/2} \hbar^{-3} V \int_0^\infty \frac{(\beta E)^{1/2}}{1 + e^{\beta(E - \mu)}} d(\beta E) \end{aligned} \quad (11.20)$$

où la deuxième égalité provient de l'intégration sur les directions "positives" (soit  $1/8$  de l'espace tridimensionnel  $\mathbb{R}^3$ ). La dernière expression définit une fonction de  $\beta\mu$ , que l'on étudie par les techniques classiques de l'analyse. Pour  $\nu > -1$ , on appelle les fonctions

$$I_\nu^F(x) = \int_0^\infty y^\nu [1 + e^{y-x}]^{-1} dy \quad (11.21)$$

intégrales de Fermi. Ces fonctions sont finies, positives croissantes pour tout  $-\infty < x < \infty$ . On note que  $dI_\nu^F(x)/dx = \nu I_{\nu-1}^F(x)$  pour  $\nu > 0$  et que  $\lim_{x \rightarrow -\infty} e^{-x} I_\nu^F(x) = \Gamma(\nu + 1)$ . On a donc

$$N = (2s + 1)2\pi(2mk_B T)^{3/2} h^{-3} V I_{1/2}^F(\beta\mu) \quad (11.22)$$

De même, l'espérance de l'énergie du système est  $\mathcal{E}(E) = Ne$ , où l'énergie par particule est

$$e = (2s + 1)2\pi(2m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} h^{-3} \frac{V}{N} I_{3/2}^F(\beta\mu) = k_B T \frac{I_{3/2}^F(\beta\mu)}{I_{1/2}^F(\beta\mu)} \quad (11.23)$$

La première difficulté qu'on rencontre pour relier ces expressions aux équations usuelles du gaz parfait provient du choix des variables d'état : dans l'ensemble grand-canonique, le potentiel chimique est fixé au lieu du nombre de particules. Pour exprimer  $\mu$  en fonction de  $N$ , il faut résoudre l'équation implicite (11.22) pour l'inconnue  $\mu$ . Sachant que  $I_{1/2}^F$  est une fonction croissante, on trouve une solution unique  $\eta$  (pour  $N/V$  et  $T$  donnés) à l'équation  $I_{1/2}^F(\eta) = (N/V)[(2s + 1)2\pi]^{-1}(2mk_B T)^{-3/2} h^3$ , et on en déduit  $\mu = \eta k_B T$ .

Pour discuter la limite "haute température"  $T \rightarrow \infty$ , on note que l'équation (11.22) implique que  $I_{1/2}^F(\eta) \rightarrow 0$ , donc que  $\eta \rightarrow -\infty$ . On vérifie alors que

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{3/2}\right) \quad (11.24)$$

en accord avec les expressions obtenues dans l'ensemble canonique pour le gaz parfait classique. Comme  $\eta \rightarrow -\infty$ , on évalue aisément  $I_{5/2}^F(\eta)$  dans (11.23). Toutes les expressions obtenues sont en accord avec leurs homologues du gaz parfait classique, et la distribution de Fermi-Dirac tend vers la distribution de Maxwell-Boltzmann. On note que le niveau de Fermi  $\epsilon_F$  n'intervient pas dans ce comportement limite.

Pour discuter la limite "basse température"  $T \rightarrow 0^+$ , on note que le taux d'occupation des niveaux d'énergie, donné par (11.6), reste voisin de sa valeur tout-ou-rien, sauf pour les états  $j$  tels que  $|E_j - \mu| = \mathcal{O}(k_B T)$ . Nous ne développerons pas ici ces calculs plus délicats.

#### D. Gaz parfait de bosons

Le cas de bosons de spin  $s$  dans une boîte de volume  $V$  se traite de manière analogue. En effet, les niveaux d'énergie accessibles sont les mêmes, seuls changent leurs taux d'occupation. De ce fait, les intégrales de Fermi  $I_\nu^F$  doivent être remplacées par les intégrales de Bose

$$I_\nu^B(x) = \int_0^\infty y^\nu [e^{y-x} - 1]^{-1} dy \quad (11.25)$$

où  $\nu > -1$ . Ces fonctions sont finies, positives croissantes pour tout  $-\infty < x < 0$ . On note que  $dI_\nu^B(x)/dx = \nu I_{\nu-1}^B(x)$  pour  $\nu > 0$  et que  $\lim_{x \rightarrow -\infty} e^{-x} I_\nu^B(x) = \Gamma(\nu + 1)$ .

On trouve encore  $pV = \frac{2}{3}E$ , pour les mêmes raisons que pour le gaz de fermions. On trouve aussi la même limite "haute température" que pour les fermions. Dans cette limite classique, le spin des particules n'influence pas les propriétés macroscopiques du gaz.

A basse température ( $\beta \rightarrow +\infty$ ), la distribution de Bose-Einstein est radicalement différente de la distribution de Fermi-Dirac. En effet, pour un système de  $N$  bosons sans interaction, l'état d'énergie minimum est celui où toutes les particules occupent le même état individuel d'énergie minimum (qui a par convention l'énergie  $E_0 = 0$ ). Distinguons donc cet état – ou tous les états de même énergie minimale en cas de dégénérescence – et notons  $N_0$  le nombre de particules l'occupant ; notons  $N_> = N - N_0$  le nombre de particules occupant les états d'énergie supérieure.

Estimons d'abord  $N_0$  :

$$N_0 = \frac{2s + 1}{e^{-\mu/(k_B T)} - 1} \quad (11.26)$$

Pour  $T \rightarrow 0^+$  et  $\mu < 0$ , ceci implique  $\mu = -k_B T \ln(1 + \frac{2s+1}{N_0}) \approx -k_B T(2s + 1)/N_0$ . Dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ , si une fraction appréciable des bosons occupent cet état, le potentiel chimique est donc très proche de zéro.

On vérifie d'autre part que

$$N_{>} = (2s + 1)2\pi(2mk_{\text{B}}T)^{3/2}h^{-3}VI_{1/2}^{\text{B}}(\beta\mu) \quad (11.27)$$

tend vers zéro pour  $T \rightarrow 0$ , car  $\mu \leq 0$ . En fait, on note que  $\beta\mu \approx -(2s + 1)/N_0 \leq -(2s + 1)/N$ , et que  $I_{1/2}^{\text{B}}(\eta)$  est bornée pour  $\eta \rightarrow 0^-$ . De ce fait,

$$N_{>} \approx a(k_{\text{B}}T)^{3/2} \quad (11.28)$$

avec  $a = (2s + 1)2\pi(2m)^{3/2}h^{-3}VI_{1/2}^{\text{B}}(0) + \mathcal{O}(N^{-1})$ . Cette estimation du nombre de particules dans les états d'énergie non nulle s'annule pour  $T = 0$ , et croît lorsque  $T$  augmente. La température  $T_{\text{B}} = 3,3\dots\hbar^2(mk_{\text{B}})^{-1}[(2s + 1)V/N]^{-2/3}$  au-dessus de laquelle  $N_{>} \approx N$  (et sous laquelle  $N_0/N \neq 0$ ) est appelée **température de Bose**. A cette température, le gaz de bosons change de propriétés thermodynamiques : cette transition de phase est appelée **condensation de Bose-Einstein**. Pour  $T < T_{\text{B}}$ , une fraction finie de ses particules occupe un état d'énergie nulle ; cette fraction est le condensat. Pour  $T > T_{\text{B}}$ , la fraction  $N_0/N$  est négligeable dans la limite  $N \rightarrow \infty$ , et on retrouve des comportements plus classiques.

En présence du condensat de Bose-Einstein (pour  $T < T_{\text{B}}$ ), l'énergie interne  $\mathcal{E}(E) = Ne$  se calcule sous la forme

$$e \approx 0,77\dots k_{\text{B}}T \left(\frac{T}{T_{\text{B}}}\right)^{3/2} \quad (11.29)$$

après évaluation des intégrales de Bose. La chaleur spécifique et l'entropie s'annulent dans la limite du zéro absolu, suivant les lois  $c_v \approx \frac{5}{2}\frac{e}{T}$  et  $S/N \approx \frac{5}{3}\frac{e}{T}$ .

### E. Remarques sur les condensats de Bose-Einstein et les supraconducteurs

Du point de vue d'une réalisation pratique (non statistique), le condensat de Bose-Einstein est décrit par une fonction d'onde cohérente. C'est un objet quantique macroscopique. Il possède aussi des propriétés dynamiques remarquables. L'étude de ces condensats conduit entre autres à la compréhension de la superfluidité dans  $^4\text{He}$ , mais les superfluides réels sont plus complexes que le modèle que nous avons discuté – comme les gaz réels sont plus complexes que le gaz parfait classique.

Dans un supraconducteur, la conduction électrique est assurée par les électrons, qui sont des fermions. Selon le modèle de Bardeen, Cooper et Schrieffer (1957), pourvu que les électrons interagissent attractivement (même très faiblement) du fait du réseau environnant, les électrons au voisinage de l'énergie de Fermi forment des “paires de Cooper”, qui se comportent comme des bosons, mais ces bosons interagissent effectivement (à cause du principe de Pauli). Typiquement, dans le volume associé à une paire de Cooper se trouvent les centres de millions d'autres paires, qui ne se comportent pas comme des particules indépendantes mais comme un seul objet quantique cohérent.

Il faut souligner que la théorie des substances supraconductrices n'est pas encore complète, en particulier pour les “supraconducteurs à haute température”. De même, le phénomène de superfluidité (qui ne surprend que modérément dans l'hélium  $^4\text{He}$ ) apparaît aussi dans l'hélium  $^3\text{He}$ .

Voir par exemple G. Collins, D'étranges objets quantiques, *Pour la science* **288** (octobre 2001) 78-85, et de nombreux autres articles récents.

### F. Exercices

1. Détaillez la comparaison entre le gaz parfait de fermions de spin  $s = 1/2$  dans la limite haute température et le gaz parfait classique.
2. Détaillez la comparaison entre le gaz parfait de bosons de spin  $s = 1$  dans la limite haute température et le gaz parfait classique.
3. Développez les estimations à basse température pour les intégrales de Bose et de Fermi : tracez d'abord le graphe de ces fonctions (évaluées numériquement), puis estimez-les par les méthodes d'approximation de l'analyse.



4. A la lumière de cette section, commentez le comportement à basse température de la **chaleur spécifique des métaux** :  $C_V \approx aT + bT^3$ , où  $a$  et  $b$  sont deux constantes dépendant du métal. Historiquement, la contribution en  $T^3$  fut comprise dès l'apparition de la théorie quantique (Einstein 1905, Debye 1912), alors qu'il fallut encore plus d'une décennie pour comprendre la contribution en  $T$  (Sommerfeld 1928) : pourquoi ce délai ?

---

(fin de ce cours)

## Contents

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
<b>II</b>	<b>Préliminaires</b>	<b>5</b>
	A Présentation de la solution d'un problème . . . . .	5
	B Représentations graphiques . . . . .	6
	C Quelques rappels . . . . .	6
	D Exercices . . . . .	7
<b>III</b>	<b>Rappels de théorie des probabilités</b>	<b>9</b>
	A Observables et espérance . . . . .	9
	B Événements et probabilité . . . . .	9
	C Variables aléatoires à une dimension . . . . .	11
	D Vecteurs aléatoires . . . . .	12
	E Loi des grands nombres et théorème de la limite centrale . . . . .	13
	F Quelques lois de probabilité . . . . .	14
	1 Loi déterministe . . . . .	14
	2 Loi dichotomique . . . . .	14
	3 Loi binomiale . . . . .	14
	4 Loi de Poisson . . . . .	15
	5 Loi géométrique . . . . .	15
	6 Loi uniforme sur un intervalle . . . . .	15
	7 Loi exponentielle . . . . .	15
	8 Lois de Lorentz et de Cauchy . . . . .	16
	9 Loi normale de Laplace-Gauss . . . . .	16
	10 Loi normale vectorielle . . . . .	16
	11 Loi gamma . . . . .	16
	12 Loi du chi-carré ( $\chi^2$ ) . . . . .	17
	G Deux fonctions spéciales . . . . .	17
	H Exercices . . . . .	17
<b>IV</b>	<b>Ensemble statistique quantique</b>	<b>18</b>
	A Opérateur densité . . . . .	18
	B Exercice corrigé . . . . .	19
	C Exercice . . . . .	20
<b>V</b>	<b>Illustration de la démarche statistique : réactions unimoléculaires</b>	<b>21</b>
	A Modèle en système fermé . . . . .	21
	B Modèle en système ouvert . . . . .	22
	C Réactions d'ordre supérieur . . . . .	24
	D Exercices . . . . .	24
<b>VI</b>	<b>Remarques sur le magnétisme</b>	<b>26</b>
<b>VII</b>	<b>Système isolé : ensemble microcanonique</b>	<b>27</b>
	A Espace de phase classique et approximation ergodique . . . . .	27
	B Entropie pour des particules classiques discernables . . . . .	28
	C Un modèle de spins discernables sans interactions . . . . .	29
	D Entropie et paradoxe de Gibbs pour le gaz parfait classique . . . . .	31
	E Thermodynamique . . . . .	33
	F Ensemble microcanonique quantique . . . . .	33
	G Référence . . . . .	33
	H Complément : limite de Boltzmann . . . . .	33
	I Exercices . . . . .	35

<b>VIII</b>	<b>Système fermé : ensemble canonique</b>	<b>37</b>
	A Formulation et interprétation . . . . .	37
	B Equivalence entre les ensembles canonique et microcanonique . . . . .	38
	C Addition des énergies et factorisation de la fonction de partition . . . . .	39
	D Distribution de l'énergie et capacité calorifique . . . . .	39
	E Thermodynamique . . . . .	41
	F Le gaz parfait monoatomique classique . . . . .	41
	G Energie cinétique et température . . . . .	42
	H Exercices . . . . .	43
<b>IX</b>	<b>Transition de phase : approche de champ moyen</b>	<b>45</b>
	A Introduction . . . . .	45
	B Fluide non-idéal et transition liquide-vapeur : équation de van der Waals . . . . .	45
	C Exercice : le modèle d'Ising dans l'approche champ moyen . . . . .	47
	D Référence complémentaire . . . . .	49
<b>X</b>	<b>Systèmes ouverts : ensemble grand-canonique</b>	<b>50</b>
	A Formulation et interprétation . . . . .	50
	B Exercices . . . . .	50
<b>XI</b>	<b>Statistiques quantiques</b>	<b>51</b>
	A Distribution de Fermi-Dirac : fermions sans interaction . . . . .	51
	B Distribution de Bose-Einstein : bosons sans interaction . . . . .	52
	C Gaz parfait de fermions . . . . .	53
	D Gaz parfait de bosons . . . . .	54
	E Remarques sur les condensats de Bose-Einstein et les supraconducteurs . . . . .	55
	F Exercices . . . . .	55