

# COURS DE PHYSIQUE


## INTRODUCTION À LA PHYSIQUE STATISTIQUE

JIMMY ROUSSEL

2023

Cours de physique statistique – [femto-physique.fr](http://femto-physique.fr)  
JIMMY ROUSSEL, professeur agrégé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Copyright © 2023 Jimmy Roussel

 Ce document est sous licence *Creative Commons* «Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 4.0 non transposé (CC BY-NC 4.0)».

Pour plus d'informations : [creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Ce document est réalisé avec l'aide de *KOMA-Script* et  $\text{\LaTeX}$  en utilisant la classe *kaobook*.

1<sup>re</sup> édition – Février 2013

Version en ligne – [femto-physique.fr/physique\\_statistique](http://femto-physique.fr/physique_statistique)

# Preface

Ce cours est une introduction à la physique statistique. Certains aspects ne sont donc pas (encore) traités (systèmes de fermions ou bosons indépendants, transitions de phase, phénomènes critiques, etc.). Pour la description des états microscopiques on adopte le point de vue quantique qui a l'avantage de donner lieu à des états discrets, et donc à des lois de probabilités discrètes, allégeant ainsi le formalisme.

Cet enseignement s'adresse à l'étudiant en fin de Licence ou début de Master. Les candidats au CAPES ou à l'Agrégation peuvent y trouver également matière à réflexion.

J'ai essayé le plus possible d'illustrer les différentes notions par des exemples ou de simples exercices. Mais pour un entraînement plus poussé, j'invite le lecteur à se procurer l'eBook suivant :

- ▶ *Physique statistique – 36 exercices et problèmes corrigés.*
- ▶ *Phénomènes de transport – 22 exercices et problèmes corrigés.*

disponibles à l'adresse [payhip.com/femto](http://payhip.com/femto)

*Jimmy Roussel*



# Table des matières

Preface	iii
Table des matières	v
<b>1 FONDEMENTS</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction	1
1.2 Description d'un système isolé	2
1.3 Postulat fondamental de la physique statistique	7
1.4 La thermodynamique revisitée	8
<b>2 SYSTÈMES THERMALISÉS</b>	<b>15</b>
2.1 Distribution de Boltzmann	15
2.2 Lien avec la thermo	19
2.3 Systèmes de particules indépendantes	22
<b>3 LE GAZ PARFAIT</b>	<b>25</b>
3.1 Gaz parfait monoatomique	25
3.2 Gaz parfait de particules composites	30
3.3 Théorie cinétique des gaz (1859)	36
<b>4 DIFFUSION DE PARTICULES</b>	<b>43</b>
4.1 Approche macroscopique	43
4.2 Approche statistique	47
<b>ANNEXES</b>	<b>57</b>
<b>A RAPPELS SUR LES PROBABILITÉS</b>	<b>59</b>
A.1 Dénombrement	59
A.2 Probabilités	60
<b>B APPROXIMATION DE MAXWELL-BOLTZMANN</b>	<b>67</b>
B.1 Fermions et bosons	67
B.2 Approximation de Maxwell-Boltzmann	68
B.3 Validité de l'approximation	69
<b>C DISCUSSION AUTOUR DU CALCUL DE <math>Z_{el}</math></b>	<b>73</b>
C.1 Position du problème	73
C.2 Solution du problème	75
C.3 Conclusion	78
Pour en savoir plus	81
Grandeurs physiques et symboles mathématiques	83



# Table des figures

1.1	Détente de Joule Gay-Lussac . . . . .	9
1.2	Équilibre thermique. . . . .	10
1.3	Équilibre thermique et mécanique. . . . .	12
2.1	Système en équilibre thermique avec un thermostat. . . . .	15
3.1	La somme $\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n^2}$ peut s'approcher par l'intégrale $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx$ si $\alpha \ll 1$ . . . . .	26
3.2	Évolution de $C_{v,m}$ en fonction de la température . . . . .	32
3.3	Évolution de la capacité thermique du di-hydrogène deutéré ( $\text{HD}_{\text{gaz}}$ ). . . . .	34
3.4	Évolution du coefficient $\gamma$ du di-hydrogène deutéré . . . . .	36
3.5	Espace des états : chaque état atomique est représenté par un nœud du réseau. . . . .	37
3.6	Distribution des vitesses dans un gaz . . . . .	38
3.7	Molécule entrant en collision sur la paroi. . . . .	41
4.1	Calcul du flux particulaire. . . . .	43
4.2	Adolf Fick (1829-1901). . . . .	45
4.3	Bilan de matière. . . . .	46
4.4	Paramètre d'impact. . . . .	47
4.5	Marche aléatoire d'une molécule dans un gaz. . . . .	47
4.6	Exemples de marche aléatoire . . . . .	49
4.7	Diffusion de 5 000 particules . . . . .	51
4.8	Loi de diffusion . . . . .	53
A.1	Tirage de 100 valeurs de la variable aléatoire $\sum_{i=1}^N x_i$ avec $N = 10, 100$ et $1000$ . . . . .	64
A.2	Théorème de la limite centrale . . . . .	65
C.1	Représentation de $f(n) = 2n^2 e^{-\beta \epsilon_0 (1 - \frac{1}{n^2})}$ pour deux températures. . . . .	75
C.2	Encadrement de $(z_{\text{el}} - 2)$ en fonction de la température (échelle log-log) . . . . .	78

# Liste des tableaux

3.1	Entropies molaires des gaz rares à $T = 298 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ atm}$ . . . . .	29
3.2	Températures caractéristiques $\Theta_{\text{rot}}$ . . . . .	31
3.3	Températures caractéristiques $\Theta_{\text{vib}}$ . . . . .	33
3.4	Quelques valeurs expérimentales pour deux gaz rares. . . . .	35
3.5	Valeurs expérimentales pour quelques gaz diatomiques. . . . .	36
3.6	Valeurs expérimentales pour quelques gaz triatomiques. . . . .	36
3.7	Vitesses moléculaires caractéristiques à $25^\circ \text{C}$ pour différents gaz. . . . .	40
4.1	Quelques valeurs du coefficient de diffusion. . . . .	45





On aborde ici les bases de la physique statistique. Pour la description des états microscopiques on adoptera le point de vue quantique qui a l'avantage de donner lieu à des états discrets et donc à une distribution discrète plus facilement compréhensible pour une première approche.

## Version en ligne

[https://femto-physique.fr/physique\\_statistique/fondements.php](https://femto-physique.fr/physique_statistique/fondements.php)

## 1.1 Introduction

### Repères historiques

On peut dire que la physique statistique est née au milieu du 19ème siècle de l'hypothèse atomique et de la volonté d'expliquer les « mystérieuses » lois de la thermodynamique dans ce cadre. Parmi les physiciens du 19ème siècle, très peu d'entre-eux croient en cette hypothèse (contrairement aux chimistes). Clausius, Maxwell et Boltzmann font partie des rares physiciens acquis à cette cause.

Voici quelques repères historiques :

- ▶ 1738 : Daniel Bernoulli (France) publie *Hydrodynamica*, ouvrage de mécanique des fluides dans lequel il explique l'origine de la pression des fluides à l'aide d'un modèle atomique.
- ▶ 1859 : J-C Maxwell (Ecosse) découvre la loi de distribution des vitesses d'un gaz.
- ▶ 1866 : Ludwig Boltzmann (Autriche) obtient sa thèse portant sur la théorie cinétique des gaz.
- ▶ 1872 : Boltzmann propose une interprétation statistique de l'irréversibilité et de l'atteinte de l'équilibre qui lui vaut de nombreuses critiques, notamment de la part de Ernst Mach (Autriche).
- ▶ 1900 : Max Planck utilise les travaux de Boltzmann pour résoudre le *problème du corps noir*. Il en profite pour définir deux constantes :  $k_B$  et  $h$ .
- ▶ 1905 : Travaux d'Einstein (Suisse, Prix Nobel 1921) autour du mouvement brownien et de son origine atomique.
- ▶ 1906 : Sa vision atomistique et probabiliste de la matière est très attaquée ce qui affecte fortement Boltzmann. Dépressif et en mauvaise santé, Boltzmann, alors en vacances à Trieste, finit par se suicider en 1906....

1.1 Introduction . . . . .	1
Repères historiques . . . . .	1
But de la physique statistique . . . . .	2
1.2 Description statistique d'un système isolé . . . . .	2
Une approche statistique? . . . . .	2
Micro-états . . . . .	3
Macro-états . . . . .	4
Hypothèse ergodique . . . . .	5
Dénombrement . . . . .	6
1.3 Postulat fondamental . . . . .	7
Énoncé . . . . .	7
Entropie statistique . . . . .	8
1.4 La thermo revisitée . . . . .	8
Notion d'irréversibilité . . . . .	8
Notion de température . . . . .	10
Notion de pression . . . . .	12
Identités thermodynamiques . . . . .	13

- ▶ 1908 : Deux années plus tard, la preuve de l'existence des atomes est établie par Jean Perrin (France) en 1908 grâce à l'étude du mouvement brownien. Il en déduit la valeur de la constante de Boltzmann

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

J. Perrin recevra le prix Nobel en 1926.

- ▶ 1925 : Einstein travailla aussi sur les fondements de la physique statistique appliquée à la mécanique quantique. Il prévoit avec Bose, la condensation de bosons à basse température dite *condensation de Bose-Einstein*, phénomène observé pour la première fois en 1995 (E. Cornell et C. Wieman, Prix Nobel 2001) grâce à la technologie du refroidissement par Laser (C. Cohen-Tannoudji, Steven Chu et William D. Phillips, Prix Nobel 1997).

## Quel est le propos de la physique statistique ?

La physique statistique est un des piliers de la physique moderne avec la mécanique quantique et la relativité. Son propos consiste à :

1. Expliquer le comportement macroscopique à partir des propriétés microscopiques, lesquelles sont régies par les lois de la mécanique quantique. Nous verrons que la mécanique quantique se manifeste à notre échelle macroscopique de façon frappante par le biais de la physique statistique.
2. Atteindre cet objectif par une approche statistique. Les concepts d'irréversibilité, d'entropie, de température, de pression, de potentiel chimique etc. sont en effet des propriétés émergentes de nature statistique.
3. Donner un sens physique aux mystérieux principes de la thermodynamique.
4. Faire des prévisions quantitatives. Contrairement à la thermodynamique (sans tables de valeurs expérimentales, la thermodynamique a un pouvoir prédictif essentiellement qualitatif), la physique statistique a un grand pouvoir prédictif.

En prime, la physique statistique utilise des concepts dont la portée dépasse le cadre de la physique : phénomènes collectifs, brisure de symétrie, transition de phase, marche aléatoire, simulation Monte-Carlo, ergodicité, groupe de renormalisation...[1-4]

[1] : GRUMBACHER et al. (1993), «Self-organized criticality : An experiment with sandpiles»

[2] : DOMB et al. (1996), *The Critical Point : A Historical Introduction to the Modern Theory of Critical Phenomena*.

[3] : DUPLANTIER (1987), «Mécanique statistique des polymères à deux dimensions»

[4] : FELICIO et al. (1996), «Updating Monte Carlo algorithms»

## 1.2 Description statistique d'un système isolé

### Une approche statistique ?

Considérons un système **isolé** et **fermé** contenant  $N$  molécules avec  $N \gg 1$ . Pour décrire ce système on adopte un point de vue probabiliste pour plusieurs raisons :

1. Il est impossible de résoudre les  $3N$  équations de Newton même avec un super-calculateur. À l'heure actuelle on sait faire de la *Dynamique Moléculaire* avec un maximum de  $N \sim 10^{11}$  particules.
2. La thermodynamique nous enseigne que les propriétés macroscopiques ne dépendent que d'un petit jeu de variables ( $p, V, T, N$ , etc.). Les détails atomiques ont donc peu d'importance.
3. Un système de  $N$  particules est un système chaotique extrêmement sensible aux conditions initiales de sorte qu'il est impossible de prévoir le futur de chaque particule au delà d'un *horizon de prévisibilité*  $\tau \ll 1\mu\text{s}$  pour un gaz dans les conditions standards. En d'autres termes, quand bien même on réussirait à résoudre les  $3N$  équations de Newton en temps réel il faudrait recommencer l'opération après quelques collisions moléculaires en ayant pris soin de mesurer les nouvelles conditions initiales. Finalement, cette sensibilité aux conditions initiales associée aux fluctuations extérieures rend le système « amnésique » : il perd la mémoire de son état initiale ce qui rend caduque et sans intérêt une approche newtonienne[5].

Toutes ces raisons nous poussent à adopter un traitement statistique.

[5] : JULIEN (1994), « De la réversibilité microscopique à l'irréversibilité macroscopique : une expérience numérique illustrative »

## Micro-états

Dans le cadre de la mécanique quantique, l'état d'un système isolé est décrit à l'aide d'une fonction d'onde  $\Psi$ . L'état stationnaire est obtenu à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E & \text{Énergie du système} \\ \hat{H} & \text{Opérateur hamiltonien} \\ \Psi & \text{Fonction d'onde} \end{cases}$$

Si le système présente  $\ell$  **degrés de liberté**, la fonction d'onde fera intervenir  $\ell$  **nombre quantiques**  $(n_1, n_2, \dots, n_\ell)$ . On notera  $\Psi_\ell$  un de ces états solution de l'équation de Schrödinger. Par définition,  $\Psi_\ell$  désigne un **micro-état**. On notera  $E_\ell$  l'énergie associée à  $\Psi_\ell$  qui dépendra des nombres quantiques.

**Exemple 1 : Particule dans une boîte cubique** – Considérons un atome de masse  $m$  dans une boîte cubique d'arête  $a$ . On montre en mécanique quantique que l'énergie est quantifiée et fait intervenir trois nombres quantiques (il y a trois degrés de liberté) :

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec} \quad (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^{*3}$$

Un micro-état est caractérisé par un triplet  $(n_x, n_y, n_z)$ . On remarque ici qu'il existe différents micro-états pour lesquels l'énergie est la même. Par exemple les micro-états  $\Psi_{2,1,1}$ ,  $\Psi_{1,2,1}$  et  $\Psi_{1,1,2}$  correspondent à la même énergie  $3h^2/(4ma^2)$ . On dit que ce niveau d'énergie est **dégénéré** de **dégénérescence**  $g = 3$ .

**Exemple 2 : Oscillateur à une dimension** – On montre que l'état d'un oscillateur harmonique de fréquence propre  $\nu$  oscillant suivant une

direction est décrit à l'aide d'un **nombre quantique**  $n \in \mathbb{N}$  (un seul degré de liberté). Son énergie est quantifiée et s'écrit :

$$E_n = (n + 1/2)h\nu \quad \text{avec} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Le niveau  $E_0$  représente le niveau fondamental de l'oscillateur. L'oscillateur est par exemple un bon modèle pour modéliser une liaison chimique.

**Exemple 3 : particule de spin  $S$  dans un champ magnétique  $B$**  – Plaçons une particule de spin  $S$  dans un champ magnétique  $\vec{B}$  suivant Oz. Rappelons que le spin est le moment cinétique propre de la particule et que sa composante axiale est quantifiée

$$S_z = m_s \hbar \quad \text{avec} \quad m_s = -S, -S + 1, \dots, S$$

Le moment magnétique est relié au spin grâce au facteur gyromagnétique

$$\mu_z = \gamma_0 S_z \quad \text{avec} \quad \gamma_0 = g \frac{e}{2m}$$

où  $g$  désigne le facteur de Landé. Ainsi la particule possède une énergie magnétique

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = m_s \mu_0 B$$

Par exemple, pour un électron,  $g \simeq 2$  et  $S = 1/2$  de sorte que l'énergie d'un électron dans un champ magnétique dépend de l'état de spin ( $m_s = \pm 1/2$ ) que l'on désigne par  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ .

### Ordre de grandeur

- ▶ **Les états de translations.** Les niveaux d'énergie associés au confinement d'une particule dans une boîte sont espacées de  $\epsilon = \frac{h^2}{8ma^2}$ . Pour un cube de 1 L et pour une particule atomique,  $\epsilon \sim 10^{-42}$  J.
- ▶ **Les états de vibrations moléculaires.** Dans ce cas, la fréquence de vibration typique d'une liaison étant de l'ordre de  $10^{13}$  Hz, l'écart entre deux niveaux voisins est de l'ordre de  $\epsilon \simeq 10^{-20}$  J.
- ▶ **Les états magnétiques électroniques.** Pour un électron  $\mu_0 \simeq 10^{-23}$  A.m<sup>2</sup> de sorte qu'en présence d'un champ magnétique intense (disons 1T), l'écart entre les deux états magnétiques est de l'ordre de  $\epsilon \simeq 10^{-23}$  J.

Tous ces exemples montrent qu'à l'échelle microscopique, l'écart entre les différents niveaux d'énergie est extrêmement faible et qu'il est impossible –comme on le verra au paragraphe suivant– de contrôler l'énergie macroscopique à ce degré de précision.

### Macro-états

Par définition, un macro-état est un état macroscopique défini par des contraintes externes définies à l'échelle macroscopique.

**Exemple**

Un système fermé isolé rigide est un système pour lequel l'énergie  $E$ , le nombre de particules  $N$  et le volume  $V$  sont **macroscopiquement** fixés.

Fixer l'énergie, le volume, ou le nombre de particules avec une précision infinie n'a aucun sens :

- ▶ Par exemple, un gaz confiné dans une boîte rigide de volume  $V$  possède un volume disponible qui, en réalité, fluctue à l'échelle atomique entre  $V$  et  $V + \delta V$
- ▶ De la même manière, l'énergie de ce même gaz ne peut jamais être parfaitement fixé, car on ne peut s'affranchir des échanges microscopiques d'énergie. Notamment, il est impossible de supprimer l'interaction gravitationnelle qui existe entre les molécules du gaz et l'environnement extérieur que l'on ne contrôle pas. L'énergie va donc fluctuer de façon imprévisible entre  $E$  et  $E + \delta E$ .

**Exemple**

Une mouche se rapproche de l'infini à un mètre d'une bouteille d'eau de 1 L. Quel est l'ordre de grandeur de la variation d'énergie gravitationnelle produit sur le volume d'eau ?

L'eau perd une quantité d'énergie sous forme gravitationnelle  $\delta E = -\frac{\mathcal{G}m_1m_2}{r}$   
avec  $m_1 = 1$  kg pour l'eau,  $m_2 \sim 10^{-3}$  kg pour la mouche et  $\mathcal{G} \sim 10^{-10}$  [SI]  
d'où

$$\delta E \sim -10^{-13} \text{ J}$$

valeur négligeable à l'échelle macroscopique mais très importante à l'échelle microscopique.

En conclusion on retiendra qu'un macro-état est toujours *incomplètement préparé* et qu'il existe toujours des fluctuations microscopiques qui échappent à toute modélisation.

**Hypothèse ergodique**

Ce dernier exemple montre que les fluctuations d'énergie  $\delta E$ , négligeables à l'échelle macroscopique ne le sont pas du tout à l'échelle microscopique si on les compare à la discontinuité  $\epsilon$  :

$$\delta E \gg \epsilon$$

Ainsi, il existe de nombreux micro-états compatibles, dits **micro-états accessibles**, avec les contraintes macroscopiques. On conçoit alors que le système est le siège d'une dynamique très complexe et très rapide qui fait visiter au système, différents micro-états accessibles. L'information macroscopique étant de nature statistique, on cherchera à connaître la probabilité  $P_\ell$  pour que le système se trouve dans le micro-état  $\Psi_\ell$  compatible avec les contraintes macroscopiques.

**Comment est défini  $P_\ell$  ?** – Imaginons que l'on suive en temps réel les explorations du système au sein des innombrables micro-état acces-

sibles. Supposons que l'on puisse mesurer pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  la durée  $\Delta t_\ell$  pendant laquelle le système s'est trouvé dans l'état  $\Psi_\ell$ . Dans ce cas,

$$P_\ell = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{\Delta t_\ell}{\Delta t}$$

On peut aussi raisonner en préparant  $\mathcal{N}$  systèmes identiques au niveau macroscopique. Au niveau microscopique, ils se trouvent, à un instant  $t$ , dans des états quantiques différents. On compte le nombre  $\mathcal{N}_\ell$  de systèmes dans le micro-état  $\Psi_\ell$ . On définit alors la probabilité

$$P'_\ell = \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{N}_\ell}{\mathcal{N}}$$

On dit qu'on fait une moyenne d'ensemble. Il est raisonnable de penser que les deux moyennes sont équivalentes ce qui revient à dire que le système visite au cours du temps tous les micro-états accessibles. Cette hypothèse que nous ferons par la suite est appelée *hypothèse ergodique*.

L'objet de la physique statistique est précisément de donner la loi de probabilité  $P_\ell$  en fonction des contraintes extérieures.

## Dénombrement des micro-états

On considère un système fermé isolé indéformable ( $E$ ,  $N$  et  $V$  sont « fixes » à l'échelle macroscopique). On appelle  $\Omega$  le nombre de micro-états accessibles. Montrons sur l'exemple suivant quelques propriétés de  $\Omega$ .

**Exemple : Système de  $N$  spins discernables indépendants** – Considérons un système isolé d'énergie  $E$ , de  $N$  spins de moment magnétique  $\mu_0$  en présence d'un champ magnétique  $B$ . Ici les paramètres d'état sont  $E$ ,  $N$  et  $B$ . Notons  $n_\uparrow$  le nombre de spins  $\uparrow$  d'énergie  $-\mu_0 B$  puis  $n_\downarrow$  celui de spins  $\downarrow$  d'énergie  $\mu_0 B$  et supposons que l'énergie macroscopique soit fixée à  $E = n\mu_0 B$ .

$$\begin{cases} n_\downarrow + n_\uparrow = N \\ E = \mu_0 B(n_\downarrow - n_\uparrow) = \mu_0 B(2n_\downarrow - N) \end{cases}$$

Par conséquent, fixer l'énergie revient à fixer  $n_\downarrow$ . Le nombre de micro-états accessibles est donc le nombre de façons de choisir  $n_\downarrow$  spins parmi  $N$  spins :

$$\Omega = C_N^{n_\downarrow} = \frac{N!}{n_\downarrow!(N - n_\downarrow)!} = \frac{N!}{(N/2 + E/(2\mu_0 B))!(N/2 - E/(2\mu_0 B))!}$$

On remarque que  $\Omega(E, N, B)$  est une *fonction d'état* c'est-à-dire fonction des contraintes macroscopiques extérieures. De plus, pour un système macroscopique ( $N \gg 1$ ) avec un minimum de désordre ( $n_\downarrow \gg 1$  et  $n_\uparrow \gg 1$ ), on a d'après l'approximation de Stirling

$$\Omega \simeq 2^N e^{-\frac{n_\downarrow^2}{2N}} = 2^N e^{-\frac{E^2}{2\mu_0^2 B^2 N}}$$

de telle sorte que

$$\ln \Omega = N \ln 2 - \frac{E^2}{2\mu_0^2 B^2 N}$$

est une quantité *extensive* si  $E$  est extensive.

En réalité, l'énergie  $E$  n'étant définie qu'à une incertitude  $\delta E$  près il faudrait calculer le nombre de micro-états accessibles  $\Omega$  en sommant sur tous les états possibles :

$$\Omega = \sum_{E < E_\ell < E + \delta E} \frac{N!}{(N/2 + E_\ell/(2\mu_0 B))! (N/2 - E_\ell/(2\mu_0 B))!}$$

Le résultat dépend a priori de  $\delta E$ , cependant, **et il s'agit d'un résultat important**, on peut montrer que pour un système macroscopique la quantité  $\ln \Omega$  est **indépendante de  $\delta E$** <sup>1</sup> et reste toujours extensive. Autrement dit, les fluctuations microscopiques que nous ne contrôlons pas n'ont pas d'importance à l'échelle macroscopique.

1: Plus exactement, la dépendance en  $\delta E$  est négligeable

#### À retenir

Pour la plupart des systèmes macroscopiques, la quantité  $\ln \Omega$  est une fonction d'état extensive. On dit que l'extensivité de  $\ln \Omega$  est une propriété *émergente*.

## 1.3 Postulat fondamental de la physique statistique

### Énoncé

On a vu que dans un système isolé, les perturbations extérieures microscopiques imposent une dynamique chaotique qui fait passer très rapidement le système d'un état  $\Psi_{\{\ell_1\}}$  vers un état  $\Psi_{\{\ell_2\}}$ . A priori, la transition  $\{\ell_1\} \rightarrow \{\ell_2\}$  est aussi probable que  $\{\ell_2\} \rightarrow \{\ell_1\}$ . C'est pourquoi il est naturel de penser que **le système explore tous les micro-états accessibles avec la même fréquence** de telle sorte que la loi de distribution s'écrit

$$P_\ell = C^{te} \quad \forall \Psi_\ell$$

Étant donné qu'il y a  $\Omega$  micro-états accessibles et que  $\sum P_\ell = 1$  on retiendra le principe suivant :

#### Postulat Fondamental

Tous les micro-états accessibles d'un système macroscopiquement isolé sont explorés avec la même probabilité

$$P_\ell = \frac{1}{\Omega}$$

## Entropie statistique

En 1877, Boltzmann a inventé une grandeur physique que nous noterons  $S$  :

$$S = -k_B \sum_{\{\ell\}} P_\ell \ln P_\ell \quad \heartsuit \quad (1.1)$$

2 : Cette constante fut introduite pour la première fois par Max Planck dans sa théorie du corps noir (1899) en même temps que la célèbre constante de Planck  $h$ .

avec  $k_B$  une constante, dite *constante de Boltzmann*<sup>2</sup>

$S$  possède les propriétés suivantes :

1.  $S$  est une grandeur positive.
2.  $S = 0$  quand  $P_\ell = 1$  c'est-à-dire quand le système est figé dans un seul micro-état.
3. Cette grandeur est –comme toute grandeur thermodynamique– une grandeur moyenne.
4. Cette grandeur ne dépend que de la loi de distribution des micro-états  $P_\ell$ . Au sens de la théorie de l'information,  $S$  est une **mesure du manque d'information**
5. Lorsqu'on laisse évoluer un système isolé, Boltzmann a montré que  $S$  croît (théorème H).

Cette fonction est appelée *entropie statistique* et s'identifie à l'entropie thermodynamique lorsque  $N \rightarrow \infty$  à condition de poser

$$k_B = \frac{R}{N_A} \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad \heartsuit \quad (1.2)$$

Pour un système isolé, étant donné que  $P_\ell = \frac{1}{\Omega}$ , la relation (1.1) prend la forme célèbre (gravée sur la tombe de Boltzmann)

$$S = k_B \ln \Omega \quad \heartsuit \quad (1.3)$$

On voit donc que la fonction ainsi définie présente les mêmes propriétés que l'entropie thermodynamique, à savoir :

- ▶  $S$  est –pour les systèmes thermodynamiques– une fonction d'état car  $\Omega$  n'est fonction que des paramètres d'états  $E, N, V$ , etc.
- ▶ Comme  $\ln \Omega$ ,  $S$  est une grandeur extensive dans la limite thermodynamique.
- ▶  $S$  est une grandeur positive ou nulle.

## 1.4 La thermodynamique revisitée

Voyons comment on peut justifier les lois de la thermodynamique à l'aide du concept d'entropie statistique.

### Notion d'irréversibilité

Considérons un système isolé soumis à des contraintes macroscopiques  $E, N, V, x$ , où  $x$  désigne les autres contraintes éventuelles



(champ magnétique, champ électrique, etc.). Le nombre de micro-états accessibles est, pour un système macroscopique fonction d'état :

$$\Omega = \Omega(E, N, V, x)$$

Supposons maintenant qu'on relâche une contrainte sans fournir de travail (le système reste donc isolé). Tous les états initialement accessibles le restent et de nouveaux micro-états deviennent accessibles. Ainsi si l'on note  $\Omega_i$  le nombre de micro-états initialement accessibles et  $\Omega_f$  le nombre de micro-états accessibles après le relâchement de la contrainte, on a :

$$\Omega_f \geq \Omega_i$$

Le système va donc explorer de nouveaux états jusqu'à les visiter de façon équiprobable : l'équilibre sera alors atteint. Notez que ce processus se fera sur une échelle de temps, qu'on appellera *temps de relaxation*, qui dépend du système considéré. Pour un gaz, ce temps est très court, de l'ordre de la nanoseconde. Ainsi à l'équilibre, on aura

### Principe de l'entropie maximum

$$k_B \ln \Omega_f \geq k_B \ln \Omega_i \Rightarrow \Delta S = S_f - S_i \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé croît jusqu'à atteindre son maximum à l'équilibre.

### Exemple - Détente de Joule Gay-Lussac d'un gaz parfait

Considérons  $N$  atomes placés dans un volume  $V$  séparés d'un compartiment vide de même volume, par une séparation. Enlevons la séparation. Le volume disponible augmente alors (on relâche la contrainte sur le volume) sans varier l'énergie du système (pas de transfert mécanique ni thermique).

Pour simplifier, considérons que l'état d'une particule est décrit à l'aide de la variable  $x_i$  qui ne prend que deux valeurs suivant que la particule soit à gauche ou à droite :

$$\begin{cases} x_i = 1 & \text{si la particule est à gauche,} \\ x_i = 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

L'ensemble  $\ell = (x_1, x_2, \dots, x_N)$  décrit un micro-état du système et tous ces micro-états sont équiprobables puisque chaque atome a autant de chance d'être à gauche qu'à droite. Le nombre de micro-états accessibles vaut  $\Omega_f = 2^N$  alors qu'initialement il valait  $\Omega_i = 1$  de sorte que l'entropie augmente de

$$\Delta S = N k_B \ln 2 = nR \ln 2$$

On retrouve le résultat prévu par la thermodynamique, à savoir  $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln 2$ .

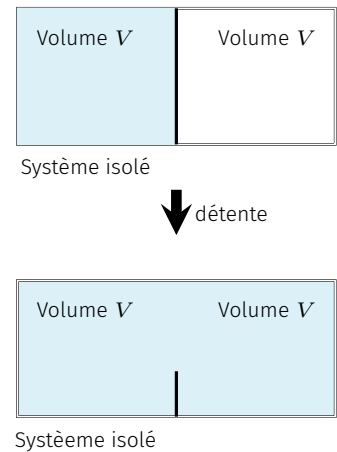


FIG. 1.1 : Détente de Joule Gay-Lussac

D'autre part, la probabilité que le système revienne dans son état initial vaut  $\Omega_i/\Omega_f$ . Or, pour un système macroscopique, le relâchement d'une contrainte augmente le nombre de micro-états accessibles de façon **gigantesque** de sorte que  $\Omega_i/\Omega_f \approx 0$  : l'évolution envisagée est

si improbable qu'on peut la considérer impossible ; l'irréversibilité est de nature statistique !

#### Exemple - Détente de Joule Gay-Lussac d'un gaz parfait

Reprenons l'exemple précédent et calculons la probabilité pour que toutes les particules retournent à gauche :

$$P = \Omega_i / \Omega_f = 2^{-N}$$

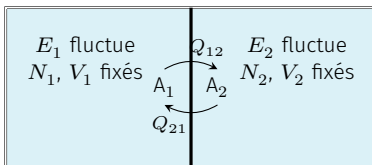
Lorsque  $N = 10^{23}$ , on obtient

$$P = \frac{1}{2^{10^{23}}} = \frac{1}{1000000 \dots} \simeq 0$$

Pour apprécier combien  $2^{10^{23}}$  est un nombre extraordinairement grand, il suffit de se rendre compte que si l'on écrivait ce nombre en notation décimale à raison d'un chiffre tous les centimètres, on obtiendrait un nombre long d'environ trois millions d'année-lumière!!! C'est pourquoi, même si la transformation est *statistiquement* possible, elle est en réalité inobservable.

## Notion de température

Considérons un système isolé A d'énergie  $E$  constitué de deux systèmes  $A_1$  et  $A_2$  en contact thermique, c'est-à-dire pouvant échanger de l'énergie non pas macroscopiquement mais via des échanges microscopiques (que nous appellerons transfert thermique  $Q$ ). Ainsi les énergies  $E_1$  et  $E_2$  peuvent fluctuer librement, la seule contrainte étant que  $E = E_1 + E_2$ .



Système isolé

FIG. 1.2 : Équilibre thermique.

La relation  $E = E_1 + E_2$  suppose que  $A_1$  et  $A_2$  sont indépendants ce qui n'est pas le cas puisqu'il y a interaction au niveau de l'interface. Cette interaction concerne des particules situées au voisinage de l'interface dans une tranche d'épaisseur  $\xi$  où  $\xi$  désigne la *longueur de corrélation*. Ces particules sont en nombre négligeable devant  $N$  quand  $\xi \ll L$ . Tout ce que l'on dira par la suite se placera dans ce contexte, que l'on appelle *limite thermodynamique*. On notera qu'en général cette condition est vérifiée à l'échelle macroscopique car  $\xi$  est de l'ordre de quelques distances interatomiques. Cependant, au voisinage d'un point critique d'une transition de phase,  $\xi$  diverge ce qui invalide l'approximation thermodynamique.

Cherchons la condition d'équilibre macroscopique. Le nombre de micro-états du système A s'écrit

$$\Omega(E) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E - E_1)$$

Tous les micro-états de A étant équiprobables, la probabilité pour que le système  $A_1$  soit dans un état d'énergie  $E_1$  s'écrit

$$P_1(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)} = C^{te} \Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E - E_1)$$

**Exemple – Système de cinq spins**

Considérons un spin  $1/2$   $S_1$  en équilibre thermique avec un système  $S_2$  de quatre spins indépendants le tout formant un système  $S$  isolé et plongeant dans un champ magnétique  $B$  uniforme et constant. De plus les spins possèdent un moment magnétique identique  $\mu_0$ . Supposons que l'énergie du système  $S$  soit égal à  $E = -3\mu_0 B$ . Quelle est alors la probabilité pour que le spin  $S_1$  soit dans un état d'énergie  $E_1 = -\mu_0 B$ , c'est-à-dire possède un spin  $\uparrow$ ?

Listons tous les micro-états accessibles :

↑		↑	↑	↑	↓	1er micro-état accessible
↑		↑	↑	↓	↑	2ème micro-état accessible
↑		↑	↓	↑	↑	3ème micro-état accessible
↑		↓	↑	↑	↑	4ème micro-état accessible
↓		↑	↑	↑	↑	5ème micro-état accessible

D'après le principe fondamental de la physique statistique, tous ces micro-états sont équiprobables et l'on rencontre quatre configurations dans lesquelles le spin  $S_1$  est dans l'état  $\uparrow$ . On a donc  $P_1(E_1) = 4/5$ . On a bien

$$P_1(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)} = \frac{1 \times 4}{5}$$

D'autre part, pour un système macroscopique, on sait que la fonction  $\Omega_1(E_1)$  est une fonction qui croît extrêmement rapidement et que la fonction  $\Omega_2(E - E_1)$  décroît elle aussi de façon extrêmement rapide de telle sorte que le produit donne une fonction extrêmement piquée, en réalité une gaussienne. L'état d'équilibre thermodynamique correspond aux états les plus probables, c'est-à-dire ceux pour lesquels  $\Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E - E_1)$  est maximum. Dérivons donc  $k_B \ln(\Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E - E_1))$  par rapport à  $E_1$  :

$$\frac{\partial}{\partial E_1} (k_B \ln(\Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E - E_1))) = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

Ainsi la condition d'équilibre s'écrit

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

On définit alors la température statistique  $T$  par la relation

$$\frac{1}{T} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S}{\partial E} \Rightarrow T_1 = T_2 \quad [\text{équilibre thermique}] \quad \heartsuit \quad (1.4)$$

On peut noter que :

1. La température est une propriété intrinsèque à chaque système et est indépendante de l'environnement.
2. Qu'il s'agit d'une *grandeur moyenne* puisque l'entropie est une grandeur moyenne. Contrairement à l'énergie, la température n'a aucun sens à l'échelle microscopique.
3. On montrera que cette échelle se confond avec l'échelle des kelvins si l'on pose  $k_B = R/N_A$ . Dans le nouveau SI (2018) la constante de Boltzmann est fixée :

$$k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

## Notion de pression

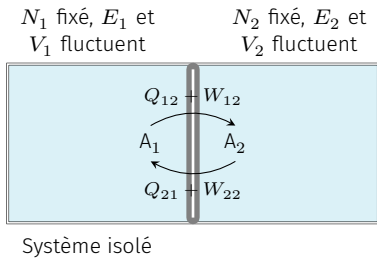


FIG. 1.3 : Équilibre thermique et mécanique.

Considérons un système isolé A d'énergie  $E$  constitué de deux systèmes  $A_1$  et  $A_2$  en contact thermique et mécanique, c'est-à-dire pouvant échanger de l'énergie macroscopique *via* un piston par exemple et de l'énergie microscopique (transfert thermique  $Q$ ). Ainsi les énergies  $E_1$  et  $E_2$  ainsi que les volumes  $V_1$  et  $V_2$  peuvent fluctuer à condition de respecter les contraintes  $E = E_1 + E_2$  et  $V_1 + V_2 = V$ .

Cherchons la condition d'équilibre macroscopique en procédant de la même façon que précédemment. Le nombre de micro-états du système A s'écrit

$$\Omega = \sum_{E_1, V_1} \Omega_1(E_1, V_1) \times \Omega_2(E - E_1, V - V_1)$$

Tous les micro-états de A étant équiprobables, la probabilité pour que le système  $A_1$  soit dans un état d'énergie  $E_1$  et de volume  $V_1$  s'écrit

$$P_1(E_1, V_1) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1) \times \Omega_2(E - E_1, V - V_1)}{\Omega} = C^{te} \Omega_1(E_1, V_1) \times \Omega_2(E - E_1, V - V_1)$$

Là encore, du point de vue macroscopique, l'état observé est infiniment proche de l'état le plus probable obtenu en maximisant  $P_1$ . En dérivant  $k_B \ln P_1$  par rapport à  $E_1$  et  $V_1$  on obtient

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial E_1} (k_B \ln(\Omega_1(E_1, V_1) \times \Omega_2(E_2, V_2))) = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = 0 \\ \frac{\partial}{\partial V_1} (k_B \ln(\Omega_1(E_1, V_1) \times \Omega_2(E_2, V_2))) = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0 \end{cases}$$

Ainsi la condition d'équilibre s'exprime

$$\begin{cases} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \\ \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \end{cases}$$

On retrouve la condition d'égalité des températures (équilibre thermique) et on trouve une nouvelle condition qui correspond à l'équilibre mécanique. Une analyse dimensionnelle montre que

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right] = \left[ \frac{E}{TL^3} \right] = \left[ \frac{F}{TL^2} \right] = \frac{\text{pression}}{\text{température}}$$

C'est pourquoi, par définition, la pression d'équilibre  $p$  d'un système thermodynamique est donnée par

$$\frac{p}{T} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S}{\partial V} \Rightarrow p_1 = p_2 \quad [\text{équilibre mécanique}] \quad \heartsuit \quad (1.5)$$

On peut faire les mêmes remarques que pour la température :

1. L'équation précédente est une équation d'état caractéristique du système à l'équilibre quelque soit l'environnement.
2. La pression est aussi une *grandeur moyenne* qui n'a aucun sens à l'échelle microscopique.

## Identités thermodynamiques

Résumons ce que nous avons trouvé concernant les systèmes fermés constitués d'un nombre de particules fixé à l'équilibre dans la limite thermodynamique :

1. Tout d'abord, l'entropie  $S(E, V, N)$  est une fonction d'état puisque  $\Omega$  en est une.
2. Cette fonction d'état est extensive.
3. Lorsque les paramètres d'état varient de façon quasi-statique<sup>3</sup> l'entropie varie de

$$dS(E, V) = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

En d'autres termes, on retrouve la formulation différentielle du premier et du second principe :

$$dE = TdS - pdV$$

**Généralisation** – Si le système contient des particules différentes dont le nombre peut fluctuer (à cause d'une réaction chimique par exemple), on obtient l'identité

$$dS(E, V, N_i) = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i \quad \text{avec} \quad \frac{\mu_i}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{E, V, N_{j \neq i}}$$

D'où l'identité thermodynamique

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

avec  $\mu_i$  le *potentiel chimique* associé à chaque espèce chimique. On peut montrer que l'équilibre thermodynamique se caractérise aussi par l'égalité des potentiels chimiques.

<sup>3</sup> : Rappelons que dans un processus quasi-statique, les transformations se font sur des échelles de temps plus longues que le temps de relaxation du système de sorte que l'on peut considérer le système en équilibre thermodynamique à chaque instant de la transformation.



Nous abordons ici le problème courant des systèmes thermalisés, c'est-à-dire en équilibre thermique avec un réservoir d'énergie. La loi de distribution de Boltzmann est démontrée et il ressort que les propriétés thermodynamiques ne dépendent que d'une seule quantité : la **fonction de partition**.

### Version en ligne

[femto-physique.fr/physique\\_statistique/ensemble-canonique.php](http://femto-physique.fr/physique_statistique/ensemble-canonique.php)

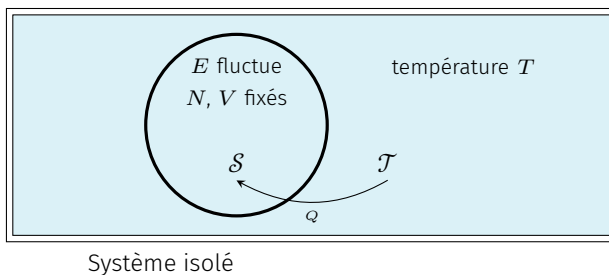
## 2.1 Distribution de Boltzmann

### Généralités

Au lieu de considérer un système isolé, on va maintenant envisager une situation plus courante : un système thermalisé. On considère un système  $\mathcal{S}$  en équilibre thermique avec système  $\mathcal{T}$  suffisamment grand pour que les transferts thermiques n'influencent pas sa température.  $\mathcal{T}$  est appelé *thermostat* et sa température  $T$  est, par définition, constante.  $\mathcal{S}$  peut être macroscopique ou microscopique, cependant le rapport entre le nombre de particules  $N$  de  $\mathcal{S}$  et le nombre de particules  $N_{\text{th}}$  de  $\mathcal{T}$  doit être suffisamment petit :

$$N \ll N_{\text{th}}$$

Du point de vue du système  $\mathcal{S}$ , les contraintes macroscopiques sont  $T, V, N^1$ . L'énergie  $E$  devient dorénavant un paramètre interne libre de fluctuer puisque le système n'est plus isolé.



- 2.1 Distribution de Boltzmann 15
  - Généralités . . . . . 15
  - Loi de Boltzmann . . . . . 16
  - Fonction de partition . . . . . 16
  - Energie interne . . . . . 17
  - Energie libre . . . . . 18
- 2.2 Lien avec la thermodynamique . . . . . 19
  - Premier principe . . . . . 19
  - Second principe . . . . . 20
  - Identités thermodynamiques . . . . . 20
- 2.3 Systèmes de particules
  - indépendantes . . . . . 22
  - Généralités . . . . . 22
  - Particules discernables . . . . . 22
  - Particules indiscernables . . . . . 23

1 : On parle de situation **canonique**.

FIG. 2.1 : Système en équilibre thermique avec un thermostat.

Nous avons vu au chapitre précédent que la probabilité de trouver le système  $\mathcal{S}$  avec une énergie  $E$  s'écrit

$$P_E = \frac{\Omega_S(E) \times \Omega_{\mathcal{T}}(E_{\text{total}} - E)}{\Omega(E_{\text{total}})}$$

où  $E_{\text{total}}$  désigne l'énergie de l'ensemble,  $\Omega_S(E)$  le nombre de micro-états du système  $\mathcal{S}$  d'énergie  $E$  et  $\Omega_{\mathcal{T}}(E_{\text{total}} - E)$  le nombre de micro-états du système  $\mathcal{T}$ . Nous allons montrer qu'il suffit de connaître la

température du thermostat pour calculer la distribution des micro-états du système  $\mathcal{S}$ .

## Loi de Boltzmann

L'approximation  $N/N_{\text{th}} \ll 1$  signifie que l'énergie du thermostat est très grande devant celle de  $\mathcal{S}$ . Ainsi, à l'aide d'un développement de  $\ln \Omega_{\mathcal{T}}$  à l'ordre un on obtient

$$\ln \Omega_{\mathcal{T}}(E_{\text{total}} - E) \simeq \ln \Omega_{\mathcal{T}}(E_{\text{total}}) - E \frac{\partial \ln \Omega_{\mathcal{T}}}{\partial E}(E_{\text{total}})$$

Or, par définition de la température, on a

$$\frac{1}{T} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial}{\partial E} k_B \ln \Omega_{\mathcal{T}} \Rightarrow \Omega_{\mathcal{T}}(E_{\text{total}} - E) \simeq \Omega_{\mathcal{T}}(E_{\text{total}}) e^{-E/k_B T}$$

Finalement on obtient la loi de distribution de Boltzmann **en énergie** :

$$P_E = C^{\text{te}} \Omega_{\mathcal{S}}(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad \heartsuit \quad (2.1)$$

Si l'on cherche la probabilité  $P_\ell$  de trouver le système  $\mathcal{S}$  dans le micro-état  $\Psi_\ell$  d'énergie  $E_\ell$ , on écrira

$$P_\ell = \frac{P_{\mathcal{S}}(E_\ell)}{\Omega_{\mathcal{S}}(E_\ell)} = C^{\text{te}} e^{-\frac{E_\ell}{k_B T}} \quad \heartsuit \quad (2.2)$$

On obtient la loi de Boltzmann relative aux micro-états.

### Exemple - Niveaux électroniques dans l'atome

Considérons  $N \gg 1$  atomes dans une enceinte à la température  $T$  et intéressons nous aux états électroniques d'un atome. Dans l'atome un électron peut occuper un niveau d'énergie  $\varepsilon_i$  de dégénérescence  $g_i$ . Prenons comme système l'électron qui est en équilibre thermique avec le reste que l'on peut traiter comme un thermostat. La loi de Boltzmann donne la probabilité que l'électron occupe le niveau  $\varepsilon_i$

$$P(\varepsilon_i) = C^{\text{te}} g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

de telle sorte que la population moyenne  $\bar{n}_i = NP(\varepsilon_i)$  sur le niveau  $\varepsilon_i$  est reliée à la population sur le niveau fondamentale par la formule

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{g_0} \bar{n}_0 e^{-\Delta\varepsilon/k_B T} \quad \text{avec} \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_i - \varepsilon_0$$

La population moyenne des niveaux électroniques suit une loi similaire au nivellement barométrique d'une atmosphère isotherme.

## Fonction de partition

Pour avoir accès à la constante présente dans la loi de distribution, il faut *normaliser* la loi de probabilité :

$$\sum_{\text{états } \ell} P_\ell = 1 \Rightarrow \sum_{\ell} C^{\text{te}} e^{-\frac{E_\ell}{k_B T}} = 1$$



Par définition, on appelle fonction de partition<sup>2</sup> la grandeur

2 : On dit aussi somme d'états.

$$Z = \sum_{\text{états } \ell} e^{-\frac{E_\ell}{k_B T}} \Rightarrow P_\ell = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_\ell}{k_B T}} \quad \heartsuit \quad (2.3)$$

On peut aussi définir  $Z$  à partir des niveaux d'énergie :

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Le calcul de  $Z$  permet de connaître la distribution des micro-états et donc de déduire les propriétés statistiques du système. Le calcul de la fonction de partition est donc une étape importante. Citons quelques propriétés de  $Z$  :

- ▶  $Z$  est sans dimension
- ▶  $Z$  est fonction de la température et des autres paramètres fixés :  $Z(T, N, V, x)$
- ▶ L'énergie étant une grandeur définie à une constante près on peut translater tous les niveaux d'énergie d'une quantité arbitraire  $\varepsilon_0$ . Dans ce cas la fonction de partition est modifiée :

$$\text{si } \forall \ell, E_\ell \rightarrow E_\ell + \varepsilon_0 \Rightarrow Z \rightarrow Z \exp(-\beta \varepsilon_0)$$

Cependant la loi de probabilité reste inchangée.

## Energie interne

Par définition, l'énergie interne  $U$  est l'**énergie moyenne** du système et s'écrit donc

$$U \stackrel{\text{def}}{=} \bar{E} = \sum_\ell P_\ell E_\ell = \sum_\ell \frac{E_\ell e^{-\beta E_\ell}}{Z} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Quantité que l'on peut relier à la dérivée de  $Z$  par rapport à  $\beta$ . En effet,

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_\ell \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_\ell}) = - \sum_\ell E_\ell e^{-\beta E_\ell}$$

Finalement,

$$U = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \Big|_{N, V, x} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Big|_{N, V, x} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \Big|_{N, V, x} \quad \heartsuit \quad (2.4)$$

$Z$  étant une fonction d'état, l'énergie interne en est également une.

**Capacité thermique** – La capacité thermique à volume constant mesure la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système maintenu à  $V$  constant pour augmenter sa température de 1 K. Formellement on a

$$C_v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{N, V, x} \quad \text{en J.K}^{-1} \quad \heartsuit \quad (2.5)$$

La capacité thermique est étroitement reliée aux fluctuations de l'énergie. En effet, l'écart-type associé à la distribution en énergie vaut

$$\begin{aligned}\sigma_E^2 &= \overline{E^2} - \overline{E}^2 \\ &= \sum_{\ell} E_{\ell}^2 \frac{e^{-\beta E_{\ell}}}{Z} - \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ \sigma_E^2 &= -\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial U}{\partial T} k_B T^2\end{aligned}$$

L'énergie interne fluctue typiquement d'une quantité

$$\sigma_E = \sqrt{k_B T^2 C_v}$$

**Exercice** – Calculer l'ordre de grandeur des fluctuations de l'énergie d'une mole de gaz dans les conditions standards.

Rép. Pour un gaz d'une mole à température ambiante on a  $C_v \sim 10 \text{ J.K}^{-1}$ ,  $k_B \sim 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $T \sim 300 \text{ K}$  ce qui donne  $\sigma_E \sim 10^{-9} \text{ J} \ll U$ .

## Energie libre

Par définition de l'entropie,

$$S = -k_B \sum_{\ell} P_{\ell} \ln P_{\ell} = -k_B \sum_{\ell} P_{\ell} (-\beta E_{\ell} - \ln Z)$$

c'est-à-dire

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z$$

On peut donc définir une nouvelle fonction d'état  $F$  :

$$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS = -k_B T \ln Z \quad \heartsuit \quad (2.6)$$

$F$  est l'énergie libre.  $F$  est un potentiel thermodynamique car, à l'instar du potentiel en mécanique,  $F$  est minimum à l'équilibre thermodynamique. En effet, la probabilité pour que l'énergie du système  $\mathcal{S}$  soit égal à  $E$  vaut

$$P_E = \frac{\Omega_{\mathcal{S}}(E)}{Z} e^{-\frac{E}{k_B T}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{(E - TS(E, N, V, x))}{k_B T}}$$

Ainsi, l'énergie la plus probable du système s'obtient en minimisant la quantité  $\tilde{F} = E - TS(E, N, V, x)$ . Par ailleurs, à l'échelle macroscopique la distribution en énergie étant une gaussienne, l'énergie la plus probable correspond aussi à l'énergie moyenne. C'est pourquoi on peut écrire pour un système thermodynamique

$$F = \tilde{F}(U, N, V, x) = \min(E - TS(E, N, V, x))$$

La condition d'extremum donne

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial E} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V, x} = \frac{1}{T_S}$$

A l'équilibre le thermostat et le système  $\mathcal{S}$  sont à la même température comme on l'a déjà démontré dans la chapitre précédent.

## 2.2 Lien avec la thermodynamique

### Premier principe

Considérons une transformation quasi-statique monotherme pendant laquelle le système reçoit de l'énergie ( $U \rightarrow U + dU$ ) et voit son volume varier ( $V \rightarrow V + dV$ ) tout en étant en équilibre avec un thermostat de température  $T$  constante. L'énergie interne  $U = \sum_{\ell} P_{\ell} E_{\ell}$  varie donc de

$$dU = \sum_{\ell} P_{\ell} dE_{\ell} + \sum_{\ell} E_{\ell} dP_{\ell}$$

Analysons le premier terme  $\sum P_{\ell} dE_{\ell}$ . Il s'agit d'un terme lié au déplacement des niveaux d'énergie lors de cette transformation. Or ces niveaux dépendent seulement du volume (par exemple les niveaux d'énergie d'une particule dans un boîte dépendent de la taille de la boîte). L'énergie des micro-états varie donc de la quantité

$$dE_{\ell} = \frac{\partial E_{\ell}}{\partial V} dV = -p dV$$

par définition de la pression. Ainsi le premier terme s'écrit

$$\sum_{\ell} P_{\ell} dE_{\ell} = - \left( \sum_{\ell} P_{\ell} p \right) dV$$

Le terme entre parenthèses représente la pression moyenne que nous noterons  $\bar{p}$ . Finalement on obtient

$$\sum_{\ell} P_{\ell} dE_{\ell} = -\bar{p} dV = \delta W$$

Ce terme correspond donc au travail mécanique associé à la pression moyenne. On appelle ce terme le *transfert mécanique macroscopique*. La notation  $\delta$  signifie que  $\delta W$  n'est pas nécessairement une différentielle totale exacte.

Le deuxième terme  $\sum E_{\ell} dP_{\ell}$  représente un transfert d'énergie lié à une redistribution des micro-états autrement dit lié à des degrés de libertés microscopiques. Par définition, nous appelons *transfert thermique* ce terme que nous noterons  $\delta Q$ . On a donc

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{avec} \quad \delta Q = \sum_{\ell} E_{\ell} dP_{\ell}$$

Etant donné que l'énergie interne

$$U = - \left. \frac{\partial \ln Z(T, V, N, x)}{\partial \beta} \right|_{N, V, x}$$

est une fonction d'état, la variation d'énergie interne entre deux états d'équilibres

$$\Delta U = \int_i^f dU = \int_i^f \delta Q + \int_i^f \delta W = Q + W$$

ne dépend que de l'état d'équilibre initial et de l'état d'équilibre final et non de la transformation : c'est le sens du *premier principe de la thermodynamique*.

## Second principe

Continuons en reliant le transfert thermique et l'entropie. Lors de la transformation quasi-statique étudiée, l'entropie varie de la quantité

$$dS = d \left( -k_B \sum_{\ell} P_{\ell} \ln P_{\ell} \right) = -k_B \sum_{\ell} \ln P_{\ell} dP_{\ell} - k_B \sum_{\ell} dP_{\ell}$$

La normalisation de la loi de probabilité donne  $\sum P_{\ell} = 1$  et donc  $\sum dP_{\ell} = 0$ . Part ailleurs, si l'on considère le système à chaque instant en équilibre avec le thermostat, on a d'après la loi de Boltzmann,  $\ln P_{\ell} = -\beta E_{\ell} - \ln Z$ . Ainsi,

$$dS = -k_B \sum_{\ell} (-\beta E_{\ell} - \ln Z) dP_{\ell} = k_B \beta \sum_{\ell} E_{\ell} dP_{\ell}$$

où l'on reconnaît le transfert thermique. En conclusion on trouve la relation qui traduit le *second principe de la thermodynamique*, à savoir

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \heartsuit \quad (2.7)$$

On notera que la constante de Boltzmann n'intervient ni dans le premier principe ni dans le second. En réalité la constante de Boltzmann est arbitraire et dépend du choix de l'échelle de température. Il eût été plus simple de faire le choix  $k_B = 1$  mais on a préféré conserver l'échelle Kelvin ce qui impose la valeur  $k_B \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## Identités thermodynamiques

Pour un système quelconque subissant une transformation quasi-statique, le premier et le second principe se formulent de façon différentielle comme suit

$$dU(S, V, N_i, x) = TdS - \bar{p}dV + F_x dx + \sum_i \mu_i dN_i$$

où  $F_x dx$  représente le travail des forces autres que les forces de pression et  $\sum_i \mu_i dN_i$  le transfert d'énergie chimique (quand il y a réaction chimique).  $\mu_i$  est le potentiel chimique associé à l'espèce  $i$ . On voit ici que les variables "naturelles" associées à l'énergie interne sont  $S$ ,  $V$ ,  $N_i$  et  $x$ . Or ici, les paramètres d'état sont  $T$ ,  $V$ ,  $N_i$  et  $x$ . La fonction

d'état "naturelle" est alors l'énergie libre  $F = U - TS = -k_B T \ln Z$ .  
En effet, on a

$$dF(T, V, N_i, x) = dU - TdS - SdT = -SdT - \bar{p}dV + \sum_i \mu_i dN_i + F_x dx$$

d'où l'on tire les propriétés thermodynamiques du système :

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N_i, V, x} \quad \bar{p} = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N, x} \quad \mu_i = \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{T, V, x, N_{j \neq i}} \dots$$

De plus,  $F$  étant une fonction d'état,  $dF$  est une différentielle totale exacte et l'on peut utiliser le théorème de Poincaré.

### Théorème de Poincaré

Une forme différentielle d'ordre 1 définie sur un domaine  $\mathcal{D}$  de  $\mathbb{R}^2$  est une application linéaire

$$\omega : \begin{array}{l} \mathcal{D} \rightarrow \mathbb{R} \\ (x, y) \rightarrow P(x, y)dx + Q(x, y)dy \end{array}$$

S'il existe une fonction  $f$  telle que  $\omega(x, y) = df(x, y)$  alors on dit qu'il s'agit d'une différentielle totale exacte.

Si  $P(x, y)$  et  $Q(x, y)$  sont de classe  $\mathcal{C}^1$  (leurs dérivées partielles du premier ordre sont continues) et définis sur un domaine simplement connexe (c'est-à-dire un domaine ne présentant pas de trou), alors

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = df \Leftrightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_x = \left. \frac{\partial Q}{\partial x} \right|_y$$

### Exemple

Un fluide obéit aux deux lois de Joule quand son énergie interne  $U$  et son enthalpie  $H = U + pV$  ne dépendent que de la température. Montrons qu'un tel fluide est nécessairement un gaz parfait.

D'après les relations  $dU = TdS - pdV$  et  $dH = TdS + Vdp$  on en tire deux expressions de  $dS$  qui est une différentielle totale exacte (l'entropie est une fonction d'état) :

$$\begin{cases} dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \\ dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left. \frac{\partial(p/T)}{\partial U} \right|_V = \left. \frac{\partial(1/T)}{\partial V} \right|_U \\ \left. \frac{\partial(-V/T)}{\partial H} \right|_p = \left. \frac{\partial(1/T)}{\partial p} \right|_H \end{cases}$$

Si le fluide obéit aux deux lois de Joule, alors fixer  $U$  ou  $H$  c'est fixer  $T$ . Les deux termes de droites sont donc nuls. Ainsi on déduit après intégration :

$$\frac{p}{T} = \phi_1(V) \quad \text{et} \quad \frac{V}{T} = \phi_2(p)$$

En prenant le rapport des ces deux relations on obtient  $\phi_1(V)V = \phi_2(p)p$   $\forall V, p$ . Il vient  $\phi_2(p)p = K$ . Finalement on déduit l'équation d'état  $pV = KT$ . Or par définition de la température thermodynamique  $\lim_{p \rightarrow 0} pV = nRT$  ce qui implique que  $K = nR$  : le fluide est donc un gaz parfait.

## 2.3 Systèmes de particules indépendantes

### Généralités

Tous les systèmes pour lesquels le Hamiltonien s'écrit  $\widehat{H} = \sum_{i=1}^N \widehat{H}_i$  font parti des cas où le traitement mathématique est fortement simplifié. On rencontre cette situation dans les cas suivants :

3 : Il ne faut cependant pas oublier que l'interaction est nécessaire pour l'établissement de l'équilibre.

- ▶ Problèmes dans lesquels on néglige l'interaction entre les particules (gaz parfait par exemple). L'énergie du système est donc la somme des énergies individuelles<sup>3</sup>.
- ▶ Problèmes à une particule possédant  $\ell$  degrés de liberté indépendants. Par exemple, une molécule possède une énergie totale somme de termes liés aux différents degrés de liberté indépendants : translation, rotation, vibration, électronique, nucléaire.
- ▶ Problèmes à  $N$  particules en interaction dont l'interaction est approchée par un effet de moyenne (théorie du champ moyen). C'est une approximation souvent utilisée dans l'études des phénomènes de changement de phase.
- ▶ Certains problèmes où les interactions se découpent naturellement : par exemple une chaîne d'oscillateurs harmoniques couplés fait intervenir des modes normaux indépendants ; l'énergie est la somme des énergies des différents modes.

Dans tous ces cas on parle de système de particules indépendantes.

Notons  $\ell_i$  l'ensemble des degrés de liberté d'une particule et  $\ell = (\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N)$  l'ensemble des degrés de liberté du système constitué par ces  $N$  particules. L'énergie d'un micro-état est la somme des énergies individuelles :

$$E_{\ell=(\ell_1, \dots, \ell_N)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\ell_i}$$

**Particules ou états discernables** – Les particules sont discernables lorsque leurs états restent localisés. C'est le cas par exemple des cristaux, où chaque molécule est localisée en un site que l'on peut numéroter.

**Particules ou états indiscernables** – Les états sont indiscernables quand ils sont délocalisés. Les atomes d'un gaz parfait, les électrons libres d'un conducteur ou les six électrons  $\pi$  de la molécule de benzène sont des exemples de particules indiscernables.

### Particules discernables

Appelons  $z_i$  la fonction de partition de la particule  $i$  :

$$z_i = \sum_{\ell_i} e^{-\beta \varepsilon_{\ell_i}}$$

La fonction de partition d'un système de  $N$  particules discernables s'écrit donc

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\ell} e^{-\beta \sum_i \varepsilon_{\ell_i}} \\ &= \sum_{(\ell_1, \dots, \ell_N)} e^{-\beta \varepsilon_{\ell_1}} \dots e^{-\beta \varepsilon_{\ell_N}} \\ &= \left( \sum_{\ell_1} e^{-\beta \varepsilon_{\ell_1}} \right) \times \left( \sum_{\ell_2} e^{-\beta \varepsilon_{\ell_2}} \right) \dots \times \left( \sum_{\ell_N} e^{-\beta \varepsilon_{\ell_N}} \right) \\ Z &= \prod_{i=1}^N z_i \end{aligned}$$

En conséquence, la fonction de partition d'un système de  $N$  particules identiques s'obtient à l'aide de la fonction de partition individuelle :

$$Z(T, V, N) = z(T, V)^N \quad \heartsuit \quad (2.8)$$

#### Exemple - $N$ spins 1/2 indépendants dans un champ magnétique

Considérons un système de  $N$  spins 1/2 indépendants, discernables en équilibre thermique avec un thermostat de température  $T$  et soumis à un champ magnétique  $\vec{B}$ . Chaque spin possède deux états ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ ) associés à deux niveaux d'énergie  $\varepsilon_{\uparrow} = -\mu_0 B$  et  $\varepsilon_{\downarrow} = \mu_0 B$ . Dans ce cas, la fonction de partition individuelle se calcule aisément :

$$z = e^{\frac{\mu_0 B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_0 B}{k_B T}} = 2 \cosh \left( \frac{\mu_0 B}{k_B T} \right)$$

d'où l'on déduit la fonction de partition du système :

$$Z = z^N = 2^N \left[ \cosh \left( \frac{\mu_0 B}{k_B T} \right) \right]^N$$

## Particules indiscernables

Quand les particules sont identiques et occupent des états délocalisés ils sont indiscernables. Du point de vue de la mécanique quantique cela signifie que toute permutation de particules laisse invariant le module de la fonction d'onde. On montre alors qu'il y a deux types de comportements :

1. La classe des *fermions* : toutes les particules ayant un spin demi-entier appartiennent à cette classe. C'est le cas de l'électron, du proton, du neutron, de l'atome  ${}^3_2\text{He}$ , etc. De surcroît elles obéissent au *principe d'exclusion de Pauli* qui stipule l'impossibilité pour deux fermions identiques d'occuper le même état.
2. La classe des *bosons* : toutes les particules ayant un spin entier appartiennent à cette classe. C'est le cas du photon, de l'atome  ${}^4_2\text{He}$ , etc.

Par conséquent, d'une part la formule  $Z = z^N$  compte trop d'états et d'autre part il y a plus d'états possibles pour les bosons que pour

les fermions de telle sorte que l'on peut écrire

$$Z_{\text{fermions}} \leq Z_{\text{bosons}} \leq z^N$$



# LE GAZ PARFAIT 3

Un gaz peut, en première approximation, être décrit comme un ensemble de particules libres enfermées dans une boîte. Lorsque les interactions se résument aux seules collisions avec les parois, on dit que le gaz est parfait. Il s'agit d'une part d'établir les lois macroscopiques des gaz parfaits et d'autre part d'aborder la théorie cinétique des gaz.

## Version en ligne

[femto-physique.fr/physique\\_statistique/gaz-parfait.php](http://femto-physique.fr/physique_statistique/gaz-parfait.php)

## 3.1 Gaz parfait monoatomique

Nous décrivons ici, à l'aide des lois de la physique statistique, les propriétés d'un gaz parfait en équilibre avec un thermostat de température  $T$  et constitué de  $N \gg 1$  atomes ponctuels (trois degrés de liberté), indépendants (pas d'interaction inter-atomique) et indiscernables (états de translations délocalisés).

## Approximation de Maxwell-Boltzmann

Dans un gaz parfait de particules identiques, les états sont indiscernables et le résultat est différent suivant qu'on traite un gaz de bosons ou un gaz de fermions. C'est pourquoi un gaz de photons (rayonnement du corps noir) n'obéit pas aux mêmes lois qu'un gaz d'électrons (les électrons de conduction). Par contre, nous constatons tous les jours que dans les conditions ordinaires, les lois sur les gaz moléculaires ne dépendent pas de la nature (bosons ou fermions) des particules. La raison est liée au fait que la probabilité que deux molécules occupent le même état est complètement négligeable. En d'autres termes, le principe de Pauli est *de facto* respecté fermion ou pas! On montre alors que pour calculer  $Z$  il suffit de considérer le système constitué de  $N$  particules discernables puis de diviser par les  $N!$  permutations (cf. [Chapitre B](#) pour plus de détails) :

$$Z_{\text{MB}} = \frac{z^N}{N!} \quad \heartsuit \quad (3.1)$$

Il s'agit de l'*approximation de Maxwell-Boltzmann* valable pour un gaz moléculaire (non valide pour un gaz d'électrons à température ambiante).

3.1 Gaz parfait monoatomique	25
Approx. Maxwell-Boltzmann	25
Calcul de $Z_{\text{MB}}$	26
Équation d'état	27
Énergie interne	27
Formule de Sackur-Tetrode	28
3.2 Gaz parfait polyatomique	30
Généralités	30
Les états de rotation	31
Les états de vibration	32
Les états électroniques	34
Facteur calorimétrique	35
3.3 Théorie cinétique des gaz	36
Densité d'état en énergie	36
Distribution des vitesses	38
Vitesses caractéristiques	39
Interprétation cinétique de la pression	41

## Calcul de $Z_{MB}$

La fonction de partition individuelle  $z$  est déterminée dans le cadre de la mécanique quantique. On fera le calcul en considérant une particule de masse  $m$  enfermée dans une boîte cubique d'arête  $a$  et on admettra que le résultat est valide pour un volume quelconque.

Dans un cube d'arête  $a$ , l'énergie cinétique des atomes est quantifiée et obéit à la loi

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec } (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^{*3}$$

d'où

$$z = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_0(n_x^2+n_y^2+n_z^2)} \quad \text{où } \varepsilon_0 = \frac{h^2}{8ma^2} \quad \text{et } \beta = 1/k_B T$$

La somme se ramène donc à un produit de trois termes identiques.

$$z = \left( \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_0 n^2} \right)^3$$

1 : Formule de Euler-Mac Laurin :  
 $\sum_{n=1}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx - \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f^{(3)}(0) + \dots$

La fonction à sommer varie lentement avec  $n$ . On peut l'approcher par une intégrale<sup>1</sup> :

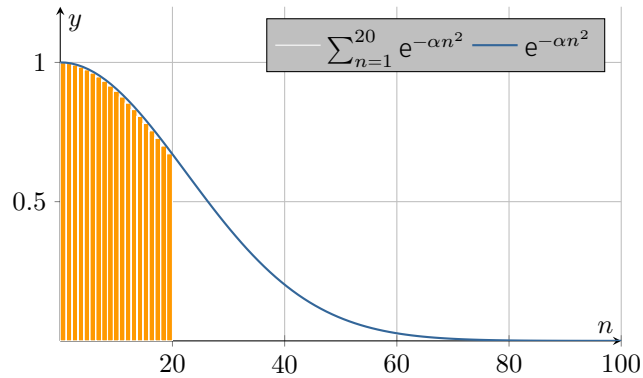


FIG. 3.1 : La somme  $\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha n^2}$  peut s'approcher par l'intégrale  $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx$  si  $\alpha \ll 1$ .

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_0 n^2} \simeq \int_0^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_0 x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta\varepsilon_0}} = \sqrt{2\pi m k_B T} \frac{a}{h}$$

Ainsi, si l'on note  $V = a^3$  le volume de la boîte, on obtient :

$$z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (3.2)$$

Finalement, la fonction de partition d'un gaz parfait monoatomique dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann s'écrit

$$Z_{MB}(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (3.3)$$

## Équation d'état

Cherchons la relation  $f(\bar{p}, V, T, N) = 0$  qui relie pression moyenne, volume, température et quantité de matière pour un gaz parfait monoatomique. La pression moyenne est obtenue par exemple grâce à l'énergie libre :

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z_{MB}(T, V, N) \quad \text{et} \quad dF = -SdT - \bar{p}dV + \mu dN$$

La pression moyenne  $\bar{p}$  s'interprète donc comme une dérivée partielle de  $F$  :

$$\bar{p} = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N,T} = k_B T \left. \frac{\partial \ln Z_{MB}}{\partial V} \right|_{N,T}$$

D'après la relation (3.3),  $\left. \frac{\partial \ln Z_{MB}}{\partial V} \right|_{N,T} = \frac{N}{V}$  de sorte que l'équation d'état du gaz parfait s'écrit

$$\boxed{\bar{p}V = Nk_B T} \quad \heartsuit \quad (3.4)$$

On notera la disparition de la constante de Planck dans l'équation d'état ce qui signifie que l'on peut retrouver ce résultat à l'aide d'un raisonnement classique.

Par définition de la température thermodynamique on a, pour un gaz réel :

$$RT = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV}{n}$$

où  $R$  est une **constante universelle** et  $n$  le nombre de mole. On voit alors que notre définition de la température coïncide avec la définition de la température thermodynamique à condition que

$$\boxed{k_B = \frac{R}{N_A}} \quad \heartsuit \quad (3.5)$$

Depuis le 20 mai 2019, le kelvin est défini en fixant la valeur de la constante de Boltzmann. On a

$$k_B = 1,380\,649 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

## Energie interne

L'énergie interne du gaz vaut

$$U = - \left. \frac{\partial \ln Z_{MB}}{\partial \beta} \right|_{N,V} = -N \left. \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right|_V = N \frac{3}{2\beta}$$

c'est-à-dire,

$$\boxed{U = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT} \quad \heartsuit \quad (3.6)$$

où  $n$  est le nombre de moles et  $R$  la constante des gaz parfaits. On trouve ici une interprétation simple de la température : si l'on calcule

l'énergie cinétique moyenne de chaque atome on trouve

$$\overline{e_c} = 3/2k_B T = \overline{1/2mv_x^2} + \overline{1/2mv_y^2} + \overline{1/2mv_z^2}$$

Comme les trois directions sont équivalentes, on a

$$\overline{1/2mv_x^2} = \frac{1}{2}k_B T \quad \heartsuit \quad (3.7)$$

La température est proportionnelle à l'énergie moyenne de translation; on parle d'énergie d'agitation thermique. De plus l'énergie se répartit en terme égal entre les trois degrés de liberté. Il s'agit d'une conséquence du théorème d'équipartition de l'énergie :

### Théorème de l'équipartition de l'énergie

Dans un système **classique**<sup>2</sup> en équilibre à la température  $T$ , chaque degré de liberté intervenant de façon quadratique dans l'énergie, contribue pour  $1/2k_B T$  à l'énergie totale.

<sup>2</sup> : Un système est dit classique quand les effets quantiques sont négligeables. Ceci est réalisé quand l'énergie thermique  $1/2k_B T$  est beaucoup plus grande que l'écart entre deux niveaux d'énergie consécutifs.

**Capacité thermique** – On en déduit la capacité calorifique à volume constant

$$C_{v,m} = \frac{1}{n} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{N,V} = \frac{3}{2}R$$

Pour l'argon ( $M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ ) par exemple, on a une capacité thermique

$$C_{v,m} = \frac{3}{2}R = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \Rightarrow \quad c_v = 0,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

quatorze fois plus faible que celle de l'eau à masse égale ( $c_v = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ).

### Formule de Sackur-Tetrode

Calculons maintenant l'entropie d'un gaz parfait monoatomique. On peut l'obtenir soit à partir de la définition de  $F$  soit à partir de l'une de ses dérivées partielles :

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N,V} \quad \text{ou} \quad S = \frac{U - F}{T}$$

L'énergie libre s'obtient à partir de  $Z_{MB}$  et de l'approximation de Stirling :

$$F = -k_B T \ln Z_{MB} = -Nk_B T \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + 1 \right]$$

Notez que l'énergie libre est une fonction d'état extensive. La présence du terme  $1/N!$  dans la fonction de partition –et donc l'indiscernabilité– est essentielle pour assurer l'extensivité de l'énergie libre et de l'entropie. On déduit l'entropie

$$S = Nk_B \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

### Paradoxe de Gibbs

Plaçons deux gaz parfaits dans une boîte séparée en deux parties par une cloison diatherme et mobile puis attendons l'équilibre thermique et mécanique. Les gaz sont alors à la même température et à la même pression. Enlevons la cloison. Deux cas de figure se présentent :

- ▶ Si les gaz sont différents, le processus est irréversible et le mélange s'accompagne d'une augmentation d'entropie (dite *entropie de mélange*), la pression et la température ne variant pas.
- ▶ Si les gaz sont identiques, l'état final et l'état initial étant rigoureusement identiques, l'entropie ne doit pas varier.

On doit donc avoir  $2S(T, N, V) = S(T, 2N, 2V)$ . Or sans l'hypothèse de l'indiscernabilité, l'entropie n'est pas extensive et cette propriété est alors violée. On arrive alors à un paradoxe puisque dans ce cas on prévoit une variation d'entropie alors que l'état initial et final sont identiques. Ce problème pointé par Willard Gibbs en 1861 porte le nom de paradoxe de Gibbs. On le résout en postulant l'indiscernabilité des molécules dans un gaz.

Lorsque l'on exprime la pression en pascal, la température en kelvin et masse molaire  $M$  en g/mol, on obtient

$$S = nR \left[ \ln \left( \frac{T^{5/2}}{\bar{p}} \right) + \frac{3}{2} \ln M - 1,1646 \right]$$

Ce résultat est connu sous le nom de relation de Sackur-Tetrode<sup>3</sup>.

La [TAB. 3.1](#) compare les valeurs théoriques (relation de Sackur-Tetrode) avec les valeurs expérimentales déduites des coefficients calorimétriques par la relation

$$S = \int_0^T \frac{nC_{p,m}(T)}{T} dT + \sum \frac{nL_i}{T_i}$$

où le dernier terme représente la variation d'entropie lors des changements d'état. On voit que l'accord est excellent compte tenu des incertitudes expérimentales.

Element	Entropie semi-empirique J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	Entropie statistique J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
Ne	146,5 ± 0,5	146,2
Ar	154,6 ± 0,5	154,8
Kr	163,9 ± 0,5	164
Xe	170 ± 1	169,6

On notera la présence dans l'entropie statistique d'une constante issue de la mécanique quantique : la constante de Planck. Ainsi il est possible de mesurer la constante de Planck à partir de mesures thermodynamiques. Cependant la précision limitée des données thermodynamiques est très loin de surpasser celle de la physique atomique. Par ailleurs, le modèle que nous venons de voir s'applique bien au cas des gaz rares mais est incomplet dans les autres cas (*cf.* section suivante).

3 : Dès 1911, la prestigieuse revue allemande *Annalen der Physics* publie deux résultats indépendants issus des travaux de deux physiciens allemands : Otto Sackur (1880-1914) de l'université de Breslau et Hugo Tetrode (1895-1931) génie précoce fils du président de la *Dutch National Bank*. Pour la *petite histoire*, Sackur mourut d'une explosion chimique dans le laboratoire de F. Haber, alors qu'il faisait des recherches sur les gaz de combat en pleine guerre mondiale. Sackur était un ami proche de la femme de Haber qui inconsolable après la mort de Sackur, finit par se suicider avec l'arme de service de son mari.

**TAB. 3.1** : Entropies molaires des gaz rares à  $T = 298$  K et  $p = 1$  atm.

## 3.2 Gaz parfait de particules composites

### Généralités

En réalité, l'atome ou la molécule sont des structures composites. On ne peut pas les réduire à des points matériels à trois degrés de liberté. Par contre on montre que l'on peut découpler deux mouvements :

1. Le mouvement du centre d'inertie G auquel on associe les trois degrés de translation.
2. Le mouvement interne auquel on associe les degrés de liberté internes.

L'énergie d'une molécule s'écrit alors

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z, \lambda} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) + \epsilon_\lambda$$

où  $\epsilon_\lambda$  désigne l'énergie associée aux degrés de liberté internes ( $\lambda$  désigne l'ensemble des nombres quantiques associés à ces états internes). On admet que **les degrés de liberté internes sont indépendants des degrés de liberté de translation** de sorte que l'on peut écrire

$$z = z_{\text{tr}} \times z_{\text{int}}$$

où  $z_{\text{tr}}$  et  $z_{\text{int}}$  désignent respectivement la fonction de partition individuelle associée aux états de translation du centre d'inertie et aux états internes à l'atome ou la molécule.

Dans un premier temps, on peut considérer qu'une molécule est un système constitué de  $p$  atomes ponctuels et donc sans structure interne. Dans ce cas, la molécule présente  $3p$  degrés de liberté qui se répartissent en :

- ▶ 3 degrés de liberté associé aux états de translation du centre de gravité de la molécule ;
- ▶ 3 degrés de liberté de rotation si la molécule n'est pas linéaire et 2 degrés de rotation sinon (il suffit de deux angles pour orienter une molécule AB) ;
- ▶  $3p - 6$  (resp.  $3p - 5$ ) degrés de vibrations pour une molécule non linéaire (resp. linéaire).

4 : En toute rigueur il faut aussi tenir compte des états nucléaires. Cependant, les énergies mises en jeu pour atteindre les états excités sont de l'ordre du MeV alors que  $k_B T \approx 25$  meV à température ambiante de sorte que l'on peut considérer les états nucléaires gelés.

En réalité il faut aussi tenir compte des différents états électroniques du cortège électronique de la molécule<sup>4</sup>. Si l'on admet que tous les degrés de liberté sont indépendants, on peut écrire

$$z = z_{\text{tr}} \times z_{\text{el}} \times z_{\text{rot}} \times z_{\text{vib}} \quad \text{et} \quad Z_{\text{MB}} = \frac{1}{N!} (z)^N \quad \heartsuit \quad (3.8)$$

Notons tout de suite que la fonction de partition  $z_{\text{int}}$  est indépendante du volume  $V$  de l'enceinte, de sorte que la pression  $\bar{p} = k_B T \left. \frac{\partial \ln Z_{\text{MB}}}{\partial V} \right|_{N, T}$  prend la même valeur que dans le cas du gaz parfait monoatomique. Ainsi,

### Loi des gaz parfaits II

Tout gaz parfait, quelle que soit son atomicité, vérifie l'équation d'état  $\bar{p}V = nRT$ .

## Les états de rotation

On se limite aux molécules linéaires (ex :  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , etc.) et l'on se place dans l'approximation du *rotateur rigide*, c'est-à-dire que la distance inter-atomique est supposée fixée à sa valeur d'équilibre. Dans ce cas, il n'y a que deux degrés de liberté interne qui correspondent aux deux angles de rotation autour des deux axes perpendiculaires à l'axe internucléaire. Une molécule linéaire rigide de moment d'inertie  $I_G$  par rapport à son centre d'inertie et en rotation à la vitesse angulaire  $\omega$  autour de G possède une énergie cinétique barycentrique :

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_G \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I_G}$$

où  $L$  représente le moment cinétique barycentrique de la molécule. Or, la mécanique quantique stipule que le moment cinétique est quantifié :

$$\begin{cases} L^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2 \\ L_z = m\hbar \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \ell = 0, 1, \dots \\ m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell \end{cases}$$

Ainsi, les niveaux de rotation s'écrivent

$$\epsilon_\ell = \ell(\ell+1)\epsilon \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{\hbar^2}{2I_G}$$

chaque niveau  $\epsilon_\ell$  étant dégénéré d'ordre  $g = 2\ell + 1$ .

En thermodynamique statistique, on exprime souvent l'énergie en terme de température, c'est pourquoi on définit la température caractéristique  $\Theta_{\text{rot}}$  telle que

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\epsilon}{k_B} \quad \heartsuit \quad (3.9)$$

Calculons la fonction de partition associée aux états de rotation

$$z_{\text{rot}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{\ell(\ell+1)\Theta_{\text{rot}}}{T}}$$

Trois cas de figure se présentent :

- $\Theta_{\text{rot}} \ll T$  : c'est le cas le plus courant puisque, sauf pour le dihydrogène,  $\Theta_{\text{rot}}$  est de l'ordre du kelvin (cf. TAB. 3.2). De nombreux niveaux sont alors peuplés et le calcul de  $z_{\text{rot}}$  peut s'approcher par une intégrale (limite classique).

$$z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} (2\ell+1) e^{-\frac{\ell(\ell+1)\Theta_{\text{rot}}}{T}} d\ell = \int_0^{\infty} e^{-\frac{x\Theta_{\text{rot}}}{T}} dx$$

Molécule	$\Theta_{\text{rot}}(K)$	Molécule	$\Theta_{\text{rot}}(K)$
$H_2$	88,6	$N_2$	2,9
HD	66,5	$F_2$	1,27
$D_2$	44,3	$Cl_2$	0,17
HCl	15,3	$Br_2$	0,06
HBr	12,3	$I_2$	0,027
HI	9,5	CO	2,8
$O_2$	2,1	$CO_2$	0,57

TAB. 3.2 : Températures caractéristiques  $\Theta_{\text{rot}}$ .

Ainsi, dans l'approximation classique :

$$z_{\text{rot}} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \quad \text{si } T \gg \Theta_{\text{rot}} \quad (3.10)$$

- ▶  $T \ll \Theta_{\text{rot}}$  : on peut considérer que seul le premier niveau  $\ell = 0$  est peuplé. On dit alors que les états de rotation sont *gelés* et l'on a  $z_{\text{rot}} = 1$ .
- ▶  $\Theta_{\text{rot}} \sim T$  : Dans ce cas, il faut calculer directement  $z_{\text{rot}}$  en prenant les termes prépondérants<sup>\*-1</sup>.

\*-1 : Le développement de Euler-Mac Laurin donne  $z_{\text{rot}} \approx \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} + \frac{1}{3} + \frac{\Theta_{\text{rot}}}{15T} + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 \dots$

**Capacité thermique** – L'énergie interne de rotation qu'il faut ajouter à l'énergie de translation pour tenir compte des deux degrés de rotation, vaut

$$U_{\text{rot}} = -N \frac{\partial \ln z_{\text{rot}}}{\partial \beta} = N k_B T = nRT \quad \Rightarrow \quad \overline{\epsilon_{\text{rot}}} = k_B T$$

On retrouve les conclusions du théorème de l'équipartition : Chaque degré de rotation contribue, dans l'approximation classique, pour  $1/2 k_B T$  dans l'énergie interne. Ainsi l'énergie d'un gaz parfait diatomique de température  $T \gg \Theta_{\text{rot}}$  vaut

$$U = U_{\text{tr}} + U_{\text{rot}} = \frac{5}{2} nRT \quad \Rightarrow \quad C_{v,m} = \frac{5}{2} R$$

A basse température c'est-à-dire si  $T \ll \Theta_{\text{rot}}$ , les états de rotations sont gelés et  $z_{\text{rot}} \simeq 1$ . Ainsi  $U_{\text{rot}} = 0$  et  $C_{v,m} = 3/2R$ . La figure ci-contre illustre l'évolution de  $C_{v,m}$  en fonction de la température adimensionnée  $T/\Theta_{\text{rot}}$ . On remarque notamment que le domaine classique est atteint dès que  $T > 2\Theta_{\text{rot}}$ .

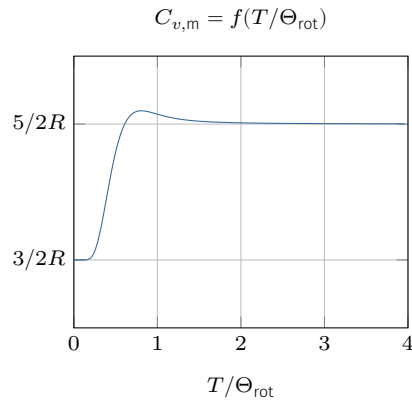


FIG. 3.2 : Évolution de  $C_{v,m}$  en fonction de la température lorsque l'on tient compte des niveaux de rotation.

Pour les molécules linéaires centro-symétriques (A-A), le calcul précédent comptabilise deux fois trop d'état. Dans l'approximation classique on a

$$z_{\text{rot}} = \frac{T}{2\Theta_{\text{rot}}}$$

### Les états de vibration

En réalité les molécules ne sont pas rigides et la liaison moléculaire présente une certaine élasticité que l'on modélise, en première approximation, à l'aide du modèle de l'oscillateur harmonique. Là encore nous restreignons l'étude au cas des molécules diatomiques.

Une molécule A-B dont la cohésion est assurée par une liaison chimique peut être décrite dans le référentiel barycentrique par un oscillateur de raideur  $k$ , de masse  $\mu$  (masse réduite) et de fréquence propre  $\nu_0$  telles que

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

La mécanique quantique montre alors que les états sont quantifiés et décrit à l'aide d'un nombre quantique  $n$  associé à l'énergie. En



prenant l'origine des énergies au niveau fondamental  $n = 0$  on a

$$\varepsilon_n = nh\nu_0 \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}$$

Là encore, on peut définir une température caractéristique  $\Theta_{\text{vib}}$

$$\Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu_0}{k_B} \quad \heartsuit \quad (3.11)$$

Dont quelques valeurs sont données dans la TAB. 3.3. On remarque que  $\Theta_{\text{vib}}$  est, à quelques exceptions près, supérieur à 1000 K, ce qui signifie qu'à la température ambiante, les niveaux de vibrations ne sont que partiellement peuplés (on est loin de l'approximation classique); les états de vibration sont "quasiment gelés". La fonction de

Molécule	$\Theta_{\text{vib}}(K)$	Molécule	$\Theta_{\text{vib}}(K)$
H <sub>2</sub>	6210	N <sub>2</sub>	3340
HD	5380	F <sub>2</sub>	1284
D <sub>2</sub>	4390	Cl <sub>2</sub>	810
HCl	4140	Br <sub>2</sub>	470
HBr	3700	I <sub>2</sub>	310
HI	3200	CO	3070
O <sub>2</sub>	2230	CO <sub>2</sub>	960,960,1850,3380
H <sub>2</sub> O	2290,5250,5400		

TAB. 3.3 : Températures caractéristiques  $\Theta_{\text{vib}}$ .

partition associée aux états de vibration se calcule aisément à l'aide de l'identité  $\sum_{n=0}^{\infty} a^n = 1/(1-a)$  (si  $|a| < 1$ ):

$$z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{-\frac{h\nu_0}{k_B T}} \right)^n = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}}$$

On en déduit l'énergie de vibration

$$U_{\text{vib}} = -N \frac{\partial \ln z_{\text{vib}}}{\partial \beta} = N k_B T^2 \frac{\partial \ln z_{\text{vib}}}{\partial T} = nRT \left[ \frac{x}{\exp x - 1} \right] \quad \text{avec } x = \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}$$

Le calcul de la capacité thermique associée aux degrés de vibration ne pose pas de problème :

$$C_{v,m}^{\text{vib}} = \left. \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right|_{V,n=1} = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (3.12)$$

On voit que dans l'approximation classique, c'est-à-dire lorsque  $T \gg \Theta_{\text{vib}}$ , on obtient  $U_{\text{vib}} = nRT$  ce qui est bien compatible avec le théorème de l'équipartition de l'énergie. En effet, l'énergie vibrationnelle est de nature cinétique et élastique :  $\epsilon = 1/2 k x^2 + 1/2 \mu \dot{x}^2$ . Chacun des termes contribuera pour  $1/2 k_B T$  à l'énergie moyenne ce qui donne bien  $nRT$  pour  $n$  moles.

Il faut alors ajouter une contribution vibrationnelle à la capacité thermique

$$C_{v,m} = \frac{5}{2} R + C_{v,m}^{\text{vib}} \quad \heartsuit \quad (3.13)$$

On notera également qu'à suffisamment basse température, les états de vibration sont gelés et  $U_{\text{vib}} \rightarrow 0$ . Pour résumer, la capacité thermique molaire d'un gaz parfait diatomique passe de la valeur  $3/2R$  à basse température à la valeur  $7/2R$  à haute température lorsque

degrés de rotation et vibrations sont «dégelés». La FIG. 3.3 illustre cette évolution sur l'exemple du di-hydrogène deutéré.

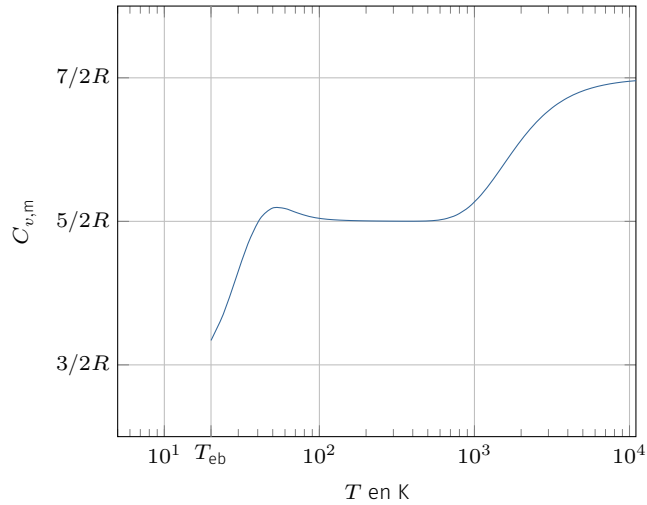


FIG. 3.3 : Évolution de la capacité thermique du di-hydrogène deutéré ( $\text{HD}_{\text{gaz}}$ ).

## Les états électroniques

Notons  $\varepsilon_n$  et  $g_n$ , les niveaux d'énergie électroniques et leur dégénérescence associée. On fixe l'origine des énergies au niveau fondamental. La fonction de partition associée aux états électroniques s'écrit

$$z_{\text{el}} = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

Pour les atomes de gaz rare et les molécules à couches complètes, le niveau fondamental est non dégénéré ( $g_0 = 1$ ) et le premier niveau excité est, à température modérée, inaccessible si bien que  $z_{\text{el}} \approx 1$  et la loi du gaz parfait ainsi que la formule de Sackur-Tetrode décrit correctement le gaz.

En revanche, pour les molécules à couches incomplètes (comme  $\text{O}_2$ , les radicaux libres), le niveau fondamental est souvent dégénéré. Dans ce cas il faut ajouter à la formule de Sackur-Tetrode le terme  $nR \ln g_0$ .

Il arrive parfois que les premiers niveaux excités soient proches à cause du couplage spin-orbite (c'est en fait le couplage spin-orbite qui lève la dégénérescence du premier niveau excité). Dans la littérature, on donne souvent la température caractéristique des différents niveaux excités au lieu de donner les énergies. Le lien entre énergie et température est

$$\theta_n = \frac{\varepsilon_n}{k_B}$$

Dans ce cas on approche  $z_{\text{el}}$  par

$$z_{\text{el}} \simeq g_0 + g_1 e^{-\theta_1/T}$$

si le premier niveau excité est partiellement peuplé (facteur de Boltzmann non négligeable).

**Exemple**

Le terme spectroscopique fondamental du monoxyde d'azote NO est  ${}^2\Pi$  ( $S = 1/2$  et  $L = 1$ ). Par couplage spin orbite ce niveau se dédouble en deux sous niveaux : le niveau fondamental  ${}^2\Pi_{1/2}$  dégénéré 2 fois et le premier niveau excité  ${}^2\Pi_{3/2}$  dégénéré 4 fois dont la température caractéristique vaut  $\theta_1 = 172$  K. Ainsi, la fonction de partition électronique de la molécule vaut, à température modérée

$$z_{\text{el}} = 2 + 4e^{-172/T}$$

**Évolution du facteur calorimétrique  $\gamma$** 

Par définition le facteur  $\gamma$  est le rapport des capacités thermiques isobare et isochore :

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p}{C_v} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \\ C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \end{cases} \quad \heartsuit \quad (3.14)$$

Rappelons que pour une transformation isochore on a

$$\delta Q_v = dU \quad \Rightarrow \quad C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, N, x}$$

et pour une transformation isobare

$$\delta Q_p = dH \quad \Rightarrow \quad C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{\bar{p}, N, x}$$

où  $H = U + \bar{p}V$  désigne l'enthalpie.

Pour un gaz parfait, on a les propriétés suivantes.

1. On a la relation évidente  $H = U + nRT$  de sorte que les capacités thermiques molaires sont reliés simplement par la formule de Mayer :

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad \heartsuit \quad (3.15)$$

2. L'énergie interne molaire ne dépend que de la température. C'est donc aussi le cas de l'enthalpie molaire. Par conséquent le facteur  $\gamma$  ne dépend que de la température et de la nature du gaz.

**Cas des gaz monoatomiques** – Pour des températures inférieures à 10000 K, les états électroniques sont gelés et l'on a  $U = U_{\text{tr}} = \frac{3}{2}nRT$  ce qui donne

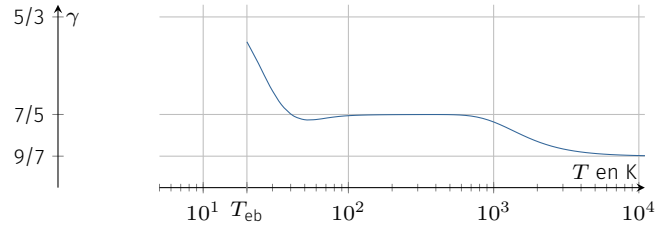
$$C_{v,m} = \frac{3}{2}R \quad \Rightarrow \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R \quad \Rightarrow \quad \gamma = \frac{5}{3} \quad \heartsuit \quad (3.16)$$

**Cas des gaz diatomiques** – Contrairement au cas du gaz monoatomique,  $\gamma$  varie au cours de la température car les états de rotations se "dégèlent" lorsque  $T > 2\Theta_{\text{rot}}$  ainsi que les états de vibration lorsque  $T > \Theta_{\text{vib}}$ . La figure 3.4 illustre cette évolution dans le cas du di-hydrogène deutéré.

Gaz	Température	$\gamma$
Argon	15 °C	1,65
Hélium	18 °C	1,66

**TAB. 3.4 :** Quelques valeurs expérimentales pour deux gaz rares.

FIG. 3.4 : Évolution du coefficient  $\gamma$  du di-hydrogène deutéré ( $\text{HD}_{\text{gaz}}$ ) avec la température.



On distingue trois domaines :

Gaz	Température (°C)	$\gamma$
Diazote	0-200	1,41
Dihydrogène	16	1,41
Dioxygène	13-207	1,40
Air	0-100	1,40

TAB. 3.5 : Valeurs expérimentales pour quelques gaz diatomiques.

$$\begin{cases} C_{v,m} = \frac{3}{2}R & \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3} & \text{si } T \ll \Theta_{\text{rot}} \\ C_{v,m} = \frac{5}{2}R & \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} & \text{si } \Theta_{\text{rot}} \ll T \ll \Theta_{\text{vib}} \\ C_{v,m} = \frac{7}{2}R & \Rightarrow \gamma = \frac{9}{7} & \text{si } \Theta_{\text{vib}} \ll T \ll 10000 \text{ K} \end{cases}$$

On retiendra qu'en général à température ambiante,  $\gamma = \frac{7}{5}$  pour un gaz diatomique comme le confirme la TAB. 3.5.

**Cas des molécules complexes** – Dans le cas des molécules formées de  $n$  atomes, les  $3n$  degrés de liberté se distribuent ainsi :

- ▶ Trois degrés de liberté de translation associés au mouvement du centre d'inertie de la molécule.
- ▶ Trois degrés de rotation si la molécule est non linéaire, deux si elle est linéaire.
- ▶  $3n-6$  degrés de vibrations si la molécule est linéaire et  $3n-5$  degrés de vibrations si la molécule n'est pas linéaire.

La plupart du temps les degrés de vibration sont gelés à température ambiante de sorte que l'on a

Gaz	température	$\gamma$
$\text{CO}_2$	20°C	1,29
$\text{H}_2\text{O}$	100°C	1,33

TAB. 3.6 : Valeurs expérimentales pour quelques gaz triatomiques.

$$\begin{cases} C_{v,m} = \frac{5}{2}R & \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} & \text{si la molécule est linéaire} \\ C_{v,m} = 3R & \Rightarrow \gamma = \frac{4}{3} & \text{sinon.} \end{cases}$$

C'est le cas de l'eau à température ambiante comme le montre la TAB. 3.6. Par contre, pour le dioxyde de carbone, il y a deux modes de vibrations qui sont partiellement excités à température ambiante ( $\theta_{\text{vib}} = 960 \text{ K}$ ) ce qui explique que  $\frac{11}{9} < \gamma_{\text{CO}_2} < \frac{7}{5}$

### 3.3 Théorie cinétique des gaz (1859)

Il s'agit ici de déterminer la distribution des vitesses des molécules d'un gaz parfait thermalisé à la température  $T$ . Nous ferons le calcul pour un gaz parfait constitué d'atomes sans degrés de liberté interne. Cependant le résultat sera général puisque les degrés de liberté internes sont indépendants de la vitesse des molécules (degrés de translation).

#### Densité d'état en énergie

Considérons un atome libre de se mouvoir dans une boîte cubique d'arête  $a$  et cherchons à calculer le nombre de micro-états acces-

sibles lorsque l'énergie de la particule est comprise entre  $E$  et  $E+dE$ . Ici, il est judicieux de calculer le nombre  $\Phi(E, N, V)$  de micro-états tel que  $E_\ell < E$ .

On sait que l'énergie d'un atome dans une boîte cubique d'arête  $a$  fait intervenir trois nombres quantiques :

$$E_\ell = \epsilon_0(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{avec} \quad \epsilon_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

Le nombre  $\Phi$  de micro-états pour lesquels l'énergie  $E_\ell < E$  correspond donc au nombre de triplets  $(n_x, n_y, n_z)$  tel que

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \leq E/\epsilon_0$$

Si l'on raisonne dans l'espace des états (cf. figure 3.5),  $\Phi$  s'interprète comme le nombre de nœuds d'un réseau cubique d'arête  $a_0 = 1$  compris dans  $\frac{1}{8}$ ème de sphère de rayon  $R = \sqrt{E/\epsilon_0}$ . Puisque  $R \gg 1$ , on peut approcher  $\Phi$  en divisant le volume de la portion de sphère par le volume d'une maille du réseau (cube d'arête 1) :

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{8} \frac{4/3\pi R^3}{a_0^3} \\ &= \frac{1}{6} \pi \left( \frac{E}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \\ \Phi &= \frac{4}{3} \pi \frac{V(2mE)^{3/2}}{h^3} \end{aligned}$$

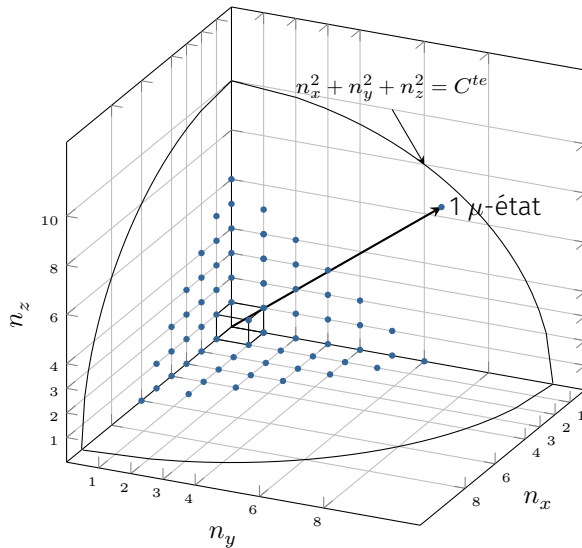


FIG. 3.5 : Espace des états : chaque état atomique est représenté par un nœud du réseau.

Le nombre de micro-états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+dE$  est donné par

$$\Omega = \Phi(E+dE, N, V) - \Phi(E, N, V) \simeq \frac{\partial \Phi}{\partial E} dE \quad (3.17)$$

Par définition, la *densité d'état en énergie*  $\rho_e$  est le nombre de micro-

états par unité d'énergie et vaut

$$\rho_e \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \Phi}{\partial E} \Rightarrow \Omega = \rho_e dE \quad \heartsuit \quad (3.18)$$

À partir de  $\Phi = 4\pi V (2mE)^{3/2} / (3h^3)$ , on obtient

$$\Omega(E, V) = \frac{V}{h^3} 4\pi m \sqrt{2mE} dE \quad (3.19)$$

**Exercice** – Calculer l'ordre de grandeur de  $\Omega$  en prenant  $V \sim 1 \text{ m}^3$ ,  $m \sim 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $E \sim 1 \text{ J}$ ,  $h \sim 10^{-33} \text{ J.s}$  et  $dE \sim 10^{-10} \text{ J}$ .

Rép. – La formule (3.19) donne

$$\Omega = \frac{1}{(10^{-33})^3} 4\pi \times 10^{-27} \sqrt{2 \times 10^{-27} \times 1} \times 10^{-10} \sim 10^{50}$$

### Distribution des vitesses

5 : On notera là une contradiction avec l'hypothèse même du gaz parfait puisqu'elle suppose l'absence d'interaction intermoléculaire alors que le processus de thermalisation l'impose. En réalité, de part le volume fini  $v_0$  des atomes, ceux-là sont soumis à un nombre important de collisions sans que cela remette en cause le modèle du gaz parfait à condition toutefois que  $Nv_0 \ll V$ .

Dans un gaz parfait, on peut considérer que chaque atome est thermalisé avec le reste du gaz<sup>5</sup>. D'après la loi de Boltzmann, la probabilité  $dP(\epsilon)$  de trouver l'atome avec une énergie  $\epsilon$  à  $d\epsilon > 0$  près s'écrit

$$dP(\epsilon) = \frac{e^{-\epsilon/k_B T}}{z} \rho_e d\epsilon \quad \text{avec} \quad z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

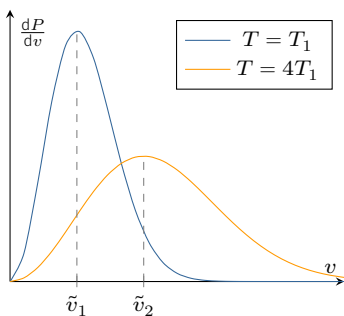
où  $z$  est la fonction de partition individuelle que nous avons déjà calculée. Par ailleurs, l'énergie des atomes étant uniquement cinétique, on a

$$\epsilon = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow d\epsilon = m v dv$$

Ainsi, la probabilité de trouver une molécule avec une vitesse  $v$  à  $dv$  près s'écrit

$$dP(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} 4\pi v^2 dv \quad (3.20)$$

Il s'agit de la *loi de Maxwell-Boltzmann* concernant la répartition des vitesses (1859).



**Fig. 3.6 :** Distribution des vitesses dans un gaz. Lorsque la température est multipliée par quatre, la vitesse la plus probable est multipliée par deux.

Cherchons maintenant la probabilité  $dP(\vec{v})$  qu'une molécule ait une vitesse  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$  à  $d\vec{v} = (dv_x, dv_y, dv_z)$  près. Dans l'espace des vitesses  $(O, v_x, v_y, v_z)$ ,  $dP(v)$  représente la probabilité que le vecteur vitesse  $\vec{v}$  ait son extrémité dans une coquille sphérique de rayon  $v$ , d'épaisseur  $dv$  et donc de « volume »  $d\tau = 4\pi v^2 dv$ . Quant à la probabilité  $dP(\vec{v})$ , il s'agit de la probabilité que le vecteur vitesse pointe dans un petit « volume »  $d^3\tau = dv_x dv_y dv_z$ . Par isotropie, tous les points de la sphère de rayon  $v$  sont visités avec la même probabilité de telle sorte que le rapport  $dP(\vec{v})/dP(v)$  représente le rapport des volumes  $d^3\tau/d\tau$  :

$$\frac{dP(\vec{v})}{dP(v)} = \frac{d^3\tau}{d\tau} \Rightarrow dP(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z$$

On retiendra que la probabilité qu'un atome se déplace avec une vitesse  $\vec{v}$  à  $d\vec{v}$  près, se met sous la forme

$$dP(\vec{v}) = A e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \quad \heartsuit \quad (3.21)$$

## Vitesses caractéristiques

On peut définir trois vitesses caractéristiques du chaos moléculaire qui règne dans un gaz thermalisé : la vitesse moyenne, la vitesse la plus probable ainsi que la vitesse quadratique.

### Quelques formules utiles

$$\left\{ \begin{array}{l} I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx \\ I_{n+2} = -\frac{\partial I_n}{\partial a} \end{array} \right. \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ I_1 = \frac{1}{2a} \end{array} \right.$$

**Vitesse la plus probable** – Toutes les vitesses n'ont pas la même chance d'être observées. Il existe en effet une vitesse  $\tilde{v}$  qui rend maximum la densité de probabilité  $dP/dv$  et qui ne dépend que de la température et de la nature du gaz. La densité de probabilité passe par un maximum lorsque

$$\frac{d}{dv} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = \left( 2v - \frac{mv^3}{k_B T} \right) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

**Vitesse moyenne** – La vitesse moyenne  $\bar{v}$  est la *moyenne de la norme* de  $\vec{v}$ , c'est-à-dire

$$\bar{v} = \int v dP(v) = \int_0^\infty \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-av^2} 4\pi v^3 dv \quad \text{avec} \quad a = \frac{m}{2k_B T}$$

Comme  $I_3 = -\partial I_1 / \partial a = 1/(2a^2)$  on obtient

$$\bar{v} = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \frac{(2k_B T)^2}{2m^2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Cette vitesse est légèrement supérieure à la vitesse  $\tilde{v}$ .

**Vitesse quadratique** – La vitesse quadratique  $v_q$  est l'écart-type du vecteur vitesse, c'est-à-dire la racine de la moyenne du carré<sup>6</sup>.

$$v_q^2 = \overline{v^2} = \int v^2 dP(v) = \int_0^\infty \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-av^2} 4\pi v^4 dv$$

expression qui fait intervenir l'intégrale  $I_4 = \partial^2 I_0 / \partial a^2 = 3\sqrt{\pi}/(8a^{5/2})$

$$v_q^2 = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{-\frac{5}{2}} = \frac{3k_B T}{m}$$

<sup>6</sup> :  $\sigma_{\vec{v}} = \sqrt{\overline{v^2} - \bar{v}^2} = \sqrt{v_q^2}$ . Cette vitesse est souvent notée dans la littérature anglo-saxonne  $v_{\text{rms}}$ , rms signifiant *root mean square*.

d'où

$$v_q = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \heartsuit \quad (3.22)$$

On notera que  $v_q \neq \bar{v}$ .

La vitesse quadratique est liée à l'énergie interne du gaz puisque

$$U_{tr} = \sum \frac{1}{2} m v_i^2 = N \frac{1}{2} m v_q^2$$

La vitesse quadratique est donc la vitesse qui, dans l'hypothèse où toutes les molécules se déplaçaient à la même vitesse, donnerait un gaz de même énergie interne.

Ces trois vitesses ne dépendent que de la température et de la masse des molécules. Elles varient toutes comme  $\sqrt{T/m}$  : elles augmentent avec la température et sont d'autant plus importante que la molécule est légère. La hiérarchie des vitesses se présente ainsi

$$\tilde{v} \leq \bar{v} \leq v_q$$

**TAB. 3.7 :** Vitesses moléculaires caractéristiques à 25 °C pour différents gaz.

Gaz	He	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar
Vitesse $\tilde{v}$ (m.s <sup>-1</sup> )	1113	393	421	352
Vitesse $\bar{v}$ (m.s <sup>-1</sup> )	1256	444	475	397
Vitesse quadratique $v_q$ (m.s <sup>-1</sup> )	1363	482	515	431

La relation entre ces vitesses et la température permet de donner une interprétation cinétique de la température. On peut dire que dans un gaz la température est la mesure de l'agitation moléculaire. Cependant il ne faudrait pas croire que la température est une mesure de l'agitation en général. Insistons sur le fait que la température est une mesure inverse de la capacité à stocker de l'entropie lorsque le système reçoit de l'énergie ( $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ )

### Échappement de Jeans

Ce phénomène est à l'origine de l'évaporation thermique des atmosphères planétaires. En effet, dans une atmosphère à la température  $T$ , les particules ont une vitesse typique de l'ordre de

$$v_q = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Cette vitesse est en général inférieure à la vitesse de libération  $v_{lib}$  de la planète. Cependant, la probabilité de trouver une molécule ayant une vitesse  $v > v_{lib}$  augmente avec la température. Ces molécules rapides sont donc susceptibles de quitter l'atmosphère à condition de ne pas rencontrer d'obstacle sur leur chemin qui risquerait de les ramener vers la planète. C'est précisément ce qui se produit en haute atmosphère (exosphère) où la température est élevée et les collisions rares. Ainsi les molécules les plus légères ( $v_q \propto 1/\sqrt{M}$ ) quittent l'atmosphère ceci à un rythme d'autant plus important que la gravité est faible et que la température est forte.



Ce phénomène est par exemple la cause de la pauvreté en hydrogène des planètes telluriques (Mars, Terre, Vénus). Le composé le plus abondant de l'univers,  $H_2$ , bien que produit continuellement par le volcanisme, n'est qu'un composé mineur de ces planètes. Il est aussi à l'origine de la disparition complète de l'atmosphère sur Mercure et sur la Lune.

## Interprétation cinétique de la pression

La pression exercée par un gaz se mesure par la force qu'exerce ce gaz sur les parois par unité de surface. Pour un gaz parfait, ce sont les chocs incessants des molécules sur la paroi qui provoquent l'apparition d'une force de pression dirigée vers l'extérieur. On comprend dès lors que la pression moyenne est liée à l'agitation moléculaire.

Cherchons à exprimer la quantité de mouvement transférée à la paroi en moyenne et par unité de surface et de temps. Notons  $dN$  le nombre de molécules frappant l'aire infinitésimale  $dS$  pendant  $dt$  et ayant la vitesse  $\vec{v}$  à  $d\vec{v}$  près. Ces molécules se trouvent dans l'espace représenté ci-contre dont le volume mesure  $v_x dt \times dS$ . Dans ce volume, la concentration de molécules ayant effectivement une vitesse comprise entre  $\vec{v}$  et  $\vec{v} + d\vec{v}$  vaut  $\frac{N}{V} dP(\vec{v})$  de sorte que  $dN$  s'écrit

$$dN = v_x dt dS \frac{N}{V} dP(\vec{v})$$

Ces molécules sont adsorbées à la surface puis désorbées. Pendant ce processus, la paroi reçoit une quantité de mouvement de la part de chaque molécule égal à  $2m v_x$ . En vertu du principe fondamental de la dynamique, la paroi ressent donc une force

$$df_x = \frac{2m v_x \times dN}{dt} = \frac{2mN}{V} dS v_x^2 dP(\vec{v})$$

Ainsi, en sommant sur toutes les vitesses (à condition que  $v_x > 0$ ), on obtient la force moyenne

$$\overline{f_x} = \frac{2mN}{V} dS \int_{v_x > 0} \int_{v_y} \int_{v_z} v_x^2 dP(\vec{v}) = \frac{mN}{V} dS \overline{v_x^2}$$

Or, l'isotropie du gaz implique

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad \Rightarrow \quad \overline{f_x} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} dS \overline{\frac{1}{2} m v^2}$$

On constate que cette force est proportionnelle à l'aire de la portion de surface et qu'elle est dirigée perpendiculairement à celle-ci. Par définition, la pression cinétique  $p_c$ , es la force par unité de surface résultante des collisions moléculaire sur la paroi. On a

$$p_c = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{\frac{1}{2} m v^2} \quad \text{ou encore} \quad p_c V = \frac{2}{3} U$$

La pression cinétique est donc proportionnelle à la densité volumique d'énergie liée à l'agitation thermique. Si on se rappelle que  $\frac{1}{2} m \overline{v^2} =$

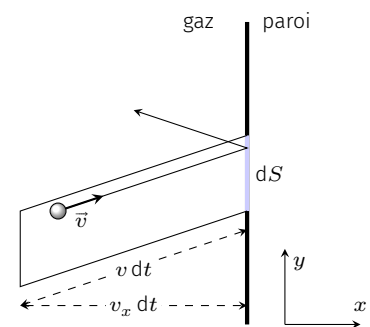


FIG. 3.7 : Molécule entrant en collision sur la paroi.

$3/2k_{\text{B}}T$ , alors on obtient

$$p_{\text{c}}V = Nk_{\text{B}}T$$

Autrement dit, la pression d'un gaz parfait s'identifie à la pression cinétique.

Dans un liquide, la pression  $p$  est le résultat des collisions **et** des interactions moléculaires de sorte que l'on peut écrire

$$p = p_{\text{c}} + p_{\text{m}}$$

où  $p_{\text{m}}$  désigne la *pression moléculaire*. Dans les conditions normales, cette pression moléculaire est négative et dépend de la densité et de la température.

L'équilibre thermodynamique d'un système isolé suppose l'uniformité de tous ses paramètres intensifs dans l'espace et le temps. Quand les paramètres intensifs varient dans le milieu d'un point à un autre et/ou au cours du temps, le système est hors équilibre thermodynamique. Il apparaît alors des phénomènes de transport, qui tendent à rétablir l'équilibre. La diffusion de particules que nous étudions ici est un exemple de ces phénomènes de transport.

### Version en ligne

[femto-physique.fr/physique\\_statistique/diffusion-moleculaire.php](http://femto-physique.fr/physique_statistique/diffusion-moleculaire.php)

4.1 Approche macroscopique	43
Courant de particules . . .	43
Équation de conservation	44
Loi de Fick . . . . .	44
Équation de diffusion . . .	45
4.2 Approche statistique . . .	47
Libre parcours moyen . . .	47
Modèle de marche aléatoire . . . . .	48
Diffusion à partir d'un centre . . . . .	51
La formule d'Einstein . . .	53

## 4.1 Approche macroscopique

Historiquement, le phénomène de diffusion fut abordé de façon phénoménologique par une description macroscopique. C'est cette approche que nous suivons ici.

### Courant de particules

Pour quantifier un transport de particules, on définit une quantité appelée *densité de courant de particules*  $j_n$ . Par définition,  $j_n$  désigne le nombre de particules traversant une surface  $dS$  par unité de temps et par unité de surface.  $j_n$  s'exprime donc en  $m^{-2}s^{-1}$ . Le vecteur densité de courant de particules  $\vec{j}_n$ , est orienté dans le sens du courant de particules.

Le flux de particules  $\phi$  représente le débit particulaire, c'est-à-dire le nombre de particules traversant une surface par unité de temps ( $s^{-1}$ ). De façon formelle,  $\phi$  est le flux du vecteur  $\vec{j}_n$  à travers la surface :

$$d\phi = \vec{j}_n \cdot d\vec{S}$$

où  $d\vec{S}$  est le vecteur surface perpendiculaire à l'élément de surface.

On peut relier le vecteur densité de courant de particules  $\vec{j}_n$  au mouvement d'ensemble de ces particules. Si l'on note  $\vec{v}$  la *vitesse mésoscopique*<sup>1</sup> des particules au point  $M$  à l'instant  $t$  et  $d\vec{S}$  l'élément de surface au voisinage de  $M$ , alors les particules qui traversent la section  $dS$  pendant  $dt$  se trouvent dans un prisme de base  $dS$  et dont les génératrices sont parallèles à  $\vec{v}$  et de longueur  $v dt$ . Ce prisme a pour volume

$$d\tau = dS \times v dt \times \cos \theta = \vec{v} \cdot d\vec{S} dt$$

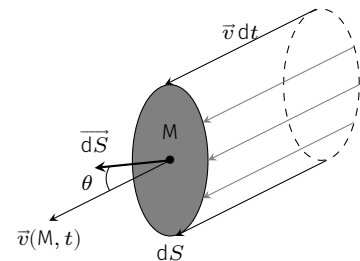


FIG. 4.1 : Calcul du flux particulaire.

1 : Il ne s'agit pas de la vitesse des molécules mais bien de la vitesse d'ensemble d'une collection mésoscopique de particules. Cette vitesse est une grandeur moyenne et locale du point de vue macroscopique. Notre raisonnement s'inscrit donc dans le cadre du *modèle continu*.

Ainsi, si l'on note  $n^*(M, t)$  la densité de particules ( $m^{-3}$ ) au point  $M$  à l'instant  $t$ , le flux de particules traversant la surface  $dS$  s'écrit

$$d\phi = \frac{n^* \times d\tau}{dt} = n^*(M, t) \vec{v}(M, t) \cdot \vec{dS} \Rightarrow \vec{j}_n(M, t) = n^*(M, t) \vec{v}(M, t)$$

Dans le cas particulier d'un fluide isolé en équilibre thermodynamique  $v = 0$  soit  $j_n = 0$ . Il n'y a pas de phénomène de transport.

## Équation de conservation

Considérons un système constitué de particules en mouvement et donc soumis à un courant de particules  $\vec{j}_n(x, y, z, t)$  en tout point du système. Délimitons, par la pensée, un volume  $\mathcal{V}$  fixe et indéformable puis notons  $N(t)$  le nombre de particules au sein de ce volume, à l'instant  $t$ . Si l'on note  $n^*(x, y, z, t)$  la densité volumique de particules en un point  $M(x, y, z)$  et à l'instant  $t$ , on a, par définition de la densité

$$N(t) = \iiint_{\mathcal{V}} n^*(x, y, z, t) dx dy dz$$

Ainsi, ce nombre varie au cours du temps via

$$\frac{dN}{dt}(t) = \iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial n^*}{\partial t} dx dy dz$$

Maintenant, si l'on suppose qu'il n'y a aucun processus de création ou d'élimination de particules au sein du volume  $\mathcal{V}$  (pas de réaction chimique, par exemple), le nombre  $N$  ne diminue que suite à une fuite de particules à travers la surface fermée  $\mathcal{S}$  délimitant le volume  $\mathcal{V}$  :

$$\phi_{\text{sortant}} = \iint_{\mathcal{S}} \vec{j}_n \cdot \vec{dS} = -\frac{dN}{dt}(t)$$

où  $\vec{dS}$  est orienté vers l'extérieur. Or d'après le théorème de la divergence

$$\iint_{\mathcal{S}} \vec{A} \cdot \vec{dS} = \iiint_{\mathcal{V}} \text{div} \vec{A} dx dy dz \quad \text{avec} \quad \text{div} \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

On a donc

$$\iiint_{\mathcal{V}} \frac{\partial n^*}{\partial t} dx dy dz = - \iiint_{\mathcal{V}} \text{div} \vec{j}_n dx dy dz \quad \forall \mathcal{V}$$

Finalement, on aboutit à l'équation de conservation valable dans le cas où il n'y a ni production ni disparition de particules :

$$\text{div} \vec{j}_n + \frac{\partial n^*}{\partial t} = 0 \quad \heartsuit \quad (4.1)$$

## Loi de Fick

La *diffusion moléculaire* est un transport de matière sous l'effet de l'agitation thermique. On rencontre ce phénomène dans de nombreuses

situations comme, par exemple :

- ▶ la diffusion d'un colorant dans un liquide;
- ▶ la diffusion d'impuretés dans un solide semi-conducteur pour modifier les propriétés électriques;
- ▶ la diffusion des ions dans une pile chimique.

La diffusion reste un phénomène assez lent en général. Dans les fluides, il est souvent masqué par un autre phénomène de transport associé aux mouvements macroscopiques du fluide : la **convection**<sup>2</sup>. Nous n'étudions ici que le phénomène de diffusion moléculaire.

Le phénomène de diffusion fut d'abord modélisé à l'aide d'une *loi phénoménologique*<sup>3</sup>. Lorsqu'un système est dans une situation où la densité de particules varie spatialement, il est le siège d'un phénomène de transport de particules cherchant à rétablir l'uniformité de la concentration. C'est Adolf Fick qui, en 1855, fut le premier à énoncer le fait que le courant de matière qui diffuse est proportionnel au gradient de concentration.

#### Loi de Fick

$$\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* = -D \overrightarrow{\nabla} n^*$$

où  $D$  désigne le **coefficient de diffusion** de particules.

Cette loi appelle plusieurs commentaires :

- ▶ Le signe  $-$  a une signification simple : le courant de particules est orienté vers les zones les moins concentrées. En d'autres termes, le courant de particules tend à rétablir l'uniformité de concentration.
- ▶ Le coefficient de diffusion  $D$  s'exprime en  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . Ces valeurs varient sur plusieurs ordres de grandeurs suivant le milieu support du phénomène et la particule qui diffuse (TAB. 4.1).
- ▶ On peut aussi écrire  $\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\nabla} c$  où  $c$  est la concentration molaire (en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Dans ce cas le flux de  $\vec{j}_n$  donne le flux molaire (en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

En présence d'un champ de force extérieur, la densité de courant de particules s'écrit  $\vec{j}_n = n^* \mu \vec{f} - D \overrightarrow{\nabla} n^*$  où  $\mu$  désigne la mobilité (rapport de la vitesse sur la force).

## Équation de diffusion

L'équation de diffusion est la relation qui régit l'évolution spatio-temporelle de la densité de particules. Elle est le résultat d'un bilan de matière associé à la loi de Fick. Nous proposons deux approches différentes.

**Cas unidimensionnel** – Considérons un milieu unidimensionnel dont la densité de particules varie avec  $x$ . Appelons  $N(t)$  le nombre de

2 : Le moteur de la convection est la poussée d'Archimède qui, associée à des gradients thermiques, produit des écoulements de fluide. Une façon d'éliminer le phénomène de convection consiste à s'affranchir de la poussée d'Archimède en réalisant l'expérience en micro-gravité.

3 : Loi de comportement qui permet de décrire, dans un certain domaine de validité, un phénomène. En général, cette loi fait appel à des paramètres déterminés par l'expérience. Une loi phénoménologique *n'est pas* fondamentale.



FIG. 4.2 : Adolf Fick (1829-1901).

Molécule	Nbre de masse	$D$ [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]
Diffusion dans l'air à 0 °C		
di-hydrogène $\text{H}_2$	2	$6,3 \cdot 10^{-5}$
di-oxygène $\text{O}_2$	32	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Diffusion dans l'eau à 15 °C		
eau $\text{H}_2\text{O}$	18	$2,0 \cdot 10^{-9}$
di-oxygène $\text{O}_2$	32	$1,0 \cdot 10^{-9}$
glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180	$6,7 \cdot 10^{-10}$
hémoglobine	68000	$6,9 \cdot 10^{-11}$

TAB. 4.1 : Quelques valeurs du coefficient de diffusion.

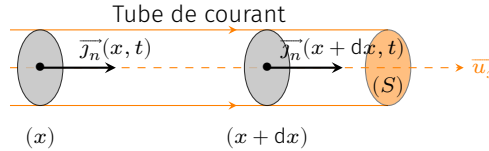


FIG. 4.3 : Bilan de matière.

particules situées dans le volume cylindrique d'aire  $S$  compris entre  $x$  et  $x + dx$  et faisons un bilan :

$$N(t) = n^*(x, t) S dx$$

et le flux de particules entrant dans le volume  $V = S dx$  vaut

$$\begin{aligned} \phi_{\text{entrant}} &= j_n(x, t) S - j_n(x + dx, t) S \\ &= D S \left[ -\frac{\partial n^*}{\partial x}(x, t) + \frac{\partial n^*}{\partial x}(x + dx, t) \right] \\ \phi_{\text{entrant}} &= D S dx \left[ \frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2}(x, t) \right] \end{aligned}$$

Finalement, si l'on suppose qu'il n'y a aucun processus de création ou d'annihilation de particules, la conservation de la matière implique

$$\frac{d}{dt} N(t) = \phi_{\text{entrant}} \Rightarrow \frac{\partial n^*(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n^*(x, t)}{\partial x^2}$$

On obtient l'équation de diffusion à une dimension.

**Approche générale** – Ce résultat se généralise pour une géométrie quelconque en manipulant les deux équations locales :

$$\begin{cases} \vec{j}_n &= -D \overrightarrow{\text{grad}} n^* \\ \text{div} \vec{j}_n + \frac{\partial n^*}{\partial t} &= 0 \end{cases} \Rightarrow \text{div}(D \overrightarrow{\text{grad}} n^*) = \frac{\partial n^*}{\partial t}$$

Si le coefficient de diffusion est uniforme il vient

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = D \Delta n^* \quad \heartsuit \quad (4.2)$$

Cette EDP d'ordre deux est dite *équation de diffusion*. On montre que le problème mathématique que constitue l'équation de diffusion (4.2) assortie d'une condition initiale et de conditions aux limites spatiales, admet une unique solution ! En d'autres termes, si une fonction vérifie l'équation de diffusion tout en étant compatible avec les conditions aux limites, alors *c'est la solution*.

Par ailleurs, on remarque que contrairement à l'équation d'onde ( $\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = c^2 \Delta f$ ), cette équation brise la symétrie  $t \rightarrow -t$ . Elle traduit donc un phénomène irréversible.

**Cas particulier du régime stationnaire** – En régime stationnaire, la densité moléculaire ne dépend plus du temps :  $\partial n^* / \partial t = 0$ . Dans ce cas, l'équation de diffusion devient

$$\Delta n^* = 0$$

La densité de particules  $n^*(x, y, z)$  vérifie alors l'équation de Laplace.

**Math**

La divergence d'un champ vectoriel est un champ scalaire qui s'écrit en coordonnées cartésiennes

$$\text{div} \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

Le gradient d'un champ scalaire est un champ vectoriel qui s'écrit en coordonnées cartésiennes

$$\overrightarrow{\text{grad}} f(x, y, z) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial f}{\partial z} \end{pmatrix}$$

de telle sorte que

$$\text{div} \overrightarrow{\text{grad}} f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

On obtient l'opérateur  $\Delta$  dit *laplacien scalaire*.

## 4.2 Approche statistique

La loi phénoménologique de Fick s'applique aussi bien aux solides (diffusion d'impuretés dans les solides) que dans les fluides. Cependant le processus à l'œuvre est différent. Nous nous concentrons ici sur le processus de diffusion moléculaires dans les fluides.

### Libre parcours moyen

Dans un fluide, les collisions inter-moléculaires sont nécessaires pour justifier le processus de thermalisation et tous les phénomènes de diffusion (thermique et moléculaire).

Par définition, le **libre parcours moyen**  $\ell$  est la **distance moyenne entre deux collisions successives**. Nous proposons de calculer le libre parcours moyen dans un gaz à partir d'un modèle simpliste : *le modèle des sphères dures*. Les atomes sont représentés par des sphères indéformables de rayon  $r$  dont la distribution des vitesses est donnée par la loi de Maxwell-Boltzmann.

La densité est supposée suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les collisions à trois corps. Considérons alors deux atomes A et B et cherchons la condition pour qu'il y ait collision entre A et B. Dans le référentiel barycentrique, ces deux atomes se déplacent à une vitesse relative  $v_r$  dans deux directions opposées. On appelle  $b$  le paramètre d'impact, c'est-à-dire la distance entre les deux droites qui portent les vitesses relatives des deux atomes. Il y aura collision si  $b < 2r$ . Autrement dit, si la trajectoire de B passe par le disque centré en A d'aire  $\sigma = 4\pi r^2$ , il y aura collision. L'aire  $\sigma$  est appelée *section efficace de collision*.

Suivons l'atome A au fil de ses nombreuses collisions. Il décrit une ligne brisée (une marche aléatoire), dont chaque tronçon rectiligne mesure  $v_i \Delta t_i$  où  $\Delta t_i$  est la durée entre la  $(i - 1)$ ème collision et la suivante. Le volume balayé par le disque discuté ci-dessus pendant la durée  $t$  vaut

$$\mathcal{V}_t = \sigma \sum_i v_i \Delta t_i = \sigma \bar{v}_r t$$

où  $\bar{v}_r$  désigne la vitesse relative moyenne<sup>4</sup>. Le nombre  $N_t$  de collisions pendant la durée  $t$  correspond aussi au nombre d'atomes que l'on trouve dans le volume  $\mathcal{V}_t$  en supposant la densité volumique  $n$  uniforme :

$$N_t = n^* \sigma \bar{v}_r t$$

Ainsi la *fréquence de collisions*  $\nu_c$  correspondant au nombre de collisions par seconde, vaut

$$\nu_c = \frac{N_t}{t} = n^* \sigma \bar{v}_r \quad [\text{Hz}]$$

Par ailleurs, le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue **dans le référentiel du laboratoire** par l'atome A entre deux

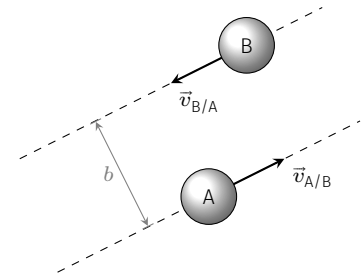


FIG. 4.4 : Paramètre d'impact.

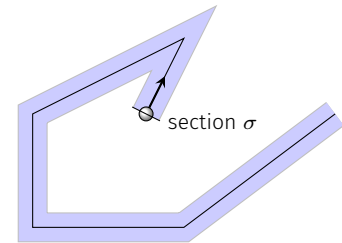


FIG. 4.5 : Marche aléatoire d'une molécule dans un gaz.

<sup>4</sup> : Il s'agit ici d'une moyenne temporelle. Cependant, l'hypothèse ergodique suppose que cette moyenne se confond avec la moyenne d'ensemble.

collisions successives. On a donc

$$\ell = \bar{v} \frac{1}{\nu_c} = \frac{\bar{v}}{n^* \sigma \bar{v}_r}$$

Or, on montre que la vitesse relative moyenne est reliée simplement à la vitesse moyenne par la relation  $\bar{v}_r = \sqrt{2}\bar{v}$  de sorte que l'on retiendra

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n^*\sigma} \quad \text{et} \quad \nu_c = \frac{\bar{v}}{\ell} \quad \heartsuit \quad (4.3)$$

**Ordres de grandeur** – Dans un gaz parfait il vient

$$n^* = \frac{N}{V} = \frac{\bar{p}}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad \ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma \bar{p}}$$

Le libre parcours moyen augmente quand la pression diminue. Dans les conditions normales de pression et de température ( $T = 300$  K et  $\bar{p} = 10^5$  Pa) et en prenant  $r = 10^{-10}$  m, on obtient

$$\ell \sim 200 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \nu_c \sim 2 \cdot 10^9 \text{ collisions.s}^{-1}$$

On note que dans un gaz peu dense, le libre parcours moyen est très grand devant la distance inter-atomique  $d = (V/N)^{1/3} \sim 3$  nm.

Dans un liquide, la densité comme le libre parcours moyen sont quasi-indépendants de la pression et de la température. Pour l'eau par exemple on a  $\ell \sim 10^{-10}$  m ce qui est comparable à la taille des molécules. Bien que la formule 4.3 ne soit valable que pour les milieux peu denses, on peut conclure que dans un liquide les molécules se déplacent très peu entre deux collisions.

Dans un gaz constitué de deux types de molécules A et B assimilables à des sphères de rayon  $r_1$  et  $r_2$  et de masse  $m_1$  et  $m_2$ , on rencontre deux types de collisions suivant que les molécules qui s'entrechoquent sont identiques ou pas. Considérons le cas important d'un gaz contenant beaucoup moins de B que de A de telle sorte que les molécules B rencontrent essentiellement des molécules A. Dans ce cas, la section efficace s'écrit

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$$

On montre que la vitesse relative moyenne entre A et B vaut  $\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$  avec  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ , la masse réduite. Ainsi on a  $\bar{v}_r = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \bar{v}_2$  et le libre parcours moyen de B dans le gaz s'écrit

$$\ell = \frac{\bar{v}_2}{n \sigma \bar{v}_r} = \frac{1}{n^* \sigma} \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}$$

## Modèle de marche aléatoire

La marche aléatoire est un modèle de base pour décrire les phénomènes de transport à l'échelle microscopique. On fait les hypothèses simplificatrices suivantes :



- ▶ le mouvement de chaque particule est indépendant de celui des autres;
- ▶ suite aux collisions, les particules changent de direction de façon aléatoire toutes les  $\tau$  secondes ceci indépendamment des directions précédentes (perte de mémoire).

Pour simplifier notre propos limitons nous à un espace à deux dimensions, l'extension à trois dimensions ne posant pas de problème. Si l'on note  $(x_k, y_k)$  les coordonnées du point après  $k$  déplacements, alors le  $(k+1)$ -ème pas est tel que :

$$\begin{aligned}x_{k+1} &= x_k + \delta x \\y_{k+1} &= y_k + \delta y\end{aligned}$$

où  $\delta x$  et  $\delta y$  sont des variables aléatoires. Dans ce cas, le chemin parcouru par la particule est une marche aléatoire à pas indépendants dont l'allure est représenté sur la figure 4.6.

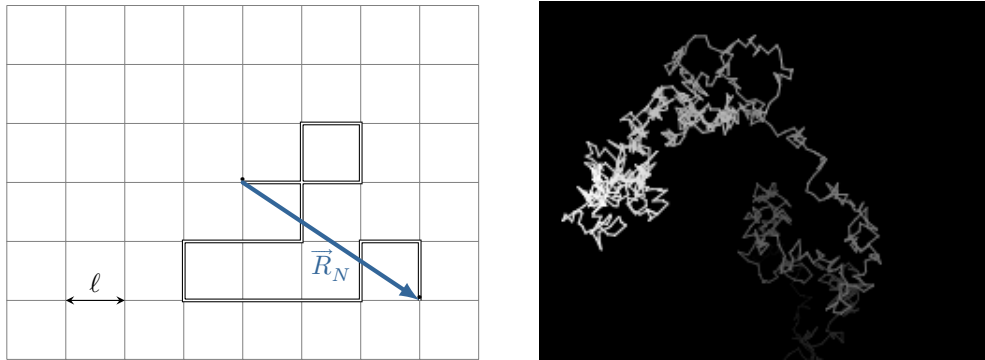


FIG. 4.6 : Exemples de marche aléatoire. À gauche, marche aléatoire discrète sur réseau carré ; à droite, marche aléatoire continue (cf. l'animation sur [femto-physique.fr](http://femto-physique.fr)).

On constate que la marche aléatoire ne présente pas de régularité particulière ni d'isotropie malgré le fait que toutes les directions soient équivalentes. On peut se poser la question simple suivante : la particule va-t-elle parcourir tout l'espace lorsque le nombre de pas  $N \gg 1$ . Autrement dit, la probabilité qu'un point de l'espace soit visité tend-t-elle vers 1 lorsque  $N \rightarrow \infty$ ? Eh bien oui! Ce n'est pas le cas en dimension 3 mais ça l'est en dimension 2. Et alors? -me direz vous. Vous ne trouvez pas curieux qu'une ligne remplisse tout l'espace? En fait ce n'est pas une ligne « normale » de dimension 1. On dit qu'il s'agit d'une ligne fractale de dimension 2.

Ce type de processus stochastique donne naissance à l'échelle macroscopique à un phénomène de diffusion. Pour nous en convaincre nous allons considérer une marche aléatoire discrète sur un réseau carré de maille  $\ell$  (le libre parcours moyen) (FIG. 4.6). La particule saute d'un nœud du réseau à un nœud voisin à une fréquence  $1/\tau$  ceci de façon aléatoire, les quatre directions étant équiprobables ( $p = 1/4$ ). Appelons  $P(x, y, t)$  la probabilité de trouver la particule en  $(x, y)$  à l'instant  $t$ . La probabilité  $P(x, y, t + \tau)$  est donc donnée par le produit de la probabilité que la particule soit en  $(x - \ell, y)$  à l'instant  $t$  et de la probabilité  $1/4$  que la particule fasse un pas suivant  $\vec{u}_x$ , auquel on ajoute le produit de la probabilité que la particule soit en  $(x + \ell, y)$

à l'instant  $t$  par la probabilité  $1/4$  que la particule fasse un pas suivant  $-\vec{u}_x$ , etc. On obtient une relation de récurrence dite *équation maitresse du processus* :

$$P(x, y, t + \tau) = \frac{1}{4}P(x - \ell, y, t) + \frac{1}{4}P(x + \ell, y, t) + \frac{1}{4}P(x, y - \ell, t) + \frac{1}{4}P(x, y + \ell, t) \quad (4.4)$$

5 : On retrouve là les hypothèses du modèle continu utilisées en mécanique des fluides.

Plaçons nous dans le cas où  $\ell$  et  $\tau$  peuvent être considérés comme petits par rapport aux échelles d'observation macroscopique<sup>5</sup>. On peut alors écrire

$$\begin{cases} P(x, y, t + \tau) = P(x, y, t) + \tau \frac{\partial P}{\partial t} \dots \\ P(x - \ell, y, t) = P(x, y, t) - \ell \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{2} \ell^2 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \dots \end{cases}$$

En remplaçant ces développements dans l'équation (4.4) et en ne conservant que les termes d'ordre le plus bas, on aboutit à l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\ell^2}{4\tau} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right)$$

Qui n'est rien d'autre qu'une équation de diffusion appliquée à la loi de probabilité. Or pour un nombre important de particules cette probabilité est proportionnelle à la densité de particules. Ainsi on retrouve l'équation de diffusion (4.2). En prime on accède à la valeur du coefficient de diffusion  $D = \frac{1}{4} \frac{\ell^2}{\tau}$ . En dimension trois, le même raisonnement aboutit à

$$D = \frac{1}{6} \frac{\ell^2}{\tau}$$

Nous avons considéré que les particules effectuent des pas de longueur  $\ell$  constante. En réalité cette longueur est aléatoire et le résultat précédent doit être modifié. On obtient :

$$D = \frac{1}{6} \frac{\overline{\ell^2}}{\tau}$$

où  $\overline{\ell^2}$  désigne le carré moyen du libre parcours entre deux collisions.

### À retenir

Le coefficient de diffusion d'une particule dans un fluide dépend directement du libre parcours moyen et de la durée entre deux collisions. On retiendra la formule qualitative suivante

$$D \sim \frac{\ell^2}{\tau} = \ell \bar{v}$$

**Ordre de grandeur** – Dans l'air nous avons vu que pour de petites molécules,  $\ell \sim 200 \text{ nm}$  et  $\nu_c \sim 2 \cdot 10^9 \text{ Hz}$ . Ainsi  $D \sim 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ce que confirme les valeurs du tableau TAB. 4.1.

Dans l'eau, les molécules d'eau possèdent un libre parcours moyen de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}$  et une vitesse moyenne de l'ordre de  $10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  d'où  $D \sim 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Notons que l'intérêt de ce modèle est d'ordre qualitatif. Il permet de prévoir la dépendance du coefficient de diffusion avec la température et la pression. Par exemple dans le cadre du modèle des sphères dures, les molécules d'un gaz possèdent un libre parcours moyen qui varie comme  $T/\bar{p}$  et une vitesse moyenne qui croît  $\sqrt{T}$  de sorte que  $D$  varie comme  $T\sqrt{T}/\bar{p}$ .

## Diffusion à partir d'un centre

Supposons que l'on dispose une goutte d'encre sur une surface liquide. Cette goutte va se répandre en suivant une loi d'étalement dite loi de diffusion. On peut tout à fait interpréter ce qui se passe à l'échelle macroscopique comme le résultat collectif d'un grand nombre de marches aléatoires suivies par les molécules d'encre.

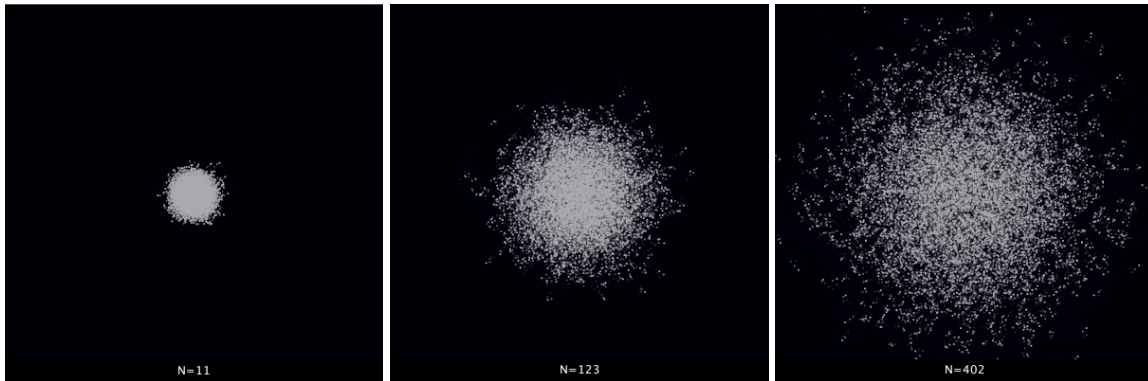


FIG. 4.7 : 5 000 particules partant du centre effectuent chacune une marche aléatoire indépendamment des autres (©J.Roussel, simulation disponible sur [femto-physique.fr](http://femto-physique.fr)).

Plaçons par exemple 5 000 particules au centre d'un carré de côté  $L$  et filmons l'évolution de ce paquet au cours de leur marche aléatoire. Le résultat est illustré FIG. 4.7.

On peut constater :

1. Le phénomène est isotrope : on voit clairement que l'étalement ne suit pas une direction particulière mais toutes les directions. L'isotropie du processus se révèle macroscopiquement car il s'agit d'une propriété statistique.
2. La vitesse d'étalement diminue au cours du temps. Le processus d'étalement évolue comme  $\sqrt{t}$  ce qui est caractéristique d'un phénomène de diffusion.

Cherchons à déterminer la loi d'étalement du paquet de particules à l'aide du modèle de la marche aléatoire discutée ci-dessus. Considérons une particule  $P$  dont la position après  $k$  collisions est notée  $P_k$ . Le déplacement issu de la  $k$ -ème collision est une quantité aléatoire mais de norme constante que l'on note  $\ell$  :

$$\vec{\ell}_k = \overrightarrow{P_{k-1}P_k} \quad \text{avec} \quad \|\vec{\ell}_k\| = \ell$$

Après  $N$  collisions, la particule se trouve en  $P_N$  telle que

$$\overrightarrow{OP_N} = \sum_{k=1}^N \vec{\ell}_k$$

Cherchant à décrire le comportement collectif du paquet de particules nous nous intéressons tout d'abord au barycentre  $B$  du nuage de particules. Or, si le nombre de particules est très grand, le barycentre correspond à la position moyenne des particules (moyenne

d'ensemble)

$$\overrightarrow{OB} = \overrightarrow{OP}_N = \sum_{k=1}^N \overrightarrow{\ell}_k$$

Étant donné que les quatre (six en 3d) directions sont équiprobables, on a

$$\overrightarrow{\ell}_k = \frac{1}{4}\overrightarrow{u}_x - \frac{1}{4}\overrightarrow{u}_x + \frac{1}{4}\overrightarrow{u}_y - \frac{1}{4}\overrightarrow{u}_y = \vec{0}$$

Ainsi,  $\overrightarrow{OB} = \vec{0}$  : le barycentre reste en O. En d'autres termes, il n'y a pas de mouvement d'ensemble et donc pas de convection ce qui est tout à fait cohérent avec le fait qu'aucune direction n'est privilégiée. Le paquet va donc s'étaler de façon isotrope à partir de O. Intéressons nous au rayon caractéristique du paquet de particules. Il serait assez naturel d'exprimer la distance moyenne  $\overrightarrow{OP}_N$  mais le calcul n'est pas simple et il est préférable de calculer la distance quadratique moyenne

$$R_N = \sqrt{\overrightarrow{OP}_N^2}$$

On a

$$\overrightarrow{OP}_N^2 = \left( \sum_{k=1}^N \overrightarrow{\ell}_k \right)^2 = \sum_{k,j} \overrightarrow{\ell}_k \cdot \overrightarrow{\ell}_j = \sum_k \ell_k^2 + \sum_{k \neq j} \overrightarrow{\ell}_k \cdot \overrightarrow{\ell}_j$$

Rappelons que dans notre modèle de marche aléatoire, chaque pas est indépendant des pas précédents de sorte que

$$\overrightarrow{\ell}_k \cdot \overrightarrow{\ell}_j = \overrightarrow{\ell}_k \cdot \overrightarrow{\ell}_j = 0$$

Par ailleurs, on a  $\ell_k^2 = \ell^2$ . Finalement, la distance quadratique moyenne vaut

$$R_N = \sqrt{N\ell^2}$$

Si l'on se souvient que la durée de chaque déplacement vaut  $\tau$ , à l'instant  $t$  chaque particule aura subi  $N = t/\tau$  collisions. On peut donc exprimer l'évolution temporelle de la dimension du nuage de particules :

$$R(t) = \sqrt{\frac{\ell^2}{\tau} t}$$

On retrouve la loi d'étalement en  $\sqrt{t}$ . Par ailleurs, on a montré que  $D = \ell^2/6\tau$  en 3d de sorte que on a la loi de diffusion

en 3d $R(t) = \sqrt{6D t}$ en 2d $R(t) = \sqrt{4D t}$ en 1d $R(t) = \sqrt{2D t}$	♡	(4.5)
--	---	-------

La FIG. 4.8 met en évidence cette loi : Elle consiste à simuler, dans un espace à deux dimensions, le mouvement aléatoire de 1 000 particules, initialement situées en O. À chaque pas on calcule la distance quadratique moyenne puis on trace le graphe  $R^2 = f(N)$

Notez que dans cette simulation, les particules ne peuvent pas quitter le cadre ce qui génère des « effets de bord ». En effet, si l'on attend suffisamment longtemps, les particules se répartissent de façon homogène dans le cadre. On peut calculer  $R^2$  dans ce cas, en postu-

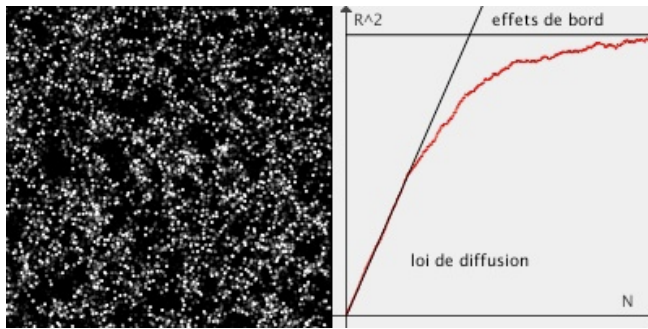


FIG. 4.8 : Diffusion de 1 000 particules browniennes (©J.Roussel, disponible sur [femto-physique.fr](http://femto-physique.fr))

tant que toutes les positions sont équiprobables : si l'on appelle  $L$  l'arête du carré, la probabilité d'être en  $(x, y)$  à  $(dx, dy)$  près vaut  $dP = 1/L^2 dx dy$ , d'où

$$\overline{x^2} = \int x^2 dP = \frac{1}{L^2} \int x^2 dx dy = \frac{L^2}{12}$$

Le même calcul pour  $y$  donne le même résultat de sorte que

$$R_{\max}^2 = \overline{x^2} + \overline{y^2} = \frac{L^2}{6}$$

Ainsi on prévoit, comme le montre la simulation, que  $R^2$  croît linéairement au cours du temps, puis s'infléchit pour tendre vers la valeur maximale  $L^2/6$ , lorsque les premières particules atteignent les bords.

**Exercice** – Quel est l'ordre de grandeur du temps qu'il faut pour qu'un parfum remplisse de façon uniforme un pièce de  $3 \times 3 \times 3 \text{ m}^3$  ?

Rép. L'étalement suit la loi  $\overline{R^2} = 6Dt$  de telle sorte que la durée

$$\tau = \frac{(L/2)^2}{6D}$$

donne un ordre de grandeur du temps de diffusion. Ici  $L = 3 \text{ m}$  et  $D \sim 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . On trouve

$$\tau \sim 10 \text{ H}$$

Le phénomène de diffusion est extrêmement lent. En réalité la convection accélère le phénomène.

## La formule d'Einstein

En 1905 Albert Einstein publie dans *Annalen der Physik* un article intitulé *Sur le mouvement de petites particules en suspension dans des liquides au repos requis par la théorie cinétique moléculaire de la chaleur* dans lequel il cherche à tester la théorie cinétique moléculaire de la chaleur sur le mouvement brownien. Il montre que si l'on admet qu'une particule en suspension est le siège de nombreuses collisions de la part des hypothétiques molécules de liquide, il est alors possible de déterminer le nombre d'Avogadro uniquement en vérifiant que le mouvement brownien est régi par la loi de diffusion

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad \text{avec} \quad D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A}$$

### Le mouvement brownien

Le mouvement Brownien fut découvert en 1827 par le botaniste anglais R. Brown. Observant au microscope des grains de pollen en suspension dans l'eau, il constata un mouvement permanent et erratique. Ses travaux permirent de rejeter l'hypothèse d'une explication biologique en faveur d'une explication physique. Il élimina également l'hypothèse de courants de convection entretenus par l'éclairage du microscope mais ne parvint pas donner une explication satisfaisante à ce mouvement perpétuel. Ce n'est qu'à la fin du dix-neuvième siècle que les physiciens ont commencé à s'intéresser sérieusement à la question et à soupçonner une origine atomique. Einstein, Smoluchowski et Sutherland ont eu le mérite d'en faire la théorie à partir d'arguments thermodynamiques et cinétiques ce qui permit ensuite à Jean Perrin d'établir par ses expériences la réalité des atomes.

6 : En fait, par une coïncidence remarquable, la même relation fut découverte en Australie pratiquement au moment où Einstein effectuait son travail de thèse ! En effet, William Sutherland soumit un article en mars 1905, où cette relation était obtenue par une méthode similaire. Il serait plus juste d'appeler cette loi, relation de Sutherland-Einstein.

Relation qui porte le nom de **formule d'Einstein**<sup>6</sup>

**Le modèle de Langevin** – On se propose d'exposer ici non pas l'approche d'Einstein mais plutôt celle de Paul Langevin qu'il a publiée dans une note aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* en 1908. Il considère une particule sphérique de masse  $m$  et de rayon  $a$  en suspension dans un liquide et se mouvant à la vitesse  $\vec{v}$ . La masse et le rayon sont supposés grands devant les échelles atomiques. Cette particule est soumise à une force :

$$\vec{F} = -\alpha\vec{v} + \vec{f}(t)$$

où le terme  $-\alpha\vec{v}$  désigne la force moyenne qui tend à freiner la particule brownienne. On sait d'après la loi de Stokes que  $\alpha = 6\pi\eta a$ . Quant à  $\vec{f}(t)$ , il désigne une composante aléatoire liée aux collisions avec les molécules qui maintient la particule en perpétuel mouvement. Par construction  $\overline{\vec{f}(t)} = \vec{0}$ .

Intéressons nous au mouvement suivant  $x$  en projetant la seconde loi de Newton sur  $Ox$  :

$$m \frac{dv_x}{dt} = -6\pi\eta a v_x + f_x(t) \quad \text{avec} \quad v_x = \dot{x}$$

On obtient ce que les mathématiciens appellent une équation différentielle stochastique. Cherchons à déterminer l'évolution temporelle de la quantité  $x^2$ . Pour cela multiplions l'équation différentielle par  $x$  :

$$m x \frac{dv_x}{dt} = m \frac{dx\dot{x}}{dt} - mv_x^2 = -6\pi\eta a x\dot{x} + x f_x(t)$$

puis prenons la moyenne sur un grand ensemble de particules

$$m \frac{d\overline{x\dot{x}}}{dt} = m\overline{v_x^2} - 6\pi\eta a \overline{x\dot{x}} + \overline{x f_x(t)}$$

D'une part, la particule étant en équilibre thermique avec le liquide, on a, en vertu du théorème d'équipartition de l'énergie

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} \frac{RT}{N_A}$$

D'autre part, si l'on suppose que  $x$  et  $f_x$  ne sont pas corrélés, on a  $\overline{x f_x} = \overline{x} \overline{f_x} = 0$ . Ainsi en moyenne le produit  $x\dot{x}$  vérifie

$$m \frac{d\overline{x\dot{x}}}{dt} = \frac{RT}{N_A} - 6\pi\eta a \overline{x\dot{x}}$$

La solution de cette équation différentielle linéaire s'écrit :

$$\overline{x\dot{x}} = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A} + C^{\text{te}} e^{-t/\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{m}{6\pi\eta a}$$

Pour une particule brownienne de taille micrométrique dans un liquide, le temps de relaxation  $\tau$  est de l'ordre de  $10^{-8}$  s de sorte que l'on peut considérer qu'un régime permanent s'établit quasi-instantanément

à notre échelle. On a donc

$$\overline{x\dot{x}} = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \quad \text{si} \quad t \gg \tau$$

Enfin si l'on intègre la relation précédente au cours du temps, sachant que  $\overline{x\dot{x}} = 1/2d(x^2)/dt$  et en supposant  $\overline{x^2(0)} = 0$ , on trouve

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad \text{avec} \quad D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \quad \heartsuit \quad (4.6)$$

Que nous dit ce résultat? Eh bien tout simplement que l'observation de petites sphères en suspension dans un liquide permet, d'une part de prouver la nature discontinue de la matière (le nombre d'Avogadro est fini) et si l'on connaît la viscosité du liquide ainsi que le diamètre des particules en suspension d'obtenir la valeur du nombre d'Avogadro. En effet, si la matière est continue,  $N_A \rightarrow \infty$  et le coefficient de diffusion  $D$  s'annule<sup>7</sup>. Ainsi la seule vérification que  $\overline{x^2}$  croît comme  $t$  suffit à montrer l'existence de l'atome.

7 : On peut montrer que la viscosité est une propriété macroscopique indépendante de la nature continue ou discontinue de la matière.

Bien qu'on ait utilisé l'hypothèse atomique pour démontrer l'équation d'état du gaz parfait, cette hypothèse n'est pas nécessaire. En effet la relation  $pV = nRT$  implique uniquement des grandeurs macroscopiques indépendantes du caractère continu ou discontinu de la matière. Notamment le nombre de moles est défini par rapport à la masse : une mole de <sup>12</sup>C est la quantité de matière correspondant à 12 g.

**Expérience de Jean Perrin** – C'est en 1908 que Jean Perrin et ses étudiants réalisent les fameuses expériences sur le mouvement brownien. En observant au microscope des émulsions de gomme-gutte ou de mastic bien calibrés, il montre la validité de la relation d'Einstein et en prime trouve une valeur du nombre d'Avogadro qu'il estime compris entre  $5,5 \cdot 10^{23}$  et  $8 \cdot 10^{23}$  (la valeur tabulée actuelle est de  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Jean Perrin reçut le prix Nobel en 1926 pour ses travaux sur le mouvement brownien.

Aujourd'hui, l'existence de l'atome est tellement ancrée dans notre culture que l'on oublie parfois qu'il n'y a pas si longtemps cette hypothèse était combattue avec acharnement jusqu'à la fin du dix-neuvième siècle par de grands savants comme Duhem, Ostwald ou Mach. Laissons donc Jean Perrin conclure ce chapitre important de l'histoire des idées :

« La théorie atomique a triomphé. Nombreux encore naguère, ses adversaires enfin conquis renoncent l'un après l'autre aux défiances qui longtemps furent légitimes et sans doute utiles. » [6]

[6] : PERRIN (1913), *Les Atomes*





# ANNEXES



# RAPPELS SUR LES PROBABILITÉS

# A

L'essentiel sur les probabilités pour aborder sereinement le cours de physique statistique.

Version en ligne

[femto-physique.fr/physique\\_statistique/phystat\\_complement1.php](http://femto-physique.fr/physique_statistique/phystat_complement1.php)

## A.1 Dénombrement

### Factorielle

La factorielle de l'entier  $n$  est noté  $n!$  et vaut

$$n! = n \times (n-1) \times (n-2) \times \dots \times 2 \times 1 \quad \text{avec par convention} \quad 0! = 1$$

$n!$  donne le nombre de permutations de  $n$  objets.

**Exercice** – Combien y-a-t-il de façons de faire 421 avec trois dés ?

Rép.  $3! = 6$

Pour les grands nombres, il est possible d'approcher  $n!$  à l'aide de la *formule de Stirling* :

$$n! \underset{n \rightarrow +\infty}{\simeq} \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \Rightarrow \ln n! \underset{n \rightarrow +\infty}{\simeq} n \ln n - n$$

### Combinaison

Par définition, la combinaison de  $p$  parmi  $n$ , notée  $C_n^p$  vaut

$$C_n^p = \frac{n!}{p!(n-p)!}$$

Le nombre  $C_n^p$  donne le nombre de façons de prendre  $p$  objets parmi  $n$  (l'ordre des  $p$  éléments est sans importance).

**Exercice** – Quel est le nombre de façons de placer  $N$  billes indiscernables dans  $g$  boîtes ?

Rép. Placer  $N$  billes dans  $g$  boîtes revient à former  $g-1$  séparations entre les billes. La question se reformule de la façon suivante : parmi les  $N + g - 1$  objets (séparations + billes) combien y-a-t-il de manières d'en choisir  $N$  (billes) ? La réponse est alors évidente :

$$\frac{(N + g - 1)!}{N!(g - 1)!}$$

A.1 Dénombrement . . . . .	59
Factorielle . . . . .	59
Combinaison . . . . .	59
A.2 Probabilités . . . . .	60
Généralités . . . . .	60
Variable aléatoire . . . . .	61
Corrélations . . . . .	62
Somme de variables . . . . .	63
Distribution binomiale . . . . .	65
Distribution de Poisson . . . . .	66

## A.2 Probabilités

### Généralités

Dans de nombreuses expériences, il est impossible de connaître avec une précision infinie le résultat d'une mesure. On peut citer différentes raisons :

1. On manque d'information sur les conditions initiales du système (comme par exemple lors d'un lancé de dés)
2. On manque d'information sur l'interaction du système avec l'extérieur. Par exemple, un gaz isolé ne peut pas être absolument isolé : le simple vol d'un moustique perturbe le système (force de gravitation). Certes cette interaction est négligeable du point de vue des énergies mises en jeu mais peut suffire à rendre le système imprévisible au bout d'un certain temps (horizon de prédictibilité lié à la sensibilité aux conditions initiales).
3. Le principe d'incertitude d'Heisenberg traduit l'impossibilité intrinsèque d'obtenir une précision infinie sur l'état (position - vitesse) d'une particule.

On utilise alors la notion de probabilité.

Considérons une expérience dont le résultat n'est pas connu par manque d'information et que l'on peut répéter à l'identique  $N$  fois. Supposons que les résultats possibles fassent parti d'un ensemble d'événements  $\mathbb{E} = \{e_1, e_2, \dots, e_p\}$ . Si l'événement  $e_i$  se produit  $N_i$  fois après avoir réalisé  $N$  expériences identiques, on dit que l'événement  $e_i$  se produit avec une fréquence  $N_i/N$ . Par définition, la probabilité que l'événement  $e_i$  se produise est la limite de la fréquence quand le nombre d'expériences tend vers l'infini :

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 0 \leq P_i \leq 1 \\ \sum_i^p P_i = 1 \quad (\text{normalisation}) \end{cases} \quad \heartsuit \quad (\text{A.1})$$

**Lois de composition** – La probabilité que l'un des deux événements  $e_1$  ou  $e_2$  se produisent lors d'une expérience vaut

$$P(e_1 \cup e_2) = P_1 + P_2 - P(e_1 \cap e_2)$$

De telle sorte que pour deux événements qui s'excluent mutuellement (événements *disjoints* ou *incompatibles*) on a

$$P(e_1 \cup e_2) = P_1 + P_2 \quad \text{si} \quad e_1 \cap e_2 = \{\emptyset\} \quad \heartsuit \quad (\text{A.2})$$

La probabilité que deux événements  $e_1$  et  $e_2$  se produisent vaut

$$P(e_1 \cap e_2) = P(e_1|e_2)P(e_2)$$

où  $P(e_1|e_2)$  désigne la probabilité conditionnelle de l'événement  $e_1$  sachant  $e_2$ .

**Exercice** – Quelle est la probabilité  $P$  d'obtenir trois as en tirant trois cartes d'un jeu de trente deux cartes ?

Rép. Appelons  $P_1$  la probabilité de tirer un as dans un jeu de 32 cartes,  $P_2$  la probabilité de tirer un as dans un jeu de 31 cartes sachant qu'un premier as a été tiré et enfin  $P_3$  la probabilité de tirer un as dans un jeu de 30 cartes sachant que deux as ont été tirés. D'après la loi ci-dessus, on a

$$P = P_1 P_2 P_3$$

Or,  $P_1 = 4/32$ ,  $P_2 = 3/31$  et  $P_3 = 2/30$ , d'où  $P = \frac{1}{1240}$ .

Ainsi, pour deux événements *indépendants* on a  $P(e_1|e_2) = P(e_1)$  de telle sorte que

$$P(e_1 \cap e_2) = P_1 \times P_2 \quad \heartsuit \quad (\text{A.3})$$

**Exercice** – Quelle est la probabilité  $P$  d'obtenir un total de 5 en lançant deux dés indépendants ?

Rép. On appelle  $e_{ij}$  l'événement associé au couple  $(i, j)$  produit par le lancé de deux dés et  $e_i$  l'événement associé au fait de sortir le nombre  $i$  après le lancé d'un dé. On a  $P_{ij} = P_i P_j = \frac{1}{6} \times \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$ . Les événements pour lesquels le total vaut 5 sont  $e_{14}$ ,  $e_{41}$ ,  $e_{23}$  et  $e_{32}$ . Ces quatre événements étant disjoints, on a

$$P = P_{14} + P_{41} + P_{23} + P_{32} = 4 \times \frac{1}{36} = 1/9$$

Enfin, si on connaît la probabilité d'un événement, on connaît alors la probabilité associée à l'événement complémentaire :

$$P(\text{C}e_1) = 1 - P_1 \quad \heartsuit \quad (\text{A.4})$$

## Variable aléatoire

On peut associer à un ensemble d'événements distincts des valeurs distinctes d'une variable aléatoire réelle  $x : \mathbb{E} \mapsto \mathbb{R} : e_i \mapsto x_i$ . Par définition on notera

$$P_i \stackrel{\text{def}}{=} P(x = x_i)$$

l'ensemble  $(x, P(x))$  constitue la loi de probabilité et se représente à l'aide d'un histogramme.

En physique, on a rarement accès à la loi de probabilité mais a des grandeurs qui sont liés à deux propriétés : la *moyenne* et l'*écart-type*.

**Moyenne** – Par définition, la moyenne (ou espérance) de la variable aléatoire  $x$  est notée  $\bar{x}$  et vaut

$$\bar{x} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i P_i x_i$$

De la même manière, la moyenne d'une fonction de la variable aléatoire  $x$  vaut

$$\overline{f(x)} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_i P_i f(x_i)$$

**Ecart-type** – On quantifie la dispersion des tirages de  $x$  autour de la moyenne par l'écart-type  $\sigma_x$ . L'écart-type est la racine carré de la variance  $\mathcal{V}(x) = (x - \bar{x})^2 = x^2 - \bar{x}^2$  :

$$\sigma_x \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\mathcal{V}(x)} = \sqrt{(x - \bar{x})^2} = \sqrt{x^2 - \bar{x}^2}$$

## Corrélations

Soient deux variables aléatoires  $x$  et  $y$ . La probabilité pour que  $x = x_i$  et  $y = y_j$  vaut

$$P(x_i \text{ et } y_j) = P(y_j) \times P(x_i|y_j)$$

où  $P(x_i|y_j)$  désigne la probabilité conditionnelle pour que  $x = x_i$  sachant que  $y = y_j$

**Variables indépendantes** – Lorsque les variables sont indépendantes,  $P(x_i|y_j) = P(x_i)$ . Comme conséquence on a par exemple

$$\overline{xy} = \sum_{i,j} P(x_i)P(y_j)x_i y_j = \sum_i P(x_i)x_i \sum_j P(y_j)y_j = \bar{x} \cdot \bar{y}$$

On dit alors que les variables  $x$  et  $y$  ne sont pas corrélées.

### Exemple

Dans un gaz parfait, les particules étant indépendantes on peut affirmer que les vitesses de deux particules ne sont pas corrélées et donc que  $\overline{v_i \cdot v_j} = \overline{v_i} \cdot \overline{v_j} = 0$  par isotropie.

**Variables corrélées** – Lorsque  $\overline{xy} \neq \bar{x} \cdot \bar{y}$  on dit que les variables sont corrélées. Pour mesurer le degré de corrélation, on définit la covariance :

$$\sigma_{xy} = \overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}$$

Attention, corrélation ne signifie pas nécessairement dépendance. Deux variables indépendantes sont non corrélées mais deux variables dépendantes peuvent ne pas être corrélées au sens de la définition.

$$\overline{xy} \neq \bar{x} \cdot \bar{y} \Rightarrow P(x_i|y_j) \neq P(x_i)$$

mais la réciproque n'est pas nécessairement vrai.

### Exemple

Si l'on reçoit sur un écran la lumière produite par deux sources, on obtient, en un point de l'écran une onde lumineuse d'amplitude complexe  $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$  et donc un éclairage  $\mathcal{E} = \Psi \Psi^*$  (il s'agit ici d'une moyenne temporelle opérée par le détecteur). On obtient donc

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \overline{\Psi_1 \cdot \Psi_2^*} + \overline{\Psi_2 \cdot \Psi_1^*}$$

Supposons que chaque source envoie des trains d'onde dont la phase

varie de façon aléatoire sur une durée  $\tau$  très petite devant le temps de réponse du détecteur. On peut donc écrire  $\bar{\Psi} = A\overline{e^{i\varphi}} = A(\overline{\cos \varphi} + i\overline{\sin \varphi}) = 0$  de telle sorte que :

- ▶ Si les sources sont indépendantes,  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$  et il n'y a pas de phénomène d'interférence.
- ▶ Si les sources sont corrélées,  $\overline{\Psi_2 \cdot \Psi_1^*} \neq 0$  et il y a un phénomène d'interférence.

Une figure d'interférence est donc la mesure d'une corrélation entre deux ou plusieurs sources qui seront alors dites cohérentes.

## Somme de variables aléatoires

On est souvent confronté en physique statistique à des grandeurs qui résultent d'une somme de variables aléatoires microscopiques. Citons par exemple, l'énergie interne d'un gaz, l'aimantation d'un aimant, le déplacement d'un grain de pollen en suspension (mouvement brownien) etc.

Considérons donc

$$S = \sum_{i=1}^N x_i$$

où les  $x_i$  sont des variables aléatoires.  $S$  est donc aussi une variable aléatoire pour laquelle on peut définir une loi de probabilité  $P(S)$ , à priori nécessaire au calcul des grandeurs moyennes. Cependant, si les variables sont indépendantes, il suffit de connaître les lois de probabilité des  $x_i$ . Par exemple, calculons la valeur moyenne  $\bar{S}$  et l'écart-type  $\sigma_S$  pour s'en convaincre.

$$\bar{S} = \overline{\sum_i x_i} = \sum_{i=1}^N \overline{x_i} \quad \heartsuit \quad (\text{A.5})$$

car l'opération de moyenne est linéaire. Notons que cette relation est valide même si les variables sont dépendantes.

Le calcul de la variance donne

$$\mathcal{V}(S) = \overline{S^2} - \bar{S}^2 = \overline{\sum_{i,j} x_i x_j} - \left( \sum_{i=1}^N \overline{x_i} \right)^2$$

D'une part,

$$\overline{\sum_{i,j} x_i x_j} = \sum_{i=1}^N \overline{x_i^2} + \sum_{i \neq j} \overline{x_i x_j}$$

D'autre part,

$$\left( \sum_{i=1}^N \overline{x_i} \right)^2 = \sum_{i=1}^N \overline{x_i^2} + \sum_{i \neq j} \overline{x_i} \cdot \overline{x_j}$$

Finalement, la variance de  $S$  est la somme des variances et des covariances :

$$\mathcal{V}(S) = \sum_i \sigma_{x_i}^2 + \sum_{i \neq j} \sigma_{x_i x_j}$$

On retiendra le cas particulier des variables indépendantes de même moyenne et de même écart-type :

#### À retenir

Si  $S$  est la somme de  $N$  variables aléatoires **indépendantes** de moyenne  $\bar{x}$  et d'écart-type  $\sigma$  on a :

$$\begin{aligned}\bar{S} &= N\bar{x} \\ \sigma_S &= \sqrt{N}\sigma\end{aligned}$$

La variable  $S$  possède donc une dispersion relative qui tend vers 0 quand  $N \rightarrow \infty$  (si  $\bar{x} \neq 0$ )

$$\frac{\sigma_S}{\bar{S}} = \frac{\sigma/\bar{x}}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} 0 \quad (\text{loi des grands nombres})$$

La FIG. A.1 illustre la loi des grands nombres. On tire  $N$  fois une variable aléatoire à deux états équiprobables ( $x = 0$  ou  $1$ ) puis on somme les valeurs. Observez la décroissance de la dispersion relative lorsque  $N$  augmente.

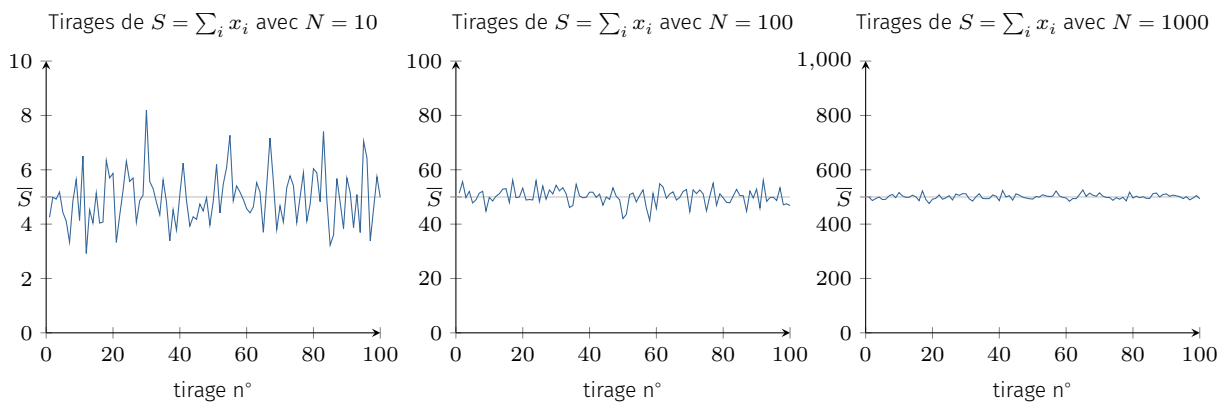


FIG. A.1 : Tirage de 100 valeurs de la variable aléatoire  $\sum_{i=1}^N x_i$  avec  $N = 10, 100$  et  $1000$ .

**Théorème de la limite centrale** – On dit qu'une variable  $x$  suit une loi *gaussienne* ou *normale* lorsque la loi de probabilité s'écrit

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

#### Théorème central limite

La somme  $S$  de  $N$  variables aléatoires **indépendantes** de moyenne et variance finies suit une loi de probabilité qui tend, lorsque  $N \rightarrow \infty$ , vers une distribution gaussienne de moyenne  $\bar{S}$  et d'écart-type  $\sigma_S$ .

Ce théorème explique l'omniprésence de la loi gaussienne dans la nature : de nombreux phénomènes sont dus à l'addition d'un grand nombre de petites perturbations aléatoires (cf. FIG. A.2).



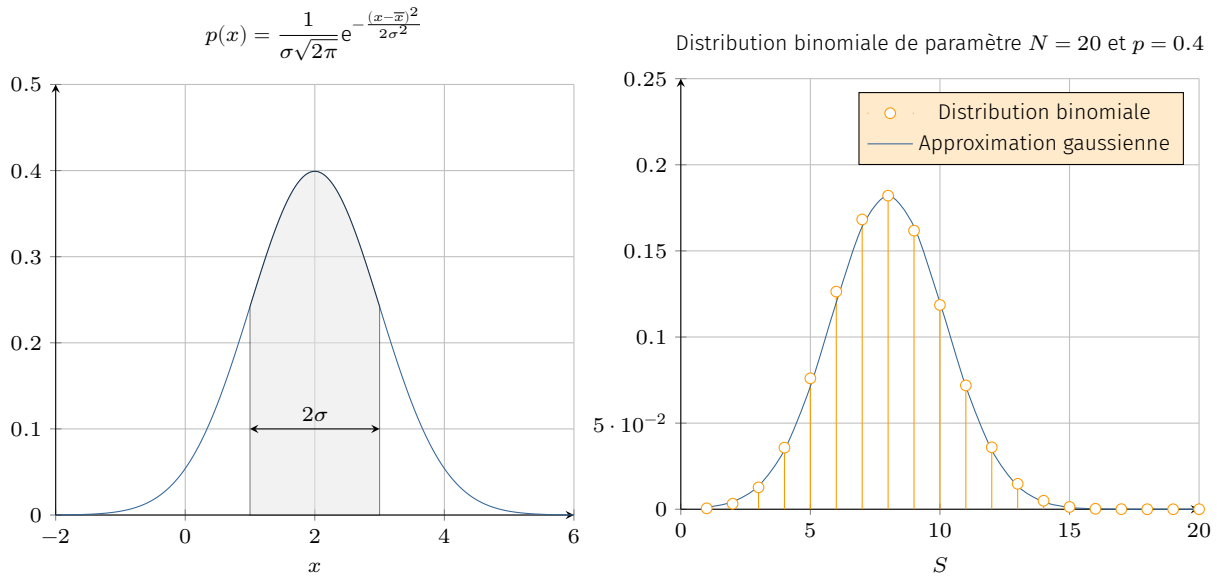


FIG. A.2 : Théorème de la limite centrale : à gauche l’allure d’une gaussienne – à droite, l’illustration du théorème de la limite centrale sur l’exemple de la distribution binomiale.

### Distribution binomiale

Considérons un jeu de pile ou face et notons

$$\begin{cases} p & \text{probabilité que pile sorte,} \\ q & \text{probabilité que face sorte.} \end{cases} \quad \text{avec } p + q = 1$$

On joue  $N$  fois à “pile ou face” et l’on cherche la probabilité  $P(n, N)$  que pile sorte  $n$  fois. La probabilité de sortir  $n$  fois de suite “pile” puis de sortir  $N - n$  fois de suite “face” vaut  $p^n q^{N-n}$ . Or il y a  $C_N^n$  façons de sortir  $n$  “pile” parmi les  $N$  lancés. Ainsi, la loi de distribution s’écrit

$$P(n, N) = \frac{N!}{n!(N - n)!} p^n q^{N-n} \quad \heartsuit \quad (A.6)$$

On dit alors que  $n$  suit la loi binomiale (ou de Bernoulli) de paramètres  $N$  et  $P$ .

**Exercice** – 1000 personnes choisissent un nombre entier entre 1 et 100. Quel est la probabilité  $P$  pour qu’au moins deux personnes ait choisi le nombre 35 ?

Rép. Notons  $P'$  la probabilité de l’événement complémentaire à savoir celle pour que 35 soit choisi par une personne au plus :  $P' = P(0, 1000) + P(1, 1000)$  avec  $p = 1/100$  et  $q = 99/100$ . Ainsi

$$P' = p^0 q^{1000} + 1000 p q^{999} = 4,8 \cdot 10^{-4} \Rightarrow P = 99,95\%$$

On a bien  $\sum_n P(n, N) = 1$  puisque

$$\sum_{n=0}^N C_N^n p^n q^{N-n} = (p + q)^N = 1 \quad (A.7)$$

Le nombre moyen  $\bar{n}$  se calcule comme suit

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N nP(n, N) = \sum_{n=0}^N nC_N^n p^n q^{N-n}$$

Or en dérivant par rapport à  $p$  la relation (A.7) on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p} \sum_n C_N^n p^n q^{N-n} &= \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N \\ \sum_n nC_N^n p^{n-1} q^{N-n} &= N(p+q)^{N-1} \\ \frac{1}{p} \sum_n nC_N^n p^n q^{N-n} &= N \end{aligned}$$

On reconnaît dans le terme de gauche,  $\bar{n}/p$  d'où

$$\bar{n} = Np \quad \heartsuit \quad (\text{A.8})$$

## Distribution de Poisson

La loi de Poisson est bien adaptée aux événements aléatoires et rares. On peut obtenir cette loi en considérant la distribution binomiale avec  $n \ll N$  grand et  $p$  très petit tout en gardant  $\bar{n} = Np \ll N$  fini non nul. Dans ce cas, on peut remplacer  $C_N^n$  par

$$C_N^n = \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1)}{n!} \simeq \frac{N^n}{n!} \quad \text{car } n \ll N$$

De plus, on a

$$\ln q^{N-n} = \ln(1-p)^{N-n} = (N-n) \ln(1-p) \simeq -Np \quad \text{car } p \ll 1 \quad \text{et } n \ll N$$

Finalement la loi tend vers

$$P_\lambda(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad \text{avec } \lambda = \bar{n}$$

**Exercice** – La probabilité qu'un lapin soit albinos vaut  $p = 1/1000$ . Quelle est la probabilité  $P(3)$  de trouver 3 lapins dans un groupe de 1000 lapins.

Rép. ici  $\lambda = 1$  et donc  $P_1(3) = \frac{1^3}{3!} e^{-1} \simeq 6\%$

La loi de Poisson décrit bien les phénomènes de comptage lorsque

- ▶ la probabilité de détection est proportionnelle à la durée  $\delta t$  et vaut  $\frac{1}{\tau} \delta t$ .
- ▶ La détection à l'instant  $t$  est indépendante des détections antérieures.
- ▶ La probabilité d'une double détection pendant la durée  $\delta t$  est négligeable (ce qui suppose  $\tau \gg \delta t$ )

Dans ce cas, la probabilité de détecter  $n$  événement vaut alors

$$P(n) = \frac{(t/\tau)^n}{n!} e^{-t/\tau}$$

# APPROXIMATION DE MAXWELL-BOLTZMANN

# B

Nous constatons tous les jours que, dans les conditions ordinaires, les lois sur les gaz moléculaires ne dépendent pas de la nature (bosons ou fermions) des particules. La raison est liée au fait que l'on peut utiliser l'approximation de Maxwell-Boltzmann pour déterminer la fonction de partition du gaz parfait. Nous revenons ici en détail sur cette approximation ainsi que sur ces conditions de validité.

B.1 Fermions et bosons . . .	67
B.2 Approximation de Maxwell-Boltzmann . . . . .	68
B.3 Validité de l'approximation classique . . . . .	69
Cas d'un gaz de 2 bosons	70
Cas d'un gaz de 2 fermions	70
Conclusion . . . . .	70

## Version en ligne

[femto-physique.fr/physique\\_statistique/approximation-MB.php](http://femto-physique.fr/physique_statistique/approximation-MB.php)

## B.1 Fermions et bosons

La mécanique quantique nous enseigne que l'on ne peut pas distinguer les particules d'un système de  $N$  *particules identiques* occupant des *états délocalisés*. On dit que les particules sont *indiscernables*.

On rencontre notamment cette situation lors de l'étude :

- ▶ des états de translation dans un gaz moléculaire (théorie du gaz parfait);
- ▶ des états de translation dans un fluide d'électrons de conduction (théorie du métal);
- ▶ des états associés à un gaz de photon (théorie du rayonnement du corps noir).

De cette indiscernabilité il découle que **l'état du système n'est pas changé si l'on permute deux particules**. Ainsi la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  du système vérifie la propriété suivante :

$$|\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N)|^2 = |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)|^2$$

Deux cas se présentent alors :

1. La fonction d'onde est anti-symétrique vis à vis d'une permutation :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

Les particules ayant cette propriété sont appelés **fermions**<sup>1</sup>.

2. La fonction d'onde est symétrique vis à vis d'une permutation :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

Les particules ayant cette propriété sont appelés **bosons**<sup>2</sup>.

Dans la nature les particules sont, soit des fermions, soit des bosons. Tout dépend de leur spin.

1 : En hommage à Enrico Fermi (1901-1954). En 1926, Fermi énonce les lois de la mécanique statistique quantique, connues sous le nom de *statistique de Fermi*.

2 : En hommage au mathématicien et physicien indien Satyendranath Bose (1894-1974).

3 : Wolfgang Pauli (1900-1958) est un physicien suisse d'origine autrichienne. En travaillant sur l'effet Zeeman, il fut amené à énoncer le *principe d'exclusion* (1925) qui reste sa plus grande contribution au progrès de la physique atomique, lui valant le prix Nobel en 1945. Par ailleurs, il prédit l'existence du neutrino.

Lorsqu'une particule possède un spin demi-entier, il s'agit d'un fermion. On peut citer comme exemples, l'électron ( $S = 1/2$ ), le proton ( $S = 1/2$ ), le neutron ( $S = 1/2$ ), l'atome d'hélium  ${}^3\text{He}$  ( $S = 1/2$ ), etc. Les fermions obéissent au *principe d'exclusion de Pauli*<sup>3</sup>

### Principe d'exclusion de Pauli

Deux fermions identiques ne peuvent être dans le même état quantique.

Lorsqu'une particule possède un spin entier, il s'agit d'un boson. C'est le cas par exemple, du photon ( $S = 1$ ), de l'atome d'hélium  ${}^4\text{He}$  ( $S = 0$ ), du boson de Higgs ( $S = 0$ ), etc. Les bosons ne sont pas soumis au principe d'exclusion de Pauli et peuvent donc occuper le même état.

## B.2 Approximation de Maxwell-Boltzmann

Considérons un gaz de  $N$  particules identiques et indépendantes délocalisées dans un volume  $V$ . Rigoureusement, un gaz de bosons n'a pas le même comportement qu'un gaz de fermions. Par exemple, si l'on abaisse la température d'un système de bosons identiques et indépendants, ceux-ci pourront s'agglutiner sur le niveau fondamental alors que les électrons ne le pourront pas. Ce phénomène de condensation collective propre aux bosons est appelé *condensation de Bose-Einstein*<sup>4</sup> et explique le phénomène de superfluidité. Cette différence fondamentale entre fermions et bosons peut être négligée dans certaines conditions. En effet, à haute température et basse pression, la probabilité que deux particules occupent le même état est négligeable. Le principe de Pauli se trouve alors respecté *de facto*, aussi bien pour les bosons que pour les fermions. Dans ces conditions, dites classiques, les deux comportements tendent vers un comportement limite commun que l'on décrit par l'*approximation de Maxwell-Boltzmann*.

4 : Prévu théoriquement par Bose et Einstein en 1925, ce phénomène fut mis en évidence expérimentalement en 1995 avec des atomes de rubidium, par l'équipe américaine de Eric Cornell et Carl Wieman qui fut récompensée par un prix Nobel en 2001.

Dans ce cadre approximatif qui consiste à négliger la probabilité que deux particules occupent le même état, la fonction de partition  $Z$  du système s'exprime simplement à l'aide de la fonction de partition individuelle  $z$  et  $N$ . En effet, notons  $\epsilon_i$  les niveaux d'énergie (que nous supposons non dégénérés pour simplifier) et  $n_i$  le nombre de particules sur le niveau  $\epsilon_i$ . On a bien sûr

$$N = \sum_{\text{niveaux}} n_i \quad \text{et} \quad E_{\{n_i\}} = \sum_i n_i \epsilon_i$$

où  $\{n_i\}$  représente une configuration  $\{n_1, n_2, \dots\}$ .

- Si les particules sont discernables, il existe de nombreux états différents qui correspondent à la même configuration  $\{n_i\}$ . Par exemple, si l'on permute les particules, les états sont différents mais l'énergie ne change pas. Posons  $\omega_{\text{disc}}(\{n_i\})$ , le nombre de façons de placer  $n_1$  particules discernables sur le niveau  $\epsilon_1$ ,  $n_2$  sur  $\epsilon_2$ , etc. Tout d'abord, il y a  $N$  façons de choisir la première

particule que l'on va placer sur le niveau  $\epsilon_1$ . Ensuite, il nous reste  $(N - 1)$  façons d'en choisir une deuxième etc. À la fin, on trouve  $N!$  façons de disposer les particules sur les niveaux. Cependant, lorsque l'on permute les particules d'un même niveau cela ne change pas l'état du système. Il faut donc diviser par  $n_i!$ , ceci pour tous les niveaux, pour obtenir le nombre d'états différents. On trouve donc

$$\omega_{\text{disc}}(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots}$$

états différents correspondant à une configuration  $\{n_i\}$ . Ainsi la fonction de partition, dans le cas discernable peut s'écrire

$$Z_{\text{disc}} = \sum_{\{n_i\}} \omega_{\text{disc}}(\{n_i\}) e^{-\beta E_{\{n_i\}}} = \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{\prod_i n_i!} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i}$$

- Si les particules sont indiscernables, toute permutation laisse invariant l'état du système. Autrement dit,  $\omega_{\text{indisc}}(\{n_i\}) = 1$ . Par conséquent,

$$Z_{\text{indisc}} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i}$$

Dans le cadre de l'approximation de Maxwell-Boltzmann, la probabilité que deux particules occupent le même état est négligeable, de sorte que tous les  $n_i$  valent 0 ou 1. On a donc

$$Z_{\text{disc}} = \sum_{\{n_i\}} N! e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i} \quad \text{et} \quad Z_{\text{indisc}} = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i}$$

soit,

$$Z_{\text{disc}} = N! Z_{\text{indisc}}$$

Par ailleurs, on sait<sup>5</sup> que la fonction de partition d'un système de  $N$  particules indépendantes, identiques et discernables, vaut  $Z_{\text{disc}} = z^N$ , avec  $z$  la fonction de partition particulaire. Finalement, la fonction de partition de  $N$  particules indépendantes et indiscernables s'écrit, dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann

5 : Voir 2.3.

$$Z_{\text{indisc}} = \frac{1}{N!} z^N \quad \heartsuit \quad (\text{B.1})$$

## B.3 Validité de l'approximation classique

Cherchons à quelle condition l'approximation de Maxwell-Boltzmann est valide. Pour cela, traitons l'exemple simple d'un gaz de  $N = 2$  particules indiscernables indépendantes enfermées dans une boîte de volume  $V$  à la température  $T$  et calculons la fonction de partition selon que les particules sont des bosons ou fermions. On note  $\epsilon_i$  les niveaux d'énergie et  $E_{i,j}$  l'énergie du gaz lorsqu'une particule se trouve sur le niveau  $\epsilon_i$  et l'autre sur le niveau  $\epsilon_j$ .

### Cas d'un gaz de 2 bosons

L'énergie du système vaut  $E_{ij} = \epsilon_i + \epsilon_j$  lorsque  $i \neq j$  et  $E_{ii} = 2\epsilon_i$  lorsque les deux bosons occupent le même niveau. On a donc

$$Z_B = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2!} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} + \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2!} e^{-\beta\epsilon_i} \times e^{-\beta\epsilon_j} + \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i}$$

le facteur  $\frac{1}{2!}$  permet de tenir compte de l'indiscernabilité (permuter les deux bosons ne change pas l'état du système). De plus, si l'on utilise l'identité  $\sum_i x_i \sum_j x_j = \sum_{i,j \neq i} x_i x_j + \sum_i x_i^2$ , on obtient

$$Z_B = \frac{1}{2} [z^2(\beta, V) + z(2\beta, V)] \quad \text{avec} \quad z(\beta, V) = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

### Cas d'un gaz de 2 fermions

Ici, l'énergie du système s'écrit  $E = \epsilon_i + \epsilon_j$  avec  $i \neq j$  puisque les fermions ne peuvent pas occuper le même état (on suppose toujours pour simplifier qu'il y a un état par niveau). La fonction de partition vaut alors

$$Z_F = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2!} e^{-\beta\epsilon_i} \times e^{-\beta\epsilon_j} = \frac{1}{2!} \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \times \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} - \frac{1}{2!} \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i}$$

Autrement dit

$$Z_F = \frac{1}{2} [z^2(\beta, V) - z(2\beta, V)]$$

### Conclusion

D'après la formule (B.1), l'approximation classique donne

$$Z_{MB} = \frac{1}{2!} z^2(\beta, V)$$

On voit sur cet exemple que  $Z_F$  et  $Z_B$  tendent vers  $Z_{MB}$  si

$$z(2\beta, V) \ll z^2(\beta, V) \quad (\text{B.2})$$

On a déjà montré que la fonction de partition d'une particule enfermée dans une boîte de volume  $V$ , vaut

$$z = (2\pi m k_B T)^{3/2} \frac{V}{h^3} = \frac{V}{\lambda_{th}^3}$$

où  $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$  est la *longueur d'onde thermique de De Broglie*. Ainsi, la condition de validité (B.2) équivaut à

$$\frac{V}{2\sqrt{2}\lambda_{th}^3} \ll \frac{V^2}{\lambda_{th}^6} \quad \text{soit} \quad \lambda_{th} \ll V^{1/3}$$

Ce résultat se généralise pour un gaz de  $N$  particules. On montre qu'il faut alors remplacer  $V$  par le volume rapporté au nombre de

particules :

$$\lambda_{\text{th}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = d \quad \heartsuit \quad (\text{B.3})$$

où  $d$  représente la distance inter-particules. En d'autres termes, les effets quantiques interviennent lorsque la longueur d'onde de De Broglie devient comparable ou supérieur à la distance moyenne qui sépare les particules.

Étudions quelques cas.

- ▶ Pour un fluide d'électrons libres dans un cristal de cuivre (à 300 K), on a  $\lambda_{\text{th}} \sim 1 \text{ nm}$  et  $d \sim 0,1 \text{ nm}$  (maille du réseau). La condition (B.3) n'est pas remplie. Les effets quantiques sont donc importants.
- ▶ Pour un gaz parfait d'Hélium 4, on a :
  - à 300 K sous 1 bar,  $d \sim 1 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{th}} \sim 10^{-11} \text{ m}$ . Les effets quantiques sont donc négligeables et l'approximation de Maxwell-Boltzmann suffisante.
  - En revanche, à 1 K et sous 1 bar on obtient  $d \sim 10^{-10} \text{ m}$  et  $\lambda_{\text{th}} \sim 1 \text{ nm}$ . Les effets quantiques sont prépondérants à très basse température.

En conclusion, on retiendra que pour un gaz moléculaire, si la température est supérieure à quelques dizaines de kelvin, les effets quantiques sont négligeables. Le caractère fermionique ou bosonique n'est visible qu'aux basses températures. En revanche, pour un fluide d'électrons, de part la faible masse de l'électron, le caractère quantique est primordial même aux températures ambiantes. La loi du gaz parfait est alors inopérante.





# DISCUSSION AUTOUR DU CALCUL DE $Z_{el}$

# C

La physique statistique permet de trouver les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait moléculaire à partir du calcul de la fonction de partition  $Z$  qui intervient dans la loi de Boltzmann. La plupart des ouvrages mènent ce calcul en tenant compte des différents états internes moléculaires (états de vibration, de rotation, électroniques). Cependant, la prise en compte des états électroniques produit, en principe, la divergence de la fonction de partition. Rarement mentionné, ce problème est souvent éludé et le lecteur invité à admettre une formule approximative qui, comme nous allons le voir, n'a rien de trivial.

C.1	Position du problème . . .	73
	Rappels sur la fonction de partition électronique . . .	73
	Quel est le problème? . . .	74
C.2	Solution du problème . . .	75
	Analyse qualitative . . . . .	75
	Quantifions... . . . . .	76
	Que se passe-t-il si l'on chauffe? . . . . .	77
C.3	Conclusion . . . . .	78

## Version en ligne

[femto-physique.fr/physique\\_statistique/partition-electronique.php](http://femto-physique.fr/physique_statistique/partition-electronique.php)

## C.1 Position du problème

### Rappels sur la fonction de partition électronique

Les propriétés thermodynamiques d'un système en équilibre avec un thermostat de température  $T$  sont entièrement déterminées par la fonction de partition  $Z$  qui intervient dans la loi de distribution de Boltzmann :

$$P_n = \frac{\Omega(E_n)}{Z} e^{-\beta E_n} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{et} \quad k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Dans cette loi,  $P_n$  désigne la probabilité de trouver le système avec une énergie  $E_n$  et  $\Omega(E_n)$  le nombre de micro-états correspondant à cette énergie. Pour un système macroscopique, la fonction  $\Omega(E_n)$  croît en général extrêmement vite alors que la fonction  $e^{-\beta E_n}$  décroît très rapidement, de sorte que  $P_n$  est une fonction très piquée autour d'une valeur moyenne de l'énergie.

La fonction de partition  $Z$  s'obtient à partir de la condition de normalisation de la loi de probabilité. On trouve

$$Z = \sum_n \Omega(E_n) e^{-\beta E_n}$$

où l'on somme sur les niveaux d'énergie.

Considérons maintenant un *gaz parfait* de  $N \gg 1$  molécules *indépendantes* et *indiscernables* (états de translations délocalisés). Dans l'hypothèse où les différents degrés de liberté (translation, rotation,

vibration, états électroniques) sont indépendants, on peut mettre la fonction de partition d'un gaz parfait moléculaire sous la forme :

$$Z = \frac{z^N}{N!} \quad \text{avec} \quad z = z_{tr} z_{rot} z_{vib} z_{el}$$

où  $z$  est la fonction de partition associée aux états d'une seule molécule. Ce qui nous préoccupe ici est le calcul de la fonction de partition électronique :

$$z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\beta \epsilon_1} + g_2 e^{-\beta \epsilon_2} + \dots$$

en prenant le niveau fondamental comme origine des énergies et en notant  $g_n$  les dégénérescences des niveaux électroniques d'énergie  $\epsilon_n$ .

### Quel est le problème ?

Pour illustrer la difficulté que soulève le calcul de  $z_{el}$ , prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène. La mécanique quantique nous enseigne que l'énergie de l'électron est quantifiée et dépend d'un nombre quantique *via* la relation (en prenant l'origine des énergies au niveau fondamental)

$$\epsilon_n = \epsilon_0 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \quad \text{avec} \quad \epsilon_0 = 13,60 \text{ eV} \quad \text{et} \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{C.1})$$

$\epsilon_0$  représente l'énergie d'ionisation de l'hydrogène. L'analyse quantique montre que chaque niveau d'énergie (fixée par  $n$ ) possède une dégénérescence  $g_n = 2n^2$  (si l'on tient compte du spin). Dans ce contexte, la fonction de partition électronique s'écrit

$$z_{el} = \sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 e^{-\beta \epsilon_0 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)}$$

Le premier terme de la série vaut  $z_{el,1} = 2$  et le second vaut  $z_{el,2} = 8e^{-0,75\beta\epsilon_0}$  qui dépend de la température par l'intermédiaire de  $\beta = 1/k_B T$ . Pour fixer les idées, prenons  $T = 300 \text{ K}$  (on peut retenir que  $k_B T \simeq 25 \text{ meV}$  à température ambiante) : on obtient  $\beta\epsilon_0 \simeq 525$ , soit  $z_{el,2} \simeq 5 \cdot 10^{-171}$  ! On est naturellement tenté de négliger ce terme ainsi que tous les autres devant le premier. Cependant, quand on y regarde de plus près, on s'aperçoit que la somme ne contient que des termes positifs qui, de surcroît, ne tendent pas vers zéro quand  $n \rightarrow \infty$  (cf. FIG. C.1).

Il est facile de se rendre compte que la série diverge puisque l'on a

$$z_{el} = \sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 e^{-\beta \epsilon_0 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)} > \sum_{n=1}^{\infty} 2e^{-\beta \epsilon_0} = \infty$$

La fonction de partition n'est alors plus définie et le calcul des propriétés thermodynamiques telles que la pression où l'énergie interne devient impossible. Certains auteurs n'hésitent pas à parler du *paradoxe de la fonction de partition électronique*[7], invoquant que si

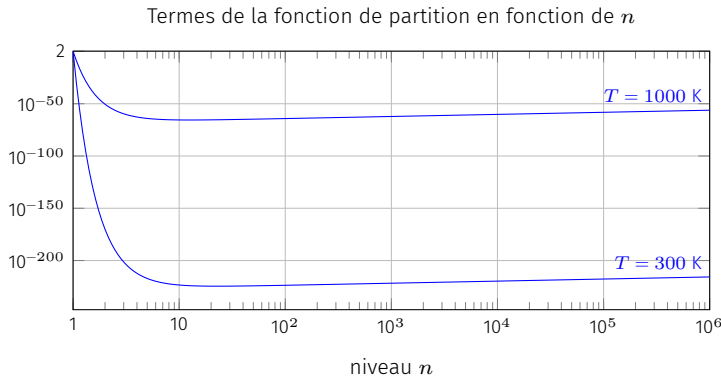


FIG. C.1 : Représentation de  $f(n) = 2n^2 e^{-\beta\epsilon_0(1-\frac{1}{n^2})}$  pour deux températures.

$z_{el} = \infty$ , l'atome présente alors une probabilité nulle de se trouver dans son état fondamental, ce qui est contraire à l'expérience<sup>1</sup>.

Il est clair que l'exemple de l'hydrogène, bien qu'irréaliste (puisque l'on sait bien que les atomes d'hydrogène forment des molécules de di-hydrogène) n'a été choisi que pour mettre en évidence le problème. Cependant, il faut bien avoir à l'esprit que le problème pointé ici n'est pas spécifique à l'hydrogène, mais concerne *tous les gaz moléculaires*. En effet, une molécule présente toujours des états électroniques correspondant à des orbites très éloignées, que l'on appelle états de Rydberg, et pour lesquelles la molécule se comporte comme un ion hydrogénoïde. Pour ces états, on trouve des niveaux obéissant à une loi du type (C.1) qui mène inmanquablement à la même divergence de la fonction de partition électronique.

Curieusement, ce problème n'est que rarement mentionné dans les cours de physique statistique. On trouve par exemple une allusion sous la forme d'un exercice dans [8]. Dans la plupart des ouvrages, on se contente d'affirmer que seuls les premiers termes de la somme importent, car les facteurs de Boltzmann ( $e^{-\beta\epsilon_n}$ ) deviennent très vite négligeables aux températures usuelles. Souvent, les premiers niveaux excités se trouvent à quelques eV du niveau fondamental quand  $k_B T$  est de l'ordre de 25 meV, de sorte que l'on utilise l'approximation suivante :

$$z_{el} \simeq g_0$$

Bien que ces arguments soient incorrects sur le plan de la rigueur, nous allons montrer que cette approximation est effectivement justifiée, mais non triviale.

## C.2 Solution du problème

### Analyse qualitative

Il est clair que le problème provient du fait qu'il existe un nombre infini d'états possibles dans un intervalle d'énergie finie.

Revenons un peu sur le modèle quantique de l'atome d'hydrogène. La formule donnant les niveaux d'énergie en fonction du nombre quantique s'obtient en considérant un électron dans le champ attractif d'un proton ponctuel. Autrement dit, il s'agit d'un électron et d'un

1 : On pourrait rétorquer qu'un événement de probabilité nulle n'est pas incompatible avec son existence. Par exemple, si l'on demande à une personne de donner un nombre réel entre 0 et 1, il peut le faire bien que la probabilité qu'un chiffre sorte est nulle si tous les nombres entre 0 et 1 sont équiprobables. C'est pourquoi, le terme de paradoxe est sans doute discutable.

proton dans une boîte de volume infini. Par ailleurs, la mécanique quantique nous enseigne que le rayon orbital le plus probable, c'est-à-dire la distance à laquelle la probabilité radiale est maximale, varie comme  $n^2$ . Ainsi, les niveaux d'énergie correspondant à des grands  $n$  correspondent aussi à des électrons très éloignés du noyau. Or, expérimentalement le volume disponible est fini! Nous avons là une piste intéressante qu'il faut explorer et qui permet de justifier que le nombre d'états électroniques accessibles est bien fini. La fonction de partition n'est plus une somme infinie mais bien une somme finie puisque sinon, à partir d'un certain  $n$ , l'électron se retrouverait en dehors de la boîte! Voilà un argument suffisant pour affirmer que la fonction ne diverge plus.

Ceci étant dit, cet argument qualitatif ne suffit pas pour justifier l'approximation

$$z_{el} \simeq g_0$$

Pour cela, on est bien obligé de quantifier.

### Quantifions...

Compte tenu des arguments précédents, le problème consiste donc à trouver un critère permettant de connaître le nombre de termes qu'il faut considérer d'après les contraintes expérimentales qui imposent un volume fini. Ensuite, on pourra estimer la fonction de partition électronique.

Considérons la situation usuelle d'un gaz occupant un volume de l'ordre de  $1 \text{ m}^3$ . Pour simplifier, supposons que l'enceinte qui contient le gaz est une sphère de rayon  $R \simeq 1 \text{ m}$ . D'après le modèle de Bohr, le niveau  $n$  correspond à une orbite de rayon

$$r_n = n^2 a_0 \quad \text{avec} \quad a_0 \simeq 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Le volume étant fini, posons que les états accessibles doivent obéir au critère

$$r_n < R \quad \text{soit} \quad n < 10^5 = n_{\max}$$

Exprimons la fonction de partition, dorénavant tronquée :

$$z_{el} = \sum_{n=1}^{n_{\max}} 2n^2 e^{-\beta\epsilon_0(1-\frac{1}{n^2})} = 2 + 8e^{-0,75\beta\epsilon_0} + 18e^{-0,89\beta\epsilon_0} + \dots + 2n_{\max}^2 e^{-\beta\epsilon_0} \quad (\text{C.2})$$

On voit que les termes exponentiels tendent très vite vers  $e^{-\beta\epsilon_0}$ . On peut majorer  $z_{el}$  en remplaçant les facteurs exponentiels par  $e^{-0,75\beta\epsilon_0}$ . On a alors

$$0 < z_{el} - 2 < \sum_{n=2}^{n_{\max}} 2n^2 e^{-0,75\beta\epsilon_0} = 2 + e^{-0,75\beta\epsilon_0} \sum_{n=2}^{n_{\max}} 2n^2$$

On montre facilement (par récurrence par exemple) que la somme

des carrés des entiers vaut

$$S_n = \sum_{k=2}^n k^2 = \frac{1}{3}n^3 + \frac{1}{2}n^2 + \frac{1}{6}n - 1$$

Pour  $n$  très grand, on peut approcher  $S_n$  par  $n^3/3$  de sorte que

$$0 < z_{\text{el}} - 2 < \frac{2}{3}n_{\text{max}}^3 e^{-0,75\beta\epsilon_0} \quad \text{pour } n_{\text{max}} \gg 1$$

Pour un gaz 300 K, dans un volume  $V \simeq 1 \text{ m}^3$ , on obtient

$$0 < z_{\text{el}} - 2 < 3 \cdot 10^{-157} \quad \text{soit } z_{\text{el}} \simeq 2$$

Seul le premier terme compte donc.

Le lecteur attentif aura remarqué que si le volume disponible augmente, le nombre d'états accessibles augmente également. Prenons le cas extrêmes où ce volume correspond à celui d'une sphère englobant tout l'univers observable, ce qui correspond à un rayon  $R \sim 10^{26} \text{ m}$ . On en déduit  $n_{\text{max}} \simeq 10^{18}$  et

$$0 < z_{\text{el}} - 2 < 3 \cdot 10^{-118} \quad \text{d'où } z_{\text{el}} \simeq 2$$

Comme on peut le constater, l'approximation qui consiste à négliger les termes correspondant aux niveaux excités dans le calcul de la fonction de partition électronique est tout a fait justifiée. Pour des températures ordinaires, la fonction de partition des états électroniques s'écrit

$$z_{\text{el}} = g_0$$

## Que se passe-t-il si l'on chauffe ?

L'analyse précédente s'est effectuée pour une température ambiante. Or, la fonction de partition est une fonction qui croît avec la température. Il est alors légitime de s'interroger sur la validité de l'analyse à haute température.

Tout d'abord, à très haute température, lorsque  $k_b T$  devient comparable à l'énergie d'ionisation  $\epsilon_0$ , non seulement les niveaux électroniques excités se peuplent de façon significative mais la probabilité que l'électron quitte la molécule est tout aussi significative. Ces électrons sont alors délocalisés dans tout le volume de l'enceinte et le problème change de nature : on passe d'un gaz moléculaire à un plasma constitué d'ions, de molécules et d'électrons délocalisés.

Il n'est pas question ici d'étudier le problème de l'ionisation mais plutôt de chercher jusqu'à quelle température il est légitime de faire l'approximation couramment réalisée lors du calcul de la fonction de partition électronique. Pour cela revenons sur le cas de l'atome d'hydrogène et encadrons la valeur de  $z_{\text{el}}$ . À partir de la relation (C.2), on peut écrire

$$z_{\text{el}} = \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} 2n^2 e^{-\beta\epsilon_0(1-\frac{1}{n^2})} > 2 + \sum_2^{n_{\text{max}}} 2n^2 e^{-\beta\epsilon_0} \simeq 2 + \frac{2}{3}n_{\text{max}}^3 e^{-\beta\epsilon_0}$$

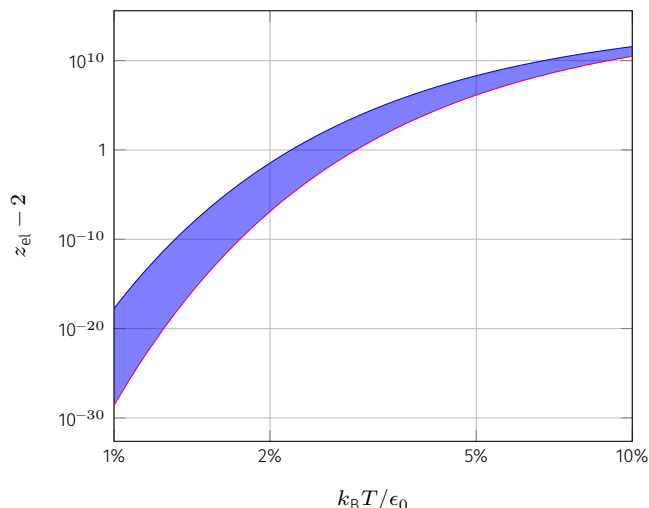


FIG. C.2 : Encadrement de  $(z_{el} - 2)$  en fonction de la température (échelle log-log) pour un volume  $V \sim 1 \text{ m}^3$  ( $n_{\max} = 10^5$ ).

Finalement, on peut encadrer la fonction de partition électronique par

$$\frac{2}{3} n_{\max}^3 e^{-\beta \epsilon_0} < (z_{el} - 2) < \frac{2}{3} n_{\max}^3 e^{-\frac{3}{4} \beta \epsilon_0}$$

Si l'on trace le majorant et le minorant en fonction de la température pour les conditions normales ( $n_{\max} = 10^5$ ), on trouve la courbe de la FIG. C.2. On constate que la fonction de partition s'écarte significativement du premier terme  $g_0 = 2$ , lorsque  $k_B T / \epsilon_0$  dépasse quelques %.

Pour l'atome d'hydrogène ( $\epsilon_0 = 13,6 \text{ eV}$ ), on trouve que l'approximation reste valide jusqu'à des températures de l'ordre de 2000 K. Notez que le phénomène d'ionisation n'intervient qu'à partir de 10 000 K.

### C.3 Conclusion

Nous avons vu comment la prise en compte de la taille finie du gaz permet de justifier l'approximation couramment utilisée lors du calcul de la fonction de partition électronique. Cette approximation est **non triviale : on ne peut se passer d'un calcul quantitatif pour l'expliquer**. On peut retenir qu'elle est justifiée jusqu'à des températures de l'ordre de 1000 K.

Notez qu'il arrive parfois que les premiers niveaux excités soient proches du niveau fondamental à cause du couplage spin-orbite. Dans ce cas, le facteur de Boltzmann  $e^{-\beta E_n}$  n'est pas forcément négligeable devant le premier terme ( $g_0$ ) et on doit le considérer. Pour les mêmes raisons que ceux discutés avec l'atome d'hydrogène, dès que l'on peut négliger un terme de Boltzmann correspondant à un état excité, tous les termes suivants sont alors négligeables et on écrira

$$z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\beta \epsilon_1}$$

**Exemple**

Le niveau fondamental du monoxyde d'azote (NO) présente une structure fine à cause du couplage spin-orbite. Ce niveau se dédouble en deux sous-niveaux : le niveau fondamental dégénéré 2 fois et le premier niveau excité dégénéré 4 fois dont l'énergie vaut  $\epsilon_1/k_B = 172$  K. Ainsi, la fonction de partition électronique de la molécule vaut, à température modérée

$$z_{\text{el}} = 2 + 4 e^{-172/T}$$

Les termes correspondants aux autres états excités sont négligés.





## Pour en savoir plus

- [1] Sara K. GRUMBACHER et al. «Self-organized criticality : An experiment with sandpiles». In : *Am. J. Phys* 61.4 (avr. 1993), p. 329-335 (cf. p. 2).
- [2] C. DOMB, TAYLOR et FRANCIS. *The Critical Point : A Historical Introduction to the Modern Theory of Critical Phenomena*. London, 1996 (cf. p. 2).
- [3] B. DUPLANTIER. «Mécanique statistique des polymères à deux dimensions». In : *Images de la physique - CNRS* (1987), p. 12-18 (cf. p. 2).
- [4] J. R. Drugowich de FELICIO et Valter L. LIBERO. «Updating Monte Carlo algorithms». In : *Am. J. Phys* 64.10 (oct. 1996), p. 1281-5 (cf. p. 2).
- [5] R. JULIEN. «De la réversibilité microscopique à l'irréversibilité macroscopique : une expérience numérique illustrative». In : *Bull. Un. Phys* 768 (nov. 1994) (cf. p. 3).
- [6] J. PERRIN. *Les Atomes*. Paris : Félix Alcan, 1913 (cf. p. 55).
- [7] SJ STRICKLER. «Electronic partition function paradox». In : *Journal of Chemical Education* 43.7 (1966), p. 364 (cf. p. 74).
- [8] B. DIU et al. *Physique statistique*. Paris : Hermann, 1989 (cf. p. 75).

symboles math



# Grandeurs physiques et symboles mathématiques

## Constantes physiques définies par le SI (valeurs exactes)

$h$	Constante de Planck	$6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}$
$c$	Vitesse de la lumière dans le vide	$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
$\Delta\nu_{\text{Cs}}$	Fréquence hyperfine du $^{133}\text{Cs}$	$9\,192\,631\,770 \text{ Hz}$
$e$	Charge élémentaire	$1,602\,176\,634 \times 10^{-9} \text{ C}$
$k_{\text{B}}$	Constante de Boltzmann	$1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$N_{\text{A}}$	Nombre d'Avogadro	$6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$R = k_{\text{B}}N_{\text{A}}$	Constante des gaz parfaits	$8,314\,462\,618 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$K_{\text{cd}}$	Efficacité lumineuse	$683 \text{ lm W}^{-1}$

## Autres constantes physiques

$G$	Constante gravitationnelle	$6,67430 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
$\epsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide	$8,85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
$\mu_0$	Perméabilité magnétique du vide	$1,256637062 \times 10^{-6} \text{ H m}^{-1}$
$m_{\text{e}}$	Masse de l'électron au repos	$9,10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
$m_{\text{p}}$	Masse du proton au repos	$1,672621923 \times 10^{-27} \text{ kg}$
$m_{\text{n}}$	Masse du neutron au repos	$1,674927498 \times 10^{-27} \text{ kg}$

## Grandeurs physiques

$\ell$	Libre parcours moyen (m)
$\gamma$	Facteur calorimétrique ou exposant adiabatique (sans unité)
$\hbar$	$h/2\pi$ (J/s)
$\mu$	Potentiel chimique (J)
$\mu_0$	Moment dipolaire magnétique (A.m <sup>2</sup> )
$\nu$	Fréquence (Hz)
$\Omega$	Nombre de micro-états (sans unité)
$\omega$	Vitesse angulaire, pulsation (rad.s <sup>-1</sup> )
$\vec{B}$	Champ magnétique (T)
$\vec{f}, \vec{F}$	Force (N)

$\vec{g}$	Champ de pesanteur (N.kg <sup>-1</sup> )
$\vec{L}$	Moment cinétique (J.s)
$\vec{S}$	Moment cinétique de spin (J.s)
$\phi$	Flux de particules s <sup>-1</sup>
$\rho$	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )
$\rho_e$	Densité d'état en énergie (J <sup>-1</sup> )
$D$	Coefficient de diffusion m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$d$	Densité (sans unité)
$E, \epsilon, U$	Énergies (J)
$F$	Énergie libre (J)
$g$	Dégénérescence (sans unité)
$H$	Enthalpie (J)
$h$	Enthalpie massique (J.kg <sup>-1</sup> )
$H_m$	Enthalpie molaire (J.mol <sup>-1</sup> )
$I$	Moment d'inertie (kg.m <sup>2</sup> )
$j_n$	Densité de courant particulaire (m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$M$	Masse molaire (kg.mol <sup>-1</sup> )
$m$	Masse (kg)
$N$	Nombre de particules (sans unité)
$n$	Quantité de matière (mol.)
$n^*$	Densité de particules (m <sup>-3</sup> )
$p$	Pression (Pa)
$Q$	Transfert thermique (J)
$S$	Entropie (J.K <sup>-1</sup> )
$S$	Surface (m <sup>2</sup> )
$S_m$	Entropie molaire (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$t$	Temps (s)
$T, \Theta$	Température (K)
$V$	Volume (m <sup>3</sup> )
$v$	Vitesse (m.s <sup>-1</sup> )
$W$	Travail (J)
$Z, z$	Fonction de partition (sans unité)

## Symboles mathématiques

$\stackrel{\text{def}}{=}$	Relation de définition
$\sim$	Égal en ordre de grandeur
$A \gg B$	$A$ très grand devant $B$
$A \ll B$	$A$ très petit devant $B$
$(\frac{\partial S}{\partial V})_{U,X}$	Dérivée partielle de $S$ par rapport $V$ , les variables $U$ et $X$ étant maintenues constantes
$\int_C \vec{A}(M) \cdot d\vec{\ell}$	Circulation de $\vec{A}$ le long du circuit $C$
$\iint_S \vec{A}(M) \cdot \vec{n} dS$	Flux d'un champ vectoriel $\vec{A}$
$\iiint_V f(M) d\tau$	Intégrale de volume
$\hat{H}$	Opérateur hamiltonien
$P_\ell$	Probabilité de trouver le système dans un micro-état particulier
$\sum_{\{\ell\}}$	Somme sur les états accessibles
$\bar{x}$	Espérance de la variable $x$
$\sigma_x$	Écart-type de la variable $x$
$\sigma_{xy}$	Covariance de deux grandeurs $x$ et $y$
$C_N^n$	Combinaison de $n$ parmi $N$



2023