



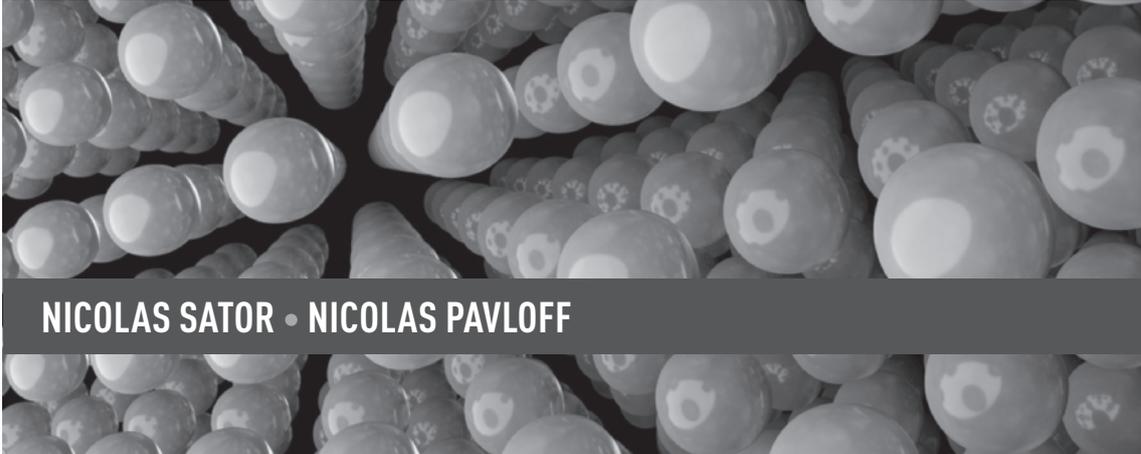
NICOLAS SATOR • NICOLAS PAVLOFF

Physique statistique

2^e
édition

LICENCE 3 & MASTER
SCIENCES DE LA MATIÈRE
ÉCOLES D'INGÉNIEURS

- Cours complet
- Outils fondamentaux
- Exercices d'application corrigés



Physique statistique

2^e
édition

deboeck **B**
SUPÉRIEUR

Chez le même éditeur (extrait du catalogue)

ASLANGUL C., *La théorie quantique. Initiation et premières applications*
ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 1. Fondements et premières applications. 2^e éd.*
ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 2. Développements et applications à basse énergie. 3^e éd.*
ASLANGUL C., *Mécanique quantique. 3. Corrigés détaillés et commentés des exercices et problèmes. 2^e éd.*
BASDEVANT J.-L., *Introduction à la physique quantique. 2^e éd.*
BASDEVANT J.-L., *La physique quantique et ses applications*
BASDEVANT J.-L., *15 leçons de mécanique quantique*
BASDEVANT J.-L., *Les principes variationnels de la physique. 4^e éd.*
BÉCHERRAWY T., *Optique géométrique*
BIEMONT É., *Spectroscopie atomique. Instrumentation et structures atomiques*
BIEMONT É., *Spectroscopie moléculaire. Structures moléculaires et analyse spectrale*
BRAQUART D., DHONT G., PENNACINO É., *Physique-chimie Capes & agrégation. Plans d'exposés et de montages*
CHAMPEAU R.-J., CARPENTIER R., LORGERÉ I., *Ondes lumineuses. Propagation, optique de Fourier, cohérence*
DANIEL J.-Y., PETER P., *Cosmologie. La science de l'Univers*
FRUCHART M., LIDON P., THIBIERGE E., CHAMPION M., LE DIFFON A., *Physique expérimentale. Optique, mécanique des fluides, ondes et thermodynamique*
GALTIER S., *Magnétohydrodynamique. Des plasmas de laboratoire à l'astrophysique*
GODET-LARTIGAUD J.-L., *Introduction à la thermodynamique*
HEWITT P., *Physique conceptuelle*
KRIVINE H., TREINER J., *Exercices et problèmes de physique statistique*
LANGLOIS D., *Relativité générale. Concepts élémentaires et applications astrophysiques*
MAYET F., *Physique nucléaire appliquée. 2^e éd.*
RAX J.-M., *Électromagnétisme. Milieux, structures, énergie*
RIEUTORD M., *Une introduction à la dynamique des fluides*
TAILLET R., *Optique physique. Propagation de la lumière. 2^e éd.*
WATZKY A., *Thermodynamique macroscopique*

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web :

www.deboecksuperieur.com

En couverture : Particules atomiques © PRILL Mediendesign/Fotolia
Maquette et mise en page des auteurs
Maquette de couverture : Primo&Primo
Couverture : SCM, Toulouse

Dépôt légal :
Bibliothèque royale de Belgique : 2022/13647/067
Bibliothèque nationale, Paris : août 2022
ISBN : 978-2-8073-3982-8

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme ou de quelque manière que ce soit.

© De Boeck Supérieur SA, 2022 - Rue du Bosquet 7, B1348 Louvain-la-Neuve
De Boeck Supérieur - 5 allée de la 2^e DB, 75015 Paris

Table des matières

| | |
|---|------------|
| Avant-propos | v |
| 1 Description microscopique d’un système macroscopique | 1 |
| 1.1 Micro-état d’un système | 2 |
| 1.2 Évolution déterministe des micro-états | 7 |
| 1.3 Passage du microscopique au macroscopique | 11 |
| 1.4 Nécessité d’une approche probabiliste | 16 |
| 1.5 Description statistique d’un système : les ensembles statistiques | 27 |
| 1.6 Exercices | 31 |
| 2 Ensemble statistique microcanonique | 37 |
| 2.1 Les postulats de la physique statistique à l’équilibre | 38 |
| 2.2 Dénombrement des micro-états accessibles | 39 |
| 2.3 Distribution de probabilité d’une variable interne macroscopique | 51 |
| 2.4 Discussion sur les fondements de la physique statistique* | 55 |
| 2.5 Exercices | 67 |
| 3 Thermodynamique statistique | 75 |
| 3.1 Température | 77 |
| 3.2 Entropie statistique | 83 |
| 3.3 Pression et potentiel chimique | 92 |
| 3.4 Entropie de Gibbs et théorie de l’information | 102 |
| 3.5 Irréversibilité et entropie | 110 |
| 3.6 Exercices | 126 |
| 4 Ensembles statistiques canonique et grand-canonique | 137 |
| 4.1 Ensemble canonique | 138 |
| 4.2 Ensemble grand-canonique | 159 |
| 4.3 Généralisation et équivalence des ensembles statistiques | 170 |
| 4.4 Exercices | 175 |
| 5 Gaz et liquides classiques | 199 |
| 5.1 Modèle de fluide simple | 200 |
| 5.2 Développement du viriel | 204 |
| 5.3 Approximation de champ moyen et équation d’état de van der Waals | 209 |
| 5.4 Structure microscopique d’un fluide et fonction de corrélation de paire | 222 |
| 5.5 Exercices | 228 |
| 6 Physique statistique quantique | 249 |
| 6.1 Distributions dans l’espace de Hilbert | 249 |
| 6.2 Paramagnétisme | 258 |
| 6.3 Contribution vibrationnelle à la capacité thermique des molécules diatomiques | 262 |
| 6.4 Particules indiscernables en mécanique quantique | 264 |
| 6.5 Contribution rotationnelle à la capacité thermique des molécules diatomiques | 274 |
| 7 Bosons | 279 |
| 7.1 Capacité thermique des solides : modèle de Debye | 279 |
| 7.2 Rayonnement du corps noir | 287 |
| 7.3 L’hélium liquide | 292 |
| 7.4 Condensation de Bose-Einstein | 298 |
| 8 Fermions | 307 |
| 8.1 Gaz de fermions libres dans une enceinte | 307 |
| 8.2 Gaz de fermions relativistes | 314 |
| 8.3 Naines blanches, masse de Chandrasekhar | 315 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 8.4 | Paramagnétisme de Pauli | 318 |
| 8.5 | Gaz bidimensionnel d ³ He | 321 |
| 8.6 | Diamagnétisme de Landau | 326 |
| 9 | Transition de phase – Théories de champ moyen | 331 |
| 9.1 | Ferromagnétisme | 331 |
| 9.2 | Théorie de Landau | 342 |
| 9.3 | Cristaux liquides | 350 |
| 9.4 | Transition tricritique : Modèle de Blume-Emery-Griffiths | 355 |
| 10 | Transition de phase – Variations spatiales du paramètre d’ordre | 363 |
| 10.1 | Théorie de Ginzburg-Landau | 363 |
| 10.2 | Dérivée fonctionnelle | 364 |
| 10.3 | Différentes configurations non homogènes | 366 |
| 10.4 | Déformation statique dans un cristal nématique | 372 |
| 10.5 | Théorie de Ginzburg-Landau de la supraconductivité | 375 |
| 11 | Transition de phase – Validité de la théorie de champ moyen – Lois d’échelles | 391 |
| 11.1 | Théorème de fluctuation-dissipation | 391 |
| 11.2 | Le champ moyen vu comme une approximation du col | 393 |
| 11.3 | Validité du champ moyen : le critère de Ginzburg | 398 |
| 11.4 | Quelques comparaisons | 400 |
| 11.5 | Comportement au voisinage du point critique | 402 |
| 11.6 | Invariance d’échelle | 405 |
| 12 | Percolation | 411 |
| 12.1 | Introduction | 411 |
| 12.2 | Évaluation du seuil de percolation p_c | 413 |
| 12.3 | Thermodynamique et exposants critiques | 416 |
| 13 | Dynamique des transitions de phase | 423 |
| 13.1 | Équation de Ginzburg-Landau dépendant du temps | 423 |
| 13.2 | Mouvement d’une paroi | 426 |
| 13.3 | Trempe rapide | 432 |
| 13.4 | Mécanisme de Kibble-Zurek | 436 |
| 13.5 | Disparition d’une phase | 438 |
| 14 | Condensats de Bose-Einstein de gaz dilués faiblement interagissants | 441 |
| 14.1 | L’équation de Gross-Pitaevskii | 441 |
| 14.2 | Le gaz piégé à température nulle dans l’état fondamental | 443 |
| 14.3 | Le gaz piégé à température finie | 448 |
| 14.4 | Le gaz infini et homogène à température finie | 454 |
| 14.5 | Excitations élémentaires | 455 |
| A | Compléments mathématiques | 461 |
| A.1 | Fonctions spéciales | 461 |
| A.2 | Intégrales gaussiennes | 462 |
| A.3 | La méthode du col | 463 |
| A.4 | Volume d’une hypersphère | 464 |
| A.5 | La méthode des multiplicateurs de Lagrange | 465 |
| A.6 | Transformée de Fourier et série de Fourier | 466 |
| A.7 | Calculs semi-classiques | 468 |
| A.8 | Théorèmes de Stokes et de Gauss-Ostrogradski | 469 |
| A.9 | Constantes physiques | 470 |
| | Index | 471 |

Avant-propos

Cet ouvrage s’adresse aux étudiants de troisième année de licence, de master, ainsi qu’aux élèves des écoles d’ingénieurs. Son contenu est fondé sur les enseignements que nous avons dispensés à Sorbonne Université (licence et master), à l’École normale supérieure de Cachan et à l’université Paris-Saclay (licence, master et magistère de physique fondamentale). Nous avons voulu souligner tant la richesse de la construction formelle de la physique statistique, que ses développements historiques et son vaste champ d’application illustré par des expériences, certaines très récentes. Les dimensions de ce livre n’ont pas permis de rendre justice à l’étendue des domaines dans lesquels la physique statistique est pertinente. Le choix des thématiques traitées a été orienté par des considérations pédagogiques, nos goûts personnels, nos axes de recherche et parfois également par la volonté d’aborder des aspects peu souvent étudiés dans les manuels classiques.

La lecture de ce manuel nécessite une connaissance des bases de la thermodynamique et des mécaniques classique et quantique¹. Le bagage mathématique requis est assez léger et une annexe présente les concepts et techniques qui pourraient faire défaut au lecteur. Chaque chapitre est illustré par de nombreux exercices corrigés, inspirés par des énoncés d’examen et de travaux dirigés, qui seront utilement complétés par la lecture d’*Exercices et problèmes de physique statistique* de H. Krivine et J. Treiner (Vuibert, 2016). Les premiers chapitres présentent des cas simples (comme le gaz parfait) pour se familiariser avec les concepts étudiés et se terminent par une série de problèmes présentant des situations plus originales et touchant de nombreux domaines de la physique. Dans la suite du livre, les exercices sont placés au cœur des chapitres pour développer des points techniques ou étudier des cas particuliers.

Hubert Krivine et Jacques Treiner nous ont formés et nous ont plus récemment poussés à entamer la rédaction de ce livre, nous leur exprimons notre profonde et amicale gratitude. Les connaissances précieuses, les critiques constructives et l’aide indéfectible apportées par Claude Aslangul et Dominique Mouhanna ont été essentielles. Qu’ils en soient chaleureusement remerciés. Notre reconnaissance va également à nos étudiants, dont les questions stimulantes ont façonné nos enseignements, ainsi qu’à tous nos collègues qui nous ont permis d’enrichir cet ouvrage et sa présentation : Xavier Campi, Bertrand Guillot, Thierry Hocquet, Thierry Jolicoeur, Pierre-Élie Larré, Mélanie Lebental, Guillaume Roux, Gregory Schehr, Marco Tarzia, Christophe Texier, Emmanuel Trizac et Pascal Viot.

¹ Le lecteur trouvera au fil des pages des références bibliographiques sur ces domaines de la physique pour compléter ses connaissances ou revoir un point particulier.

Cette deuxième édition a été enrichie par l’ajout de nouveaux exercices, d’une nouvelle section dédiée à l’étude de la fonction de corrélation de paire (section 5.4) et d’un nouveau chapitre consacré aux condensats de Bose-Einstein en interaction faible (chapitre 14). Nous avons également complété l’annexe A. Naila Betatache, Nicolas Dupuis, Thierry Hocquet, François Ravetta, Guillaume Roux et Christophe Texier nous ont aidés à corriger certaines imprécisions, nous leur en sommes très reconnaissants.

Certains ouvrages de physique statistique nous ont été particulièrement utiles :

- R. Balian, *Du microscopique au macroscopique* (Ellipses, 1982)
- L. Couture et R. Zitoun, *Physique statistique* (Ellipses, 1998)
- B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique* (Hermann, 1996)
- N. Goldenfeld, *Lectures on phase transitions and the renormalization group* (Addison-Wesley, 1992)
- R. Hakim, *Introduction à la mécanique statistique* (Masson, 1996)
- K. Huang, *Statistical mechanics* (John Wiley & Sons, 1987)
- H. Krivine et J. Treiner, *Exercices et problèmes de physique statistique* (Vuibert, 2016)
- R. Kubo, *Statistical mechanics, an advanced course with problems and solutions* (North-Holland, 1988)
- L. Landau et E. Lifchitz, *Physique théorique : physique statistique* (Ellipses, 1998)
- C. Ngô et H. Ngô, *Physique statistique : introduction* (Dunod, 2008)
- R. K. Pathria and P. D. Beale, *Statistical mechanics* (Academic Press, 2011)
- F. Reif, *Fundamental of statistical and thermal physics* (Mc Graw-Hill, 1985)
- J. P. Sethna, *Statistical mechanics : entropy, order parameters, and complexity* (Oxford University Press, 2006)
- R. H. Swendsen, *An introduction to statistical mechanics and thermodynamics* (Oxford University Press, 2012)

CHAPITRE 1

Description microscopique d'un système macroscopique

Si, dans un cataclysme, toute notre connaissance scientifique devait être détruite et qu'une seule phrase passe aux générations futures, quelle affirmation contiendrait le maximum d'information dans le minimum de mots ? N'est-ce pas l'hypothèse atomique à savoir « toutes les choses sont faites d'atomes, petites particules en agitation incessante, s'attirant mutuellement à petite distance les unes des autres et se repoussant si l'on cherche à trop les rapprocher ». Dans cette seule phrase vous verrez qu'il y a une énorme quantité d'information sur le monde, si on lui applique un peu d'imagination et de réflexion.

R. FEYNMAN¹ 1963

L'hypothèse atomique a fondé la physique moderne avant même d'être validée par les expériences de Jean Perrin² en 1908. Les objets qui nous entourent présentent deux aspects : l'un familier, observable à notre échelle macroscopique, l'autre qui échappe à nos sens, à l'échelle microscopique, celle des atomes. La compréhension des phénomènes physiques observables s'est développée avec succès au XIX^e siècle dans le cadre de théories construites indépendamment les unes des autres, comme la thermodynamique, l'hydrodynamique ou l'électromagnétisme de la matière. Ces théories des milieux continus traitent de grandeurs physiques définies de manière phénoménologique, à partir de mesures expérimentales (pression, température, champ de vitesse d'un fluide, champ magnétique...) et reposent sur des principes et des lois d'origine empirique. Par ailleurs, à l'échelle microscopique, le comportement des atomes est décrit par les lois fondamentales de la mécanique classique et, depuis le début du XX^e siècle, par celles de la mécanique quantique.

¹ Cette citation de Richard Feynman (1918-1988), physicien américain, lauréat du prix Nobel en 1965 pour ses travaux sur l'électrodynamique quantique, est tirée de son célèbre cours : *Le cours de physique de Feynman : Mécanique 1* par R. Feynman, R. Leighton et M. Sands (Dunod, 1999).

² Jean Perrin (1870-1942), physicien français, lauréat du prix Nobel en 1926 pour avoir offert une preuve expérimentale de l'existence des atomes en mesurant le nombre d'Avogadro par différentes méthodes. C'est la cohérence de ce faisceau de mesures, réalisées sur des phénomènes aussi variés que l'équilibre de sédimentation ou le mouvement brownien de petites billes en suspension dans de l'eau, qui convainquit les physiciens de la réalité des atomes. Le lecteur lira avec enthousiasme son ouvrage, *Les atomes* (Champs Flammarion, 1991) et découvrira l'histoire de l'atomisme et de ses controverses scientifiques dans le livre de H. Krivine et A. Grosman, *De l'atome imaginé à l'atome découvert, contre le relativisme* (De Boeck, 2015).

L'hypothèse atomique offre alors un cadre fondamental et unificateur pour comprendre les nombreuses propriétés de la matière macroscopique en terme de ses constituants microscopiques. Toutefois pour relever ce défi, la mécanique, qu'elle soit classique ou quantique, ne suffit pas. Ce changement d'échelle, de l'univers microscopique à notre monde macroscopique, doit être réalisé en s'appuyant sur la théorie des probabilités, élément fondateur de la physique statistique.

Ce chapitre débute par la présentation des deux descriptions, classique et quantique, de l'état microscopique d'un système, appelé *micro-état* (section 1.1). Nous montrerons ensuite dans le cadre de la mécanique classique comment l'évolution des micro-états (section 1.2) doit permettre en principe de déterminer l'état macroscopique du système (section 1.3). Mais en pratique, cette approche déterministe ne peut aboutir, il est indispensable de recourir aux probabilités (section 1.4) et d'introduire le concept d'*ensemble statistique* (section 1.5).

1.1 Micro-état d'un système

Les systèmes étudiés en physique statistique sont composés de nombreux constituants supposés élémentaires, que nous appellerons *particules* en toute généralité, et dont la taille individuelle fixe l'échelle microscopique du système considéré. Lorsque le nombre de particules N est très grand, il existe une séparation nette entre l'échelle *microscopique* (d'une particule) et l'échelle *macroscopique* du système (l'ensemble des $N \gg 1$ particules) et ce, indépendamment de la taille des particules. C'est bien sûr le cas des systèmes atomiques, dont les $N \sim 10^{23}$ particules sont des molécules, des atomes, ou des particules dites « élémentaires » (électrons, photons...). L'échelle microscopique est alors atomique, voire subatomique, c'est-à-dire inférieure au nanomètre (10^{-9} m) et l'échelle macroscopique est supérieure au micromètre, typiquement de l'ordre du centimètre ou du mètre. Plus généralement, le formalisme de la physique statistique peut être étendu à l'étude de systèmes dont les particules sont elles-mêmes observables à l'œil nu, sans être aussi nombreuses que dans un système atomique : les grains d'un tas de sable ($N \sim 10^9$ à 10^{11} par m^3), les voitures d'un trafic routier ($N \sim 10^2$ à 10^3), les étoiles d'une galaxie ($N \sim 10^{11}$), ou même les électeurs qui participent à un scrutin ($N \sim 10^6$). Ces « particules » très variées font intervenir des caractéristiques propres³ qui dépassent largement le cadre de cet ouvrage consacré aux systèmes atomiques.

À l'échelle microscopique l'état du système, appelé *micro-état*, est donné par l'ensemble des grandeurs qui caractérisent complètement l'état de chaque particule à un instant donné. Ces grandeurs microscopiques dépendent de la nature des particules (atomes, électrons, spins, voitures...), des propriétés que l'on souhaite étudier (thermodynamiques, magnétiques, électroniques...) et bien sûr de la théorie utilisée pour décrire l'état des particules à l'échelle microscopique (physique classique ou quantique). La mécanique quantique est la théorie fondamentale qui permet de comprendre les propriétés de la

³ Ces caractéristiques sont essentiellement liées aux types d'interactions entre les particules (friction entre grains de sable, attraction à longue portée entre les étoiles), à l'état d'équilibre ou hors d'équilibre du système et, dans le cas des êtres humains, à la possibilité même de modéliser leurs comportements individuels.

matière à l'échelle atomique⁴. Le micro-état d'un système est donc en toute rigueur de nature quantique. Dans nombre de situations, il est pourtant utile de recourir à la physique classique newtonienne pour décrire le micro-état d'un système atomique. D'abord parce que dans de larges domaines de conditions thermodynamiques, la description classique est une très bonne approximation, plus simple à appréhender que la description quantique. C'est le cas par exemple de la plupart des gaz et liquides moléculaires (voir le chapitre 5). Ensuite, parce que la mécanique classique est la théorie fondamentale sur laquelle a été fondée la physique statistique au XIX^e siècle, avant la découverte de la mécanique quantique. Elle est donc essentielle pour comprendre les travaux de ses fondateurs. La description classique offre enfin une approche intuitive qui permet de mieux saisir les aspects probabilistes propres à la physique statistique.

Voyons comment caractériser précisément le micro-état d'un système atomique, d'abord dans le cadre d'une description classique, puis dans celui d'une description quantique.

1.1.1 Description classique

En mécanique classique newtonienne, l'état dynamique d'une particule de masse m sans structure interne⁵ est complètement caractérisé par sa position \vec{r} et par son impulsion $\vec{p} = m\vec{v}$, où \vec{v} est la vitesse de la particule. En effet, connaissant ces deux grandeurs vectorielles propres à la particule à un instant donné, ainsi que la force exercée sur elle par les autres particules et par un éventuel champ extérieur, son mouvement est déterminé par le principe fondamental de la dynamique. Dans le cadre de la formulation hamiltonienne⁶ de la mécanique classique, sur laquelle repose la physique statistique, les grandeurs vectorielles \vec{r} et \vec{p} sont remplacées par des grandeurs scalaires, les *coordonnées généralisées* q_i et leurs *impulsions généralisées* (ou *moments conjugués*) p_i , où $i = 1, 2, \dots, f$. Le *nombre de degrés de liberté* f est par définition le nombre de coordonnées généralisées nécessaires pour spécifier la position de la particule au cours du temps. Par exemple, la position d'une particule évoluant dans un espace à trois dimensions est repérée par $f = 3$ coordonnées, cartésiennes ($q_1 = x$, $q_2 = y$ et $q_3 = z$) ou sphériques ($q_1 = r$, $q_2 = \theta$ et $q_3 = \phi$). En revanche, une particule se déplaçant à la surface d'une sphère n'a que $f = 2$ degrés de liberté (les deux angles $q_1 = \theta$ et $q_2 = \phi$). L'approche hamiltonienne a ainsi l'avantage de ne faire intervenir que des grandeurs scalaires et de traiter les mouvements de translation et de rotation sous une forme unifiée, q_i pouvant désigner une longueur ou un angle. En l'absence de champ magnétique et lorsque les coordonnées sont cartésiennes⁷, l'impulsion généralisée est simplement la quantité de mouvement $p_i = m\dot{q}_i$, où le point désigne une dérivée par rapport au temps.

⁴ Les bases de la mécanique quantique sont présentées dans le livre de J.-L. Basdevant, *Introduction à la physique quantique : Cours, exercices et problèmes corrigés* (Vuibert, 2012). Pour une étude plus approfondie, le lecteur plongera dans les trois tomes de *Mécanique quantique* de C. Aslangul édités chez De Boeck Supérieur.

⁵ Les effets dus à la structure interne des atomes sont négligés lorsque l'on ne tient pas compte de leur structure électronique. Une répartition asymétrique des charges électroniques au sein d'un atome, ou *a fortiori* d'une molécule, engendre un moment dipolaire qui modifie les interactions avec les autres particules et donc l'état dynamique de chaque particule.

⁶ Pour se familiariser avec les bases de la mécanique analytique, le lecteur consultera l'ouvrage de J.-L. Basdevant, *Le principe de moindre action et les principes variationnels en physique* (Vuibert 2010).

⁷ L'impulsion généralisée associée à une coordonnée angulaire est un moment cinétique (voir la note 24 du chapitre 4).

Le micro-état d’un système constitué de N particules (sans structure interne) de masse m est donc donné par l’ensemble des N vecteurs positions \vec{r}_j et des N vecteurs impulsions \vec{p}_j de chaque particule $j = 1, 2, \dots, N$, ou de manière équivalente, dans le cadre de la formulation hamiltonienne, par les $f = Nd$ coordonnées généralisées q_i et les $f = Nd$ impulsions généralisées p_i , où $i = 1, 2, \dots, Nd$ et où $d = 1, 2$ ou 3 est la dimension de l’espace dans lequel évoluent les particules. Notons que $2f = 2Nd$ grandeurs scalaires sont donc nécessaires pour déterminer le micro-état du système. Dans la suite, on notera un micro-état

$$(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \{\vec{r}_j, \vec{p}_j\} = \{q_i, p_i\} ,$$

où les indices $j = 1, 2, \dots, N$ et $i = 1, 2, \dots, Nd$ courent respectivement sur les particules et sur l’ensemble des degrés de liberté, et où \mathbf{q} et \mathbf{p} sont deux vecteurs à f composantes représentant l’ensemble des positions et des impulsions des N particules respectivement.

De manière imagée, bien qu’il échappe en pratique à l’observation, le micro-état d’un système atomique est une photographie prise à un instant donné, suffisamment précise pour révéler les positions de toutes les particules et sur laquelle seraient représentées les vecteurs impulsions (voir la figure 1.1).

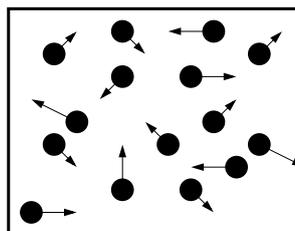


Figure 1.1. Représentation schématique d’un micro-état classique d’un système de particules à deux dimensions. Les flèches représentent le vecteur impulsion de chaque particule.

1.1.2 Description quantique

Dans le cadre de la mécanique quantique le micro-état d’un système est spécifié par la fonction d’onde $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t)$ à un instant t donné. Les f degrés de liberté sont les coordonnées généralisées et éventuellement les variables de *spin*, d’origine purement quantique. Le spin est une grandeur intrinsèque aux particules, tout comme la masse et la charge, qui joue un rôle fondamental en physique statistique, comme nous le verrons au chapitre 6.

La nature quantique d’un système va d’abord se manifester par la *quantification* de certaines grandeurs physiques qui le caractérisent et en particulier de l’énergie, lorsque les particules sont confinées dans un récipient ou qu’elles sont dans des états liés⁸. Le micro-état est ainsi complètement défini par f nombres quantiques dont les valeurs appartiennent à un ensemble *discret*. C’est une différence essentielle avec la description classique qui repose elle sur des variables microscopiques (positions et impulsions) dont les valeurs réelles sont *continues*. Notons que dans les exemples suivants, les systèmes ont le même nombre de degrés de liberté dans les descriptions classique et quantique, lorsque le spin des particules n’est pas pris en compte :

⁸ Des particules sont dans un état lié lorsqu’il faut fournir de l’énergie pour les dissocier.

- Une particule libre de masse m (sans spin) contenue dans un récipient cubique de côté de longueur L . Son état quantique est décrit par $f = 3$ nombres entiers strictement positifs, n_1 , n_2 et n_3 et son énergie est donnée par

$$E(n_1, n_2, n_3) = \frac{\hbar^2}{8mL^2} \sum_{i=1}^3 n_i^2, \quad (1.1)$$

où $\hbar \simeq 6,62607 \times 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck. Le micro-état du gaz parfait quantique constitué de N particules libres (sans interaction) est donc caractérisé par $f = 3N$ nombres entiers, $n_i > 0$, où $i = 1, 2, \dots, 3N$.

- Un oscillateur harmonique quantique à une dimension. Son état quantique est décrit par un unique nombre entier positif ou nul n et son énergie est donnée par

$$E(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad (1.2)$$

où $\hbar = h/2\pi$ et ω est la pulsation propre de l'oscillateur. Nous verrons à la section 4.1.5 que trois oscillateurs harmoniques (classiques ou quantiques) décrivent les vibrations d'un atome d'un solide cristallin autour de sa position d'équilibre (un oscillateur harmonique par direction de l'espace). Un solide constitué de N atomes peut ainsi être modélisé par un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques. Le micro-état d'un tel système est donc caractérisé par $f = 3N$ nombres entiers, $n_i \geq 0$, où $i = 1, 2, \dots, 3N$.

- Le spin \vec{s} d'une particule. Dans le cas le plus simple d'un spin $1/2$, l'état quantique est spécifié par la projection du spin selon un axe donné, qui ne peut prendre que deux valeurs : $+\hbar/2$ ou $-\hbar/2$. Au spin \vec{s} , on associe le moment magnétique⁹ $\vec{\mu}_M$, dont la projection vaut $+\mu_M$ ou $-\mu_M$. L'énergie d'interaction de la particule avec un champ magnétique \vec{B} est donnée par

$$E(s) = -\vec{\mu}_M \cdot \vec{B} = -\mu_M B s, \quad (1.3)$$

où la variable de spin s est sans dimension et vaut ± 1 . Dans la suite, on se placera dans le cas où $\mu_M > 0$. L'énergie est minimale ($E = -\mu_M B < 0$) lorsque $s = +1$: le spin a tendance à s'orienter dans le sens du champ magnétique. Pour étudier les propriétés magnétiques d'un solide cristallin constitué de N atomes, on néglige souvent les degrés de liberté associés aux mouvements des atomes et on ne s'intéresse qu'au système de N spins. Le micro-état de ce système est alors caractérisé par les $f = N$ variables de spin $s_i = \pm 1$, où $i = 1, 2, \dots, N$ (voir la figure 1.2). Comme nous le verrons à la section 4.2.1, ce modèle de spins $1/2$ a une portée très générale qui va au-delà des propriétés magnétiques de la matière, puisqu'il est utilisé pour décrire tout système dans lequel chaque particule ne peut être que dans *deux états*. Par exemple, dans un fluide, une position de l'espace est soit occupée par une particule, soit vide (modèle de gaz sur réseau, voir la page 163). Dans un alliage binaire, un site est occupé soit par un atome de type A , soit par un atome de type B . Lors d'un référendum, un électeur vote soit oui, soit non.

⁹ Le moment magnétique s'écrit $\vec{\mu}_M = g\gamma\vec{s}$, où γ est le facteur gyromagnétique et g est un nombre sans dimension, le facteur de Landé. Pour une particule de masse m et de charge $q \neq 0$, $\gamma = q/(2m)$. Pour l'électron (de masse m_e et de charge q_e), $g \simeq 2$ et $\mu_M \simeq \mu_B = q_e\hbar/(2m_e) \simeq 9,27 \times 10^{-24}$ J.T⁻¹, où μ_B est le magnéton de Bohr.

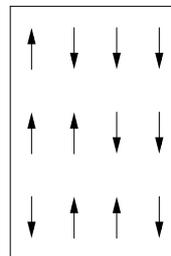


Figure 1.2. Représentation schématique d’un micro-état quantique d’un système de spins localisés aux nœuds d’un réseau carré. Les flèches vers le haut et vers le bas correspondent respectivement à une valeur de spin $s = +1$ et $s = -1$.

Lorsque *tous* les degrés de liberté d’un système sont décrits par la mécanique quantique, on recourt à la *physique statistique quantique*, que nous présenterons au chapitre 6. Le spin des particules joue alors un rôle fondamental et a des effets majeurs sur l’ensemble des propriétés physiques d’un système¹⁰. À la quantification des grandeurs physiques et à la discrétisation des micro-états s’ajoute une autre manifestation de la physique quantique, l’*indiscernabilité* des particules identiques, c’est-à-dire de même masse, de même charge et de même spin : on ne peut pas attribuer à chacune d’entre elles un état individuel (spécifié par des nombres quantiques), ni même une identité (par exemple un numéro). Seuls les états collectifs à N particules ont un sens physique. Ainsi, le micro-état d’un gaz quantique de N particules identiques est donné par $3N$ nombres quantiques (si l’on ne tient pas compte du spin), sans que l’on puisse attribuer un jeu de trois valeurs à chaque particule.

En revanche, dans le cadre de la *physique statistique classique*, chaque particule a ses propres position et impulsion, on peut donc en principe différencier les particules et attribuer une identité à chacune d’entre elles : les particules sont *a priori discernables* (voir la figure 1.1). Nous reviendrons sur ce point à la section 2.2. L’utilisation de la physique statistique classique n’empêche pas de décrire certains degrés de liberté internes à l’aide de la description quantique. Par exemple, les atomes d’un cristal étant localisés aux nœuds d’un réseau cristallin, on peut supposer que leurs positions d’équilibre sont fixées (description classique). Les atomes se comportent alors comme des particules discernables auxquelles on attribue une position d’équilibre et donc une identité. Ensuite, les oscillations des atomes autour de leurs positions d’équilibre peuvent être étudiées dans le cadre de la description classique ou quantique¹¹. Les degrés de liberté de spin sont eux nécessairement décrits par la mécanique quantique. Ainsi, le système de spins portés par des particules discernables, comme on le constate sur la figure 1.2, relève de la physique statistique classique, alors que le spin est intrinsèquement quantique. Il faut donc bien distinguer la notion de *statistique* (classique ou quantique), qui repose sur la nature même des particules (discernables ou indiscernables), de celle de *description*

¹⁰Pour le dire rapidement, c’est l’existence du spin et le principe d’exclusion de Pauli qui assurent la stabilité de la matière à toutes les échelles (voir le chapitre 20 de *Mécanique quantique : Tome 2, Développements et applications à basse énergie*, C. Aslangul (De Boeck Supérieur, 2015) et E.H. Lieb, *The stability of matter*, Rev. Mod. Phys. **48**, 553 (1976)).

¹¹De même, au chapitre 6, nous verrons que l’on peut traiter classiquement le mouvement de translation des molécules diatomiques d’un gaz parfait, alors que les degrés de liberté de rotation et de vibration, internes aux molécules, sont eux décrits par la mécanique quantique.

(classique ou quantique), qui indique la manière dont on décrit les différents degrés de liberté d’un système.

1.2 Évolution déterministe des micro-états

Étant initialement dans un certain micro-état, un système de N particules va évoluer suivant les lois fondamentales de la dynamique. En physique classique, le principe fondamental de la dynamique appliqué à chaque particule j détermine le micro-état du système à tout instant t :

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_j(t) = \vec{F}_j \quad \text{pour } j = 1, 2, \dots, N, \quad (1.4)$$

où \vec{F}_j est la force exercée sur la particule j par les $N-1$ autres particules (et éventuellement par un champ extérieur). Les solutions des N équations vectorielles couplées (1.4) donnent $\vec{r}_j(t)$ (et $\vec{p}_j(t)$) pour chaque particule j . En mécanique quantique, l’évolution de la fonction d’onde $\Psi(\mathbf{q}, t)$ du système est régie par l’équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{q}, t) = \hat{H}(\mathbf{q}, t) \Psi(\mathbf{q}, t), \quad (1.5)$$

où \hat{H} est l’opérateur hamiltonien du système. Dans le cadre de ces deux descriptions, classique et quantique, la dynamique du système est décrite par une équation différentielle (1.4) ou par une équation aux dérivées partielles (1.5). L’évolution des grandeurs physiques est donc *déterministe*. En mécanique classique, connaissant le micro-état initial, on peut en principe en déduire de manière univoque les micro-états futurs du système. En revanche, la mécanique quantique est intrinsèquement de nature probabiliste : si l’évolution de la fonction d’onde est bien déterministe, le micro-état n’est connu qu’en terme de probabilité par référence à un processus de mesure, la réduction du paquet d’ondes¹². Il faut donc bien distinguer les probabilités propres à la mécanique quantique des probabilités introduites en physique statistique.

En mécanique quantique, comme le montre l’équation (1.5), c’est l’opérateur hamiltonien \hat{H} du système qui contrôle l’évolution de la fonction d’onde. Dans le cadre de la description classique, plutôt que d’utiliser la notion de force et le principe fondamental de la dynamique (1.4), on choisit le formalisme unificateur de la mécanique analytique dans sa formulation hamiltonienne, qui repose, comme la mécanique quantique, sur la notion d’hamiltonien. Dans la suite, nous adopterons cette description classique pour développer l’approche probabiliste et présenter les bases de la physique statistique.

1.2.1 Hamiltonien

L’hamiltonien d’un système classique est la fonction des coordonnées et des impulsions généralisées qui exprime l’énergie d’un micro-état comme la somme de l’énergie cinétique et de l’énergie potentielle. Pour des particules sans structure interne et en l’absence de

¹²Par exemple, la probabilité d’observer une particule au voisinage du point \vec{r} à l’instant t , donnée par $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r}$, évolue de manière déterministe.

champ magnétique¹³, l'hamiltonien s'écrit :

$$H(\{q_i, p_i\}) = \underbrace{\sum_{i=1}^f \frac{p_i^2}{2m}}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{U_{\text{pot}}(q_1, q_2, \dots, q_f)}_{\text{énergie potentielle}}, \quad (1.6)$$

où l'indice i désigne les degrés de liberté du système. L'hamiltonien prend en compte les caractéristiques microscopiques du système, c'est-à-dire les paramètres décrivant chaque particule (masse, moment dipolaire ou magnétique, spin pour un système quantique...), ainsi que les interactions entre particules et éventuellement les interactions entre chaque particule et des champs extérieurs (électromagnétique, gravitationnel...). Le choix de la forme de l'hamiltonien, et en particulier de l'énergie potentielle, est donc au cœur du processus de modélisation d'un système physique.

Dans le cas très fréquent où N particules interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel central à deux corps $u(r)$ (par exemple le potentiel d'interaction de Lennard-Jones présenté à la section 5.1), l'hamiltonien s'écrit :

$$H(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\}) = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \sum_{i < j} u(r_{ij}), \quad (1.7)$$

où les indices i et j désignent à présent les particules et où r_{ij} est la distance entre les particules i et j . La somme sur i et j , telle que $i < j$, est effectuée sur les $N(N-1)/2$ paires de particules en interaction.

Si l'on néglige les interactions entre les particules devant leurs énergies cinétiques ou devant leurs énergies d'interaction avec un champ extérieur, les particules sont considérées comme *indépendantes* les unes des autres. Dans cette approximation, l'hamiltonien du système s'écrit sous la forme

$$H = \sum_{j=1}^N h_j, \quad (1.8)$$

où h_j est l'hamiltonien d'une particule, également appelé hamiltonien à un corps. Cette approximation, dont la validité dépend des conditions thermodynamiques (pression, température...) et des caractéristiques microscopiques du système, permet en général de calculer analytiquement les propriétés d'un système et nous l'utiliserons abondamment à titre pédagogique, en particulier dans les deux cas suivants, le premier classique, le second quantique :

- Le gaz parfait est bien sûr l'exemple le plus usuel : on suppose que $u(r) = 0$, quelle que soit la distance r entre deux particules¹⁴. L'hamiltonien (1.7) s'écrit

¹³En présence d'un champ magnétique, l'énergie cinétique s'exprime en fonction de l'impulsion et du potentiel vecteur \vec{A} (voir J.-L. Basdevant, *Le principe de moindre action et les principes variationnels en physique* (Vuibert, 2014)). Par ailleurs, si les particules ont une structure interne, comme c'est le cas des molécules polyatomiques, il faut prendre en compte dans l'hamiltonien (1.6), les énergies de vibration et de rotation (voir l'équation (4.41)).

¹⁴Il s'agit bien sûr d'une idéalisation. Les molécules d'un gaz, même dilué, interagissent fortement lors des collisions, modifiant ainsi le micro-état du système. L'approximation du gaz parfait suppose simplement que dans un micro-état donné, on néglige les énergies d'interaction devant les énergies cinétiques des particules (voir la section 5.1.1).

alors comme la somme des énergies cinétiques de N particules considérées comme ponctuelles :

$$H_{\text{GP}} = \sum_{j=1}^N h_j \quad \text{avec} \quad h_j = \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + u_j, \quad (1.9)$$

où u_j est l'énergie interne (de rotation, de vibration, électronique, dipolaire...) de la particule j , dans le cas où les particules ont une structure interne (molécules, macromolécules...). Si par ailleurs le gaz parfait est plongé dans un champ de pesanteur, on ajoute le terme d'énergie potentielle mgz_j à h_j , où z_j est l'altitude de la particule j et g l'accélération de la pesanteur (voir la section 4.1.5).

- Le système de N spins 1/2 indépendants, en interaction avec un champ magnétique extérieur B . Puisque l'on néglige les interactions entre spins, l'hamiltonien du système de spins¹⁵ indépendants s'écrit d'après l'équation (1.3) :

$$H_{\text{SI}} = \sum_{j=1}^N h_j \quad \text{avec} \quad h_j = -\mu_M B s_j, \quad (1.10)$$

où $s_j = \pm 1$.

Lorsque l'on ne peut pas négliger les interactions entre les particules, il existe une méthode extrêmement importante en physique, appelée *approximation de champ moyen*, qui permet de ramener l'étude d'un système de N particules en interaction à un modèle de particules traitées *comme indépendantes* et plongées dans un potentiel moyen qui prend en compte de façon effective les interactions avec les autres particules (voir la section 5.3 et le chapitre 9).

1.2.2 Dynamique dans l'espace des phases

Une fois précisée la forme de l'énergie potentielle U_{pot} , l'hamiltonien (1.6) contrôle l'évolution des micro-états d'un système classique à travers les équations de Hamilton¹⁶ :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} \quad \text{et} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial q_i}, \quad \text{pour} \quad i = 1, 2, \dots, f. \quad (1.11)$$

Connaissant le micro-état initial $(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0))$, la résolution des $2f$ équations différentielles couplées (1.11) permet en principe de calculer les coordonnées et les impulsions généralisées, $q_i(t)$ et $p_i(t)$, à chaque instant t et pour tout i . La fameuse phrase de Pierre-Simon de Laplace (1749-1827), dans l'introduction de son *essai philosophique sur les probabilités* (1814), illustre de façon provocante ce déterminisme de la mécanique classique : « *Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée, et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez*

¹⁵Ce système étant de nature quantique, sa dynamique ne peut pas être étudiée à l'aide de la physique classique.

¹⁶Puisque

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m} \quad \text{et} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial U_{\text{pot}}}{\partial q_i} = F_i, \quad \text{pour} \quad i = 1, 2, \dots, f,$$

où F_i est la force associée à la coordonnée i qui dérive du potentiel U_{pot} , on retrouve la formulation plus familière du principe fondamental de la dynamique : $m\ddot{q}_i = F_i$.

vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements [sic] des plus grands corps de l'Univers et ceux du plus léger atome : rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir comme le passé, serait présent à ses yeux. » Il ajoute, clairvoyant : « Tous ces efforts dans la recherche de la vérité, tendent à rapprocher sans cesse [l'esprit humain] de l'intelligence que nous venons de concevoir, mais dont il restera toujours infiniment éloigné. »

L'évolution temporelle d'un système de N particules est naturellement représentée par les N trajectoires de *chaque* particule dans l'espace réel (*a priori* à trois dimensions). Il est néanmoins plus commode de ne représenter qu'une seule trajectoire, celle du système dans son ensemble, au prix d'un effort d'imagination : à un micro-état on associe un unique point représentatif dans un espace abstrait à $2f$ dimensions, appelé *espace des phases*¹⁷, dont chaque axe est associé à une des f coordonnées ou à une des f impulsions des particules. L'évolution temporelle du système de N particules est alors représentée par l'unique trajectoire du point représentatif dans l'espace des phases, appelée *portrait de phase*.

Prenons l'exemple d'un seul ($N = 1$) oscillateur harmonique classique de pulsation ω à une dimension ($d = 1$), donc $f = Nd = 1$, son hamiltonien est

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 = E \quad , \quad (1.12)$$

où E est l'énergie du système fixée par les conditions initiales ($H(q(0), p(0)) = E$). Le mouvement de l'oscillateur harmonique dans l'espace réel est rectiligne et son point représentatif dans l'espace des phases à $2f = 2$ dimensions parcourt une ellipse représentée sur la figure 1.3. On remarque également que les équations de Hamilton (1.11) permettent bien de retrouver l'équation du mouvement : $\dot{p} = m\ddot{q} = -m\omega^2q$.

Pour N particules évoluant dans un espace à trois dimensions il est bien sûr impossible de représenter graphiquement un espace à $2f = 6N$ dimensions, mais symboliquement (et dans les deux dimensions qu'offre cette page) nous placerons l'ensemble des f coordonnées en abscisse et l'ensemble des f impulsions en ordonnée, comme l'illustre la figure 1.3. L'hamiltonien d'un système isolé ne dépend pas explicitement du temps et l'énergie est conservée. Les micro-états explorés par le système au cours de son évolution ont donc tous la même énergie E et la trajectoire de son point représentatif est localisée dans un sous-espace de dimension $2f - 1$ de l'espace des phases, appelé *hypersurface*¹⁸ d'énergie E . Si, par ailleurs, les particules du système sont confinées, le volume fini du récipient réduit la région de l'espace des phases visitée par le point représentatif.

¹⁷Dans ce contexte, le mot « phase » est introduit par Boltzmann en 1872 par référence à l'état d'une grandeur périodique (tout comme la phase d'une fonction sinusoïdale). Maxwell l'utilise ensuite comme un synonyme de « micro-état » et c'est finalement Gibbs qui lui associe explicitement cet espace à $2f$ dimensions (D. D. Nolte, *The tangled tale of phase space*, Physics Today **63** (April 2010) 33-38). Il ne faut pas confondre l'« espace des phases » avec le « diagramme de phase », représentation graphique donnant l'état physique (solide, liquide, gaz...) d'une substance en fonction des conditions thermodynamiques.

¹⁸On a vu que la trajectoire du point représentatif de l'oscillateur harmonique était une ellipse, soit une hypersurface de dimension $2f - 1 = 1$.

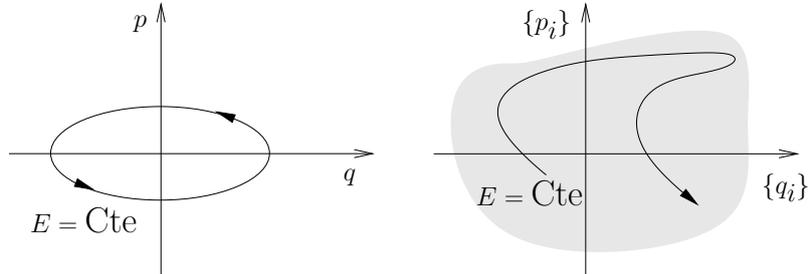


FIGURE 1.3. Trajectoire dans l’espace des phases du point représentatif d’un oscillateur harmonique à une dimension (à gauche) et d’un système quelconque de N particules à trois dimensions (à droite). La région grisée correspond à l’hypersurface d’énergie E constante sur laquelle le point représentatif du système se déplace. Les flèches indiquent le sens de l’évolution.

1.3 Passage du microscopique au macroscopique

Puisque nous cherchons à comprendre les propriétés physiques des systèmes macroscopiques à partir du comportement microscopique des particules qui les constituent, nous allons nous pencher sur les systèmes constitués d’un très grand nombre de particules : $N \gg 1$. Par système macroscopique, on entend un objet directement observable par l’œil humain, à la rigueur à l’aide d’une loupe ou d’un microscope optique, c’est-à-dire de dimensions supérieures au micron (10^{-6} m) et donc très grandes par rapport à l’échelle atomique (10^{-9} m). Dans les systèmes macroscopiques, le nombre d’atomes est donc typiquement de l’ordre du nombre d’Avogadro¹⁹ :

$$N \sim \mathcal{N}_A = 6,02214085 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} , \quad (1.13)$$

qui est par définition le nombre de particules contenues dans une mole. Par exemple, dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273$ K et $P = 1$ atm), un litre d’eau (liquide) contient $N \simeq 3,3 \times 10^{25}$ molécules (la masse molaire de l’eau est $M = 18$ g.mol⁻¹) et un litre de gaz parfait est occupé par $N \simeq 2,7 \times 10^{22}$ molécules²⁰.

1.3.1 Macro-état et équilibre thermodynamique

À l’échelle macroscopique, un système atomique se comporte comme un milieu continu solide, liquide ou gazeux. La plupart des phénomènes physiques qui se manifestent dans un tel système ont été mis en évidence avant la découverte des atomes et peuvent être décrits sans faire appel à une théorie microscopique. Que l’on pense aux nombreuses propriétés

¹⁹Le nombre d’Avogadro a été estimé approximativement au XIX^e siècle (voir la note 37), mais c’est Jean Perrin qui le mesure plus précisément en 1908, en utilisant différentes approches expérimentales. Il nomme alors ce nombre en l’honneur du savant italien Amedeo Avogadro (1776-1856). Rappelons que d’après la loi d’Avogadro (1811), des volumes égaux de différents gaz parfaits maintenus dans les mêmes conditions de température et de pression contiennent le même nombre de molécules.

²⁰Pour un système (macroscopique) constitué de particules elles-mêmes macroscopiques, $N \ll \mathcal{N}_A$. Pour reprendre des exemples donnés à la section 1.1, le nombre de (petits) grains de sable par m³ ou d’étoiles dans une galaxie est $N \sim 10^{11}$.

physiques que recèle un simple verre d’eau : propriétés thermodynamiques et thermiques (équation d’état, capacité calorifique, conductivité...), mécaniques (déformation, hydrodynamique...), optiques (indice de réfraction, luminosité...), électriques (conductivité...), magnétiques (aimantation, susceptibilité...), etc. L’ensemble des grandeurs physiques qui décrivent l’état d’un système à l’échelle macroscopique est appelé *macro-état*. Bien que multiples, les grandeurs physiques macroscopiques sont (infiniment) moins nombreuses que les ($6N \gg 1$) grandeurs microscopiques qui caractérisent un micro-état. Ainsi, l’état thermodynamique d’un corps pur et homogène est complètement défini par trois grandeurs thermodynamiques – la pression P , le volume V et la température T – reliées par une équation d’état, $P(V, T)$, comme celle des gaz parfaits. Puisque l’information maximale sur un système est donnée par ses micro-états, toute grandeur physique macroscopique doit pouvoir s’exprimer à l’aide des coordonnées et des impulsions généralisées des particules. C’est le cas de l’énergie totale E du système donnée par l’hamiltonien, $E = H(\{q_i, p_i\})$. Autrement dit, le macroscopique découle du microscopique (la réciproque étant bien sûr fausse)²¹.

Selon les conditions dans lesquelles se trouve un système lors d’une expérience ou d’une observation, une grandeur macroscopique peut être de deux natures différentes : soit un paramètre extérieur, soit une variable interne. Nous verrons que dans un problème de physique statistique il est essentiel d’identifier et de distinguer ces deux types de grandeurs physiques.

- Un *paramètre extérieur* est par définition imposé au système et doit donc être pris en compte sous la forme d’une contrainte. Étant fixé, il reste constant au cours de l’évolution du système et limite effectivement la région de l’espace des phases explorée par le point représentatif du système. Ainsi, seuls les micro-états compatibles avec l’ensemble des paramètres extérieurs sont *accessibles* au système. Le volume est par exemple un paramètre extérieur d’un système confiné dans un récipient aux parois fixes et rigides²². Bien qu’étant fonction des micro-états (à travers l’hamiltonien), l’énergie d’un système isolé est conservée et se comporte donc comme un paramètre extérieur.
- La valeur d’une *variable interne*, en revanche, dépend du micro-état dans lequel se trouve le système. Elle évolue donc en permanence sur des échelles de temps microscopiques, typiquement de l’ordre de $\tau \sim 10^{-12}$ secondes pour un liquide ou un gaz, reflétant ainsi l’agitation moléculaire sous-jacente. C’est le cas de l’énergie cinétique totale en général et du volume d’un gaz contenu dans un récipient fermé par un piston mobile. On voit dans cet exemple que selon le contexte, une même grandeur (ici le volume) peut être soit un paramètre extérieur, soit une variable interne. Notons qu’une variable interne peut être soit macroscopique, soit

²¹Par analogie, dans le cadre d’une élection le « micro-état » du corps électoral serait donné par la connaissance du bulletin de vote choisi par *chaque* électeur (information maximale). Une élection à bulletin secret réduit (heureusement!) l’information sur le système. L’état macroscopique est alors le résultat du vote.

²²L’énergie potentielle de l’hamiltonien (1.6) peut formellement inclure un terme d’interaction, essentiellement répulsive, entre les particules et les parois du récipient. En général, il est plus simple d’indiquer la région de l’espace (et son volume V) dans laquelle les particules sont confinées sous la forme de bornes d’intégration, comme nous le verrons plus loin.

microscopique, si elle caractérise un nombre réduit de particules, voire une seule particule, comme la vitesse d’une molécule par exemple.

Au XIX^e siècle, le premier objectif des pionniers de la physique statistique était de déduire les propriétés thermodynamiques d’un système à partir de la dynamique microscopique des atomes qui le constituent. Les objets étudiés par la thermodynamique étant macroscopiques et à l’équilibre, les grandeurs thermodynamiques qui les caractérisent sont macroscopiques et indépendantes du temps. Par définition, les paramètres extérieurs sont fixés, mais une variable interne *macroscopique* $A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ varie en permanence au cours du temps, même à l’équilibre²³. En fait, les appareils de mesure n’ont pas une résolution temporelle (et spatiale) suffisantes pour mesurer les faibles variations des variables internes sur des temps microscopiques, de l’ordre de $\tau \sim 10^{-12}$ s. Sur la durée t_{exp} d’une expérience, très grande par rapport à τ , la valeur effectivement mesurée est une *valeur moyenne temporelle*, \bar{A} , qui lisse les variations induites par l’évolution microscopique du système :

$$\bar{A} = \frac{1}{t_{\text{exp}}} \int_{t_0}^{t_0+t_{\text{exp}}} A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) dt \rightarrow A_{\text{eq}} \text{ à l'équilibre .} \quad (1.14)$$

Tant que le système n’a pas atteint l’équilibre thermodynamique, la moyenne temporelle \bar{A} dépend de l’instant t_0 à partir duquel commence la mesure. Une fois le système à l’équilibre, \bar{A} prend une valeur pratiquement constante, sa valeur d’équilibre A_{eq} , indépendante de t_0 et de t_{exp} , qui est par définition une grandeur thermodynamique²⁴. Par exemple, la température d’un soda sorti d’un réfrigérateur augmente lors d’une phase transitoire de thermalisation, puis atteint une valeur d’équilibre, constante et égale à la température extérieure de la cuisine. Dans le cas de la diffusion d’une goutte d’encre dans un verre d’eau, la densité d’encre dans un cube de 1 cm³ tend vers une constante lorsque le système atteint l’équilibre. La figure 1.4 représente une succession de macro-états hors d’équilibre qui mène au macro-état d’équilibre.

²³Pour simplifier les notation on désigne par la même lettre A la grandeur physique et sa valeur.

²⁴La durée t_{relax} , nécessaire pour atteindre un macro-état d’équilibre, est appelée temps de relaxation. Elle est en général très grande devant le temps microscopique ($t_{\text{relax}} \gg \tau$) et dépend des propriétés microscopiques du système considéré (son hamiltonien), des conditions thermodynamiques et de son macro-état initial. Il convient de distinguer trois cas selon la durée de l’expérience comparée à t_{relax} :

- Si $t_{\text{exp}} \gg t_{\text{relax}}$, le système atteint son macro-état d’équilibre, décrit par la thermodynamique.
- Si $t_{\text{exp}} \ll t_{\text{relax}}$, le système n’a pas le temps d’atteindre l’équilibre et reste piégé dans un macro-état, dit « métastable », dans lequel les valeurs moyennes temporelles \bar{A} des variables internes macroscopiques sont constantes, mais différentes de leur valeur d’équilibre A_{eq} . Il est cependant possible de décrire le système à l’aide de la thermodynamique, en considérant l’état métastable comme un état d’équilibre soumis à des contraintes effectives. Par exemple, un café chaud contenu dans une bouteille isotherme est considéré comme un système isolé pendant un certain temps, bien que sa température tende vers la température extérieure. C’est également le cas du verre, dont sont faites les vitres de nos fenêtres, obtenu en refroidissant un liquide silicaté suffisamment rapidement pour que ses atomes n’aient pas le temps de former un cristal. La dynamique de ce solide dit « amorphe » est si lente qu’il peut rester dans un même macro-état pendant des durées qui dépasseraient l’âge de l’Univers.
- En revanche, si $t_{\text{relax}} \simeq t_{\text{exp}}$, le système évolue pendant la durée de l’expérience, changeant de macro-état hors d’équilibre, que l’on ne peut pas étudier en principe avec la thermodynamique usuelle.

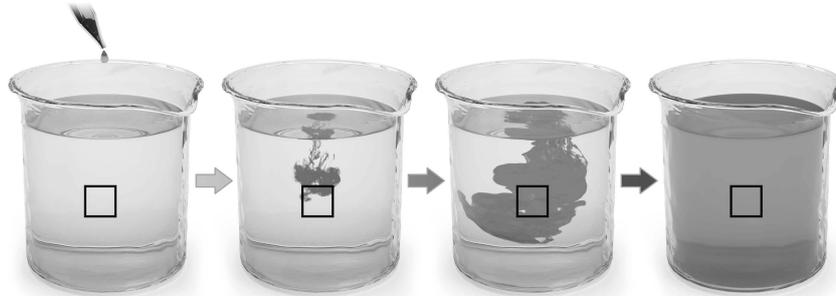


FIGURE 1.4. Photographies d'une goutte d'encre initialement déposée dans un verre d'eau (à gauche). Chacune représente un macro-état du système, d'abord hors d'équilibre puis à l'équilibre (à droite). Le carré noir correspond à un cube de 1 cm^3 dans lequel la densité d'encre évolue et tend vers une valeur d'équilibre constante (Source : wikipedia, Blausen, Diffusion).

Une fois à l'équilibre, le système reste dans le même macro-état d'équilibre, pour lequel $\bar{A} = A_{\text{eq}}$, mais continue d'explorer des micro-états accessibles, c'est-à-dire compatibles avec les paramètres extérieurs. La valeur instantanée $A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ de la variable interne fluctue donc en permanence autour de la valeur d'équilibre A_{eq} . Ainsi, et cette remarque est fondamentale pour la suite, au macro-état d'équilibre correspond un nombre gigantesque de micro-états. Il suffit d'imaginer le nombre de manières d'attribuer une position (et une impulsion) aux molécules de l'air qui nous entourent, compatibles avec l'unique macro-état correspondant à la température et à la pression qui règnent dans la pièce.

1.3.2 Échec de l'approche déterministe

L'approche déterministe pour calculer une grandeur thermodynamique à partir de la dynamique des particules est donc claire : une fois écrit l'hamiltonien du système, il faut i) déterminer les $6N$ conditions initiales $(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0))$, ii) résoudre les $6N$ équations différentielles couplées de Hamilton (1.11), iii) en déduire $(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ et $A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ à chaque instant t et enfin, iv) calculer la valeur moyenne temporelle \bar{A} de la variable interne (donnée par (1.14)) qui, aux temps longs, tend vers la grandeur thermodynamique A_{eq} . Et cela, pour $N \sim 10^{23}$ particules... Bien entendu cette approche est impossible à mettre en œuvre pour des raisons qu'il est instructif de détailler :

- *Mathématiquement*, on ne sait pas résoudre analytiquement les équations du mouvement pour $N > 3$ atomes en interaction²⁵.

²⁵Plus précisément, il existe des solutions analytiques au problème à deux corps ($N = 2$) lorsque le potentiel d'interaction est de la forme $u(r) = kr^n$, où k est une constante, mais seulement pour certaines valeurs de n (voir D. Hestenes, *New Foundations for Classical Mechanics* (Kluwer Academic Publishers, 1999)), en particulier pour $n = 2$ (potentiel harmonique) et $n = -1$ (interactions gravitationnelles et coulombiennes, c'est le problème de Kepler). Dans ce dernier cas, la solution analytique du problème à $N \geq 3$ corps existe (depuis 1909 pour $N = 3$ et depuis 1991 pour $N > 3$), sous la forme d'une série qui converge si

- *En pratique*, l’inscription des $6N \sim 10^{23}$ valeurs numériques associées à un seul micro-état nécessite environ 10^{20} feuilles de papier (soit une pile de feuilles dont la hauteur sur le coin d’un bureau serait d’une année-lumière, soit $\sim 10^{13}$ km !) ou bien une mémoire informatique de l’ordre de 10^{15} giga-octets, que l’on comparera à la capacité de stockage d’un ordinateur, et ce quelle que soit sa date d’achat...
- *Fondamentalement*, un système de $N \geq 3$ particules peut présenter un comportement *chaotique* : l’évolution du système est bien déterministe, mais la moindre imprécision sur les conditions initiales augmente drastiquement avec le temps et interdit de fait toute prédiction sur les micro-états futurs. On parle de « sensibilité aux conditions initiales », comme l’illustre l’exemple proposé à la section 1.4.2.

Le passage du microscopique au macroscopique par une approche purement déterministe doit de fait être abandonné : la mécanique classique (ou même quantique), qui décrit le monde microscopique, ne peut pas *seule* expliquer l’ensemble des phénomènes physiques que nous observons à notre échelle²⁶. Pour réaliser ce changement d’échelle, il est nécessaire d’introduire un nouveau formalisme, qui, de plus, repose sur l’utilisation des probabilités.

L’approche déterministe présentée plus haut peut néanmoins être appliquée dans le cadre de simulations numériques appelées « dynamiques moléculaires », au prix de deux approximations dues à l’utilisation d’un ordinateur pour traiter la dynamique des particules. D’une part, les équations (différentielles) du mouvement sont résolues numériquement par itérations successives en discrétisant le temps. Le calcul n’est donc qu’approché. D’autre part, les capacités des ordinateurs limitent aujourd’hui le nombre de particules prises en compte ($N \simeq 10^3$ à 10^6) et la durée pendant laquelle le système évolue (typiquement 10^{-8} s). Malgré ces restrictions, la dynamique moléculaire s’avère très efficace pour déterminer les propriétés de systèmes physiques ou biologiques qui sont trop complexes pour être étudiés à l’aide de calculs analytiques, ou qui sont placés dans des conditions thermodynamiques extrêmes, à des températures ou des pressions difficilement accessibles par les expériences en laboratoire²⁷.

lentement qu’elle n’est pas utilisée en pratique. Voir M. Henkel, *Sur la solution de Sundman du problème des trois corps*, *Philosophia Scientiæ* **5**, 161 (2001).

²⁶Ce constat est en contradiction avec un réductionnisme absolu, idée selon laquelle les propriétés de tout objet doivent pouvoir être comprises uniquement à l’aide de la théorie qui décrit le comportement de ses constituants élémentaires. La démarche scientifique, et en particulier la physique, s’est développée sur cette idée fructueuse, mais qui a bien sûr ses limites (poussée à l’extrême, cette position philosophique implique que les comportements humains s’expliquent par la physique atomique, voire par la physique des particules). La physique statistique en est une illustration. Voir R. Balian, *Réductionnisme et émergence* ou *Un va-et-vient entre émergence et réduction*, hors série *Sciences et Avenir* **143**, 21 (juillet/août 2005) et P.W. Anderson, *More is different*, *Science* **177**, 393 (1972).

²⁷Les deux premiers obstacles – mathématique et pratique – à la mise en œuvre de l’approche déterministe sont donc surmontés dans le cadre d’une approximation numérique. En revanche, comme dans un système réel, la dynamique des particules déterminée par une simulation présente un comportement chaotique à cause des erreurs d’arrondi qui entachent les valeurs numériques. La trajectoire du système dans l’espace des phases obtenue par la dynamique moléculaire est donc très différente de la trajectoire exacte qui serait calculée analytiquement (si ce calcul était possible). Ainsi, la valeur instantanée d’une variable interne, $A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$, peut être fortement modifiée par le chaos, mais nous verrons à la section 2.4 que ce dernier n’a pas d’effet sur sa valeur moyenne temporelle \bar{A} et donc sur la détermination des grandeurs thermodynamiques (voir la note 59 du chapitre 2).

1.4 Nécessité d'une approche probabiliste

L'échec attendu de l'approche déterministe doit être relativisé. La connaissance des micro-états représenterait une information pléthorique, impossible à manipuler en pratique, et qui finalement présente peu d'intérêt. Supposons que nous connaissions la norme de la vitesse de chacune des $N \sim 10^{23}$ particules d'un gaz à l'équilibre, à un instant donné t . Pour rendre cette quantité de données intelligible, nous déterminerions le nombre $N_t(v)$ de particules dont la norme de la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ à l'instant t , où dv est la précision sur la vitesse. En procédant ainsi pour un grand nombre d'instant successifs, nous pourrions calculer la moyenne temporelle $\bar{N}(v)$ de la variable interne $N_t(v)$ qui, une fois le système à l'équilibre, resterait constante. Finalement on en déduirait la distribution des vitesses $P(v)$, qui donne la *probabilité*

$$P(v)dv \simeq \frac{\bar{N}(v)}{N}$$

qu'une particule prise au hasard à un instant donné ait une vitesse comprise entre v et $v + dv$. La distribution $P(v)$, obtenue ici à partir des véritables vitesses des particules, fournirait une description suffisamment précise et exploitable de la grandeur microscopique v à l'équilibre²⁸. Ainsi, seules les *distributions* et les *valeurs moyennes temporelles* des variables internes (microscopiques ou macroscopiques) nous intéressent pour décrire le macro-état d'un système à l'équilibre, ainsi que le comportement de ses particules à l'échelle microscopique.

L'idée centrale de la physique statistique est alors de remplacer l'approche déterministe, basée sur les valeurs moyennes temporelles (1.14) calculées à partir des lois de la mécanique, par une *approche probabiliste* des micro-états, permettant de calculer directement les distributions et les valeurs moyennes statistiques des variables internes, traitées comme des *variables aléatoires*. L'utilisation des probabilités en physique a été difficilement acceptée par la plupart des savants du XIX^e et du début du XX^e siècles. En principe l'étude du mouvement de tout objet, même des atomes, relevait de la mécanique classique, théorie qui régnait en maître sur les sciences naturelles grâce à sa rigueur mathématique et à son pouvoir prédictif, magnifiquement illustré par la compréhension du mouvement des planètes. Ainsi, pour être pleinement compris, tout phénomène physique – en particulier la thermodynamique – devait être décrit par la mécanique classique déterministe. C'est face aux obstacles présentés dans la section précédente, que Maxwell²⁹ en 1860 et en 1867, puis Boltzmann³⁰ en 1868, ont introduit les probabilités en physique, donnant naissance à la physique statistique³¹.

²⁸Par analogie, dans le cadre d'une élection on compte le nombre $N(X)$ et le pourcentage $P(X)$ d'électeurs qui ont voté pour le candidat X .

²⁹James Clerk Maxwell (1831-1879) physicien écossais, premier père fondateur de la physique statistique, plus connu pour ses fameuses équations en électromagnétisme qui unifient l'électricité, le magnétisme et l'optique.

³⁰Ludwig Boltzmann (1844-1906), physicien autrichien, deuxième père fondateur de la physique statistique, qui a contribué à son développement en généralisant et en démontrant de manière plus formelle les résultats trouvés par Maxwell. Ses travaux sur l'évolution d'un système vers l'équilibre ont fondé la physique statistique hors d'équilibre.

³¹Pour découvrir l'histoire de la physique statistique, le lecteur consultera avec profit les ouvrages d'A. Barberousse, *La physique face à la probabilité* (Librairie Philosophique Vrin, 2000) et *La mécanique*

Avant d’aborder le formalisme de la physique statistique proprement dit à la section 1.5, nous allons illustrer l’approche probabiliste dans deux situations simples à traiter, qui ne nécessitent que des connaissances élémentaires en théorie des probabilités.

1.4.1 Un exemple instructif : la détente de Joule

Un récipient fermé et isolé thermiquement de l’extérieur, est divisé en deux compartiments \mathcal{A} et \mathcal{A}' , de volumes respectifs V et V' , séparés par une valve fermée (voir la figure 1.5). Le système étudié est une mole de gaz, soit $N \simeq 6 \times 10^{23}$ molécules de masse m , initialement à l’équilibre dans le compartiment \mathcal{A}' , alors que le compartiment \mathcal{A} est vide. À $t = 0$, on ouvre la valve (sans apporter d’énergie au système) et le gaz se répand progressivement dans l’ensemble du récipient occupant uniformément les deux compartiments dans le macro-état final d’équilibre³².

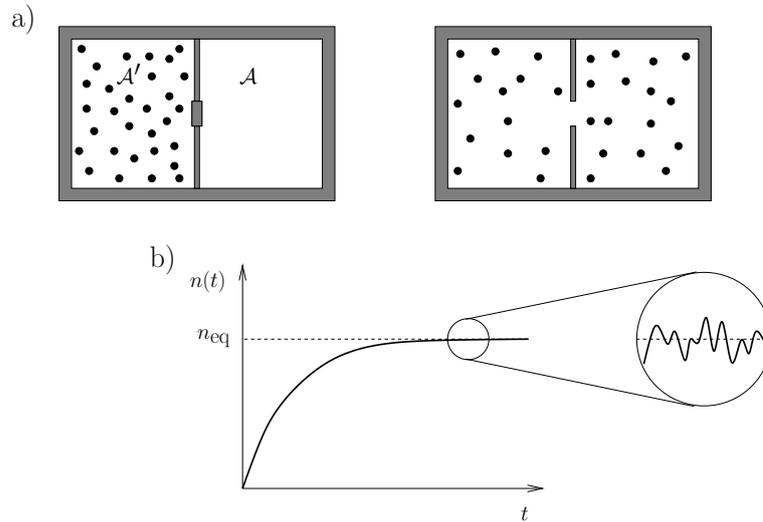


FIGURE 1.5. Détente de Joule : a) Le compartiment \mathcal{A}' du récipient isolé contient un gaz (à gauche). À $t = 0$, on ouvre la valve qui sépare les deux compartiments. Une fois à l’équilibre, le gaz occupe uniformément le récipient (à droite). b) L’allure de $n(t)$, le nombre de molécules contenues dans le compartiment \mathcal{A} à l’instant t . L’agrandissement ($\times 10^{12}$) révèle les fluctuations de $n(t)$ autour de la valeur moyenne d’équilibre n_{eq} .

Nous étudierons plus loin les divers aspects thermodynamiques de cette expérience à l’aide des outils de la physique statistique. Pour le moment, intéressons-nous à une

statistique : De Clausius à Gibbs (Belin, 2002). Les aspects plus techniques sont clairement présentés dans l’article de J. Uffink, *Compendium of the foundations of classical statistical physics*, in J. Butterfield and J. Earman (Eds.), *Philosophy of Physics* (Amsterdam : North Holland), 923 (2006), que l’on trouve facilement sur internet.

³²Cette expérience, parfois appelée détente de Joule-Gay-Lussac, a été réalisée par Joseph-Louis Gay-Lussac en 1807, puis par James Prescott Joule en 1845. Elle permet de montrer que l’énergie interne d’un gaz (parfait) ne dépend que de sa température.

seule variable interne, le nombre de molécules $n(t)$ contenues dans le compartiment \mathcal{A} à un instant donné t , dont l'allure en fonction du temps est représentée sur la figure 1.5 : initialement nulle, $n(t)$ augmente lors d'un régime transitoire, puis atteint une valeur constante, n_{eq} , sa valeur d'équilibre. La masse volumique du gaz dans le compartiment \mathcal{A} , qui est égale à $\rho_m = mn_{\text{eq}}/V$, est une grandeur macroscopique qui peut se mesurer lors d'une expérience. Si l'on était capable de mesurer $n(t)$ avec une très grande précision, on observerait des fluctuations autour de la valeur moyenne temporelle n_{eq} , reflétant l'évolution du micro-état du système à l'équilibre, c'est-à-dire l'agitation moléculaire qui règne dans le gaz : en permanence, des molécules entrent et d'autres sortent du compartiment \mathcal{A} , sans que leurs nombres se compensent exactement.

L'état thermodynamique, autrement dit le macro-état d'équilibre du système, est caractérisé par le nombre moyen n_{eq} , que l'on peut calculer en exprimant la variable interne $n(t)$ en fonction des grandeurs microscopiques :

$$n(t) = \sum_{j=1}^N c_j(t) \quad , \quad (1.15)$$

où $c_j(t)$ ne dépend que de la position \vec{r}_j de la molécule j et vaut 1 si la molécule j est dans le compartiment \mathcal{A} à l'instant t , et 0 sinon. Dans l'approche déterministe, qui est impossible à appliquer, il faudrait résoudre les équations du mouvement, puis déterminer $\vec{r}_j(t)$, $c_j(t)$ et $n(t)$ à chaque instant, même pendant le régime transitoire, et enfin calculer la valeur moyenne temporelle \bar{n} aux temps longs pour obtenir la valeur n_{eq} .

L'approche probabiliste est ici très intuitive et repose sur deux hypothèses simples. On peut d'abord supposer que les positions des molécules sont *indépendantes* les unes des autres. Cette hypothèse est fautive pour des molécules suffisamment proches pour interagir, mais dans un système macroscopique, chaque particule est très éloignée de l'écrasante majorité de l'ensemble des autres particules. Ensuite, à l'équilibre, les molécules occupent *uniformément* les deux compartiments. Ainsi, dans un micro-état donné, la probabilité p que la molécule j soit dans le compartiment \mathcal{A} (donc $c_j = 1$) est égale à la fraction du volume du récipient occupé par le compartiment³³ \mathcal{A} :

$$p = \frac{V}{V + V'} \quad ,$$

et ce, *indépendamment* des $N - 1$ autres molécules. La probabilité que la molécule soit dans le compartiment \mathcal{A}' (donc $c_j = 0$) est bien sûr $1 - p$. La grandeur microscopique c_j est alors traitée comme une *variable aléatoire* qui vaut 1 avec la probabilité p et 0 avec la probabilité $1 - p$. Sa *valeur moyenne statistique* est

$$\langle c_j \rangle = 1 \times p + 0 \times (1 - p) = p \quad .$$

Dans la suite, nous noterons $\langle A \rangle$ la valeur moyenne statistique de la variable interne A , pour la distinguer de sa valeur moyenne temporelle \bar{A} , qui n'a rien de probabiliste. D'après

³³Si l'on suivait la trajectoire de la molécule j sur une durée suffisamment longue, on la verrait explorer le volume du récipient et passer un grand nombre de fois d'un compartiment à l'autre, en passant dans chacun d'entre eux un temps proportionnel à son volume. Ainsi, la molécule serait dans le compartiment \mathcal{A} , une fraction p de la durée de l'expérience (voir la section 2.4).

(1.15), le nombre de molécules n contenues dans le compartiment \mathcal{A} devient également une variable aléatoire dont la moyenne statistique est identifiée à la valeur d'équilibre n_{eq} :

$$n_{\text{eq}} \equiv \langle n \rangle = \sum_{j=1}^N \langle c_j \rangle = Np = \frac{NV}{V + V'} ,$$

résultat que l'on pouvait trouver intuitivement. Comme nous le verrons, la substitution d'une moyenne statistique à une moyenne temporelle pour estimer une grandeur physique à l'équilibre est la pierre angulaire de la physique statistique. Bien sûr, cette approche ne nous apprend rien sur la dynamique du système et le régime transitoire qui précède le macro-état d'équilibre. En revanche, nous pouvons aller au-delà du calcul de la valeur d'équilibre prédite par la thermodynamique et estimer l'amplitude des *fluctuations* autour de la valeur moyenne n_{eq} en calculant la *variance* de la variable aléatoire n . Par définition, la variance $\Delta_{c_j}^2$ de c_j est donnée par³⁴

$$\begin{aligned} \Delta_{c_j}^2 &= \langle (c_j - \langle c_j \rangle)^2 \rangle = \langle (c_j^2 + \langle c_j \rangle^2 - 2c_j \langle c_j \rangle) \rangle \\ &= \langle c_j^2 \rangle - \langle c_j \rangle^2 \\ &= (1^2 \times p + 0^2 \times (1 - p)) - p^2 = p(1 - p) . \end{aligned}$$

Puisque n s'écrit comme la somme des variables aléatoires *indépendantes* c_j , sa variance Δ_n^2 est la somme des variances $\Delta_{c_j}^2$, soit

$$\Delta_n^2 = \sum_{j=1}^N \Delta_{c_j}^2 = Np(1 - p) .$$

Remarquons que pour caractériser complètement la variable aléatoire n , il faudrait calculer sa distribution de probabilité $P_N(n)$, c'est-à-dire la probabilité qu'il y ait exactement n molécules dans le compartiment \mathcal{A} (voir l'exercice 1.2). L'écart-type Δ_n est donc de l'ordre de $\sqrt{N} \sim 10^{11}$. Ainsi, il y a environ $n_{\text{eq}} \pm \Delta_n \simeq 3 \times 10^{23} \pm 4 \times 10^{11}$ molécules dans le compartiment \mathcal{A} pour $V = V'$ (soit $p = 1/2$). Les écarts à la moyenne estimés par Δ_n semblent très grands, mais rapportés à la valeur moyenne ils sont insignifiants : les fluctuations relatives sont de l'ordre de³⁵

$$\frac{\Delta_n}{n_{\text{eq}}} \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-12} ,$$

pour une mole de gaz. Comme nous le verrons plus loin, ce comportement des fluctuations relatives en $1/\sqrt{N}$ est typique en physique statistique. Ainsi, les grandeurs thermodynamiques (ici n_{eq}) identifiées à des moyennes statistiques, sont entachées d'une incertitude relative si faible (de l'ordre de 10^{-12} pour un système macroscopique) que les prédictions

³⁴Les fluctuations sont évaluées en prenant la moyenne du *carré* de l'écart à la moyenne, car la moyenne de l'écart à la moyenne, $\langle (c_j - \langle c_j \rangle) \rangle = \langle c_j \rangle - \langle c_j \rangle$, vaut toujours zéro.

³⁵Sur la figure 1.5 la valeur $n_{\text{eq}} \simeq 10^{23}$ est représentée par une longueur d'environ 2 cm sur l'axe des ordonnées. À cette échelle, les fluctuations autour de la moyenne ($\Delta_n \sim 10^{11}$) sont donc de l'ordre de 10^{-12} cm, bien inférieures à l'épaisseur du trait...

de l'approche probabiliste sont en pratique certaines. Le calcul de n_{eq} et de Δ_n illustre bien l'esprit de cette approche, mais le formalisme de la physique statistique est indispensable pour la généraliser et déterminer l'ensemble des grandeurs thermodynamiques (température, pression, entropie...).

1.4.2 Rudiments de théorie cinétique des gaz*

Aux origines de la physique statistique, la théorie cinétique des gaz est la première théorie atomiste cherchant à montrer que les propriétés macroscopiques des gaz sont dues aux mouvements des molécules qui les composent. Elle repose donc sur l'hypothèse atomique, largement contestée pendant tout le XIX^e siècle. Face à la complexité du problème à résoudre, Clausius³⁶ en 1857, Maxwell en 1860 et Boltzmann en 1868, supposent d'abord que les molécules d'un gaz dilué se comportent comme des boules indéformables n'interagissant qu'au moment des chocs (gaz de sphères dures). Toute la difficulté est ensuite de traiter correctement les collisions qu'elles subissent pour exprimer les grandeurs thermodynamiques du gaz (pression et température) en fonction des grandeurs microscopiques qui caractérisent les molécules (masse, diamètre et vitesse). Pour cela, renonçant progressivement à une approche purement déterministe, les pionniers de la théorie cinétique des gaz considèrent la position et la vitesse des particules comme des variables aléatoires et introduisent des hypothèses sur leurs distributions de probabilité (comme nous l'avons fait à la section 1.4.1).

Dans l'esprit des travaux de Clausius (1857), considérons une mole de gaz, soit $N = \mathcal{N}_A$ molécules contenues dans un récipient cubique de côté L , dont la pression, le volume et la température sont P , $V = L^3$ et T respectivement. D'après la thermodynamique, le gaz étant dilué, son équation d'état est approchée par la loi des gaz parfaits. Soit, pour une mole de gaz

$$PV = RT \quad , \quad (1.16)$$

où $R = 8,31445 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits. Le gaz étant maintenu dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$), le volume occupé par une mole de gaz est d'après (1.16) $V = 22,4$ litres (soit $L = 28 \text{ cm}$). La densité particulaire, c'est-à-dire le nombre de particules par unité de volume, vaut donc dans ces conditions thermodynamiques³⁷

$$\rho = \frac{N}{V} \simeq 2,7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad . \quad (1.17)$$

* Bien qu'instructive, cette section peut être sautée en première lecture.

³⁶Dès 1738, dans une théorie peu développée, Daniel Bernoulli (1700-1782) interprète correctement la pression exercée par un gaz comme la résultante des chocs des molécules contre les parois d'un récipient et montre que $PV \propto \tilde{v}^2$, où \tilde{v} est la vitesse typique des molécules. Il faudra l'autorité scientifique du physicien allemand Rudolf Clausius (1822-1888), dont la contribution à la fondation de la thermodynamique était notoirement reconnue, pour que la théorie cinétique des gaz se développe à partir de 1857 et remporte ses premiers succès avec Maxwell en 1860.

³⁷Ce nombre, appelé constante de Loschmidt, a été estimé pour la première fois en 1865 par le physicien autrichien Johann Josef Loschmidt (1821-1895) à l'aide des travaux de Maxwell en théorie cinétique des gaz. Il trouva $1,8 \times 10^{24}$ molécules par m^{-3} et en déduisit le diamètre d'une molécule d'air : environ 1 nm (*On the size of the air molecule*, Proceedings of the Academy of Science of Vienna **52**, 395 (1865)).

La description microscopique du gaz repose sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules se comportent comme des sphères rigides de diamètre σ et de masse m .
- Le gaz est suffisamment dilué pour que les interactions entre les molécules soient négligées, sauf lors des collisions, que l’on suppose élastiques (l’énergie cinétique est conservée).
- Les molécules ont toutes la même vitesse constante en norme, notée \tilde{v} .

Ces hypothèses simplificatrices ne sont pas forcément réalistes (en particulier la troisième), mais elles vont nous permettre de déterminer facilement les expressions approchées de la pression et de la température en fonction de σ , m et \tilde{v} .

Pression

La pression exercée par un gaz sur un récipient est la force par unité de surface qui résulte des nombreux chocs entre les molécules et les parois. Commençons par évaluer le nombre de collisions subies par une paroi d’aire $\mathcal{A} = L^2$ pendant une très courte durée Δt , durant laquelle le gaz est suffisamment dilué pour que les molécules, toutes en mouvement rectiligne uniforme, ne subissent aucune collision entre elles. Pendant cette durée, une molécule frappe la paroi si elle remplit les deux conditions suivantes :

- Son vecteur vitesse est orienté vers la paroi, ce qui est le cas avec une probabilité $p_{r_1} \simeq 1/6$, puisque l’espace est isotrope (pour simplifier on néglige les déviations par rapport aux 6 directions orientées de l’espace équiprobables).
- Sa position doit être suffisamment proche de la paroi pour l’atteindre pendant la durée Δt , à une distance de la paroi inférieure à $\tilde{v}\Delta t$, dans la région de volume $\mathcal{A}\tilde{v}\Delta t$ représentée sur la figure 1.6. À l’équilibre, les molécules étant réparties uniformément dans le récipient, la molécule est localisée dans cette région avec la probabilité $p_{r_2} = \mathcal{A}\tilde{v}\Delta t/V$.

L’orientation du vecteur vitesse étant *indépendante* de la position de la molécule dans le récipient, une molécule remplit ces deux conditions avec la probabilité $p_{r_1}p_{r_2}$. Sur les N molécules du gaz, il y a donc en moyenne $\tilde{N}_{\text{choc}} = Np_{r_1}p_{r_2}$ molécules qui frapperont la surface d’aire \mathcal{A} pendant la durée Δt soit

$$\tilde{N}_{\text{choc}} = \frac{1}{6}\rho\mathcal{A}\tilde{v}\Delta t, \tag{1.18}$$

où $\rho = N/V$ est la densité particulaire.

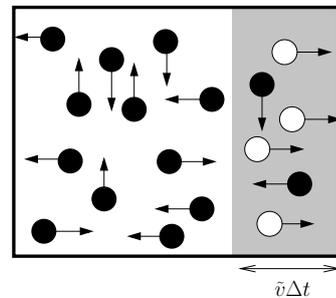


Figure 1.6. Seules les molécules blanches, qui sont dans la zone grisée de largeur $\tilde{v}\Delta t$ et dont le vecteur vitesse est orienté vers la droite, frapperont la paroi de droite pendant la durée Δt .

La force totale F exercée par ces \tilde{N}_{choc} molécules sur la paroi pendant la durée Δt est donnée par le principe fondamental de la dynamique projeté sur l'axe perpendiculaire à la paroi :

$$F = \frac{dp}{dt} \simeq \tilde{N}_{\text{choc}} \frac{\Delta p}{\Delta t} ,$$

où Δp est la variation d'impulsion de la paroi après un unique choc. Raisonnons sur une molécule incidente, dont l'impulsion avant le choc est $p = m\tilde{v} > 0$. Les chocs étant supposés élastiques, elle rebondit sur la paroi avec une impulsion $p = -m\tilde{v}$. La variation d'impulsion de la molécule est donc $-2m\tilde{v}$. L'impulsion du système « molécule + paroi » étant conservée lors du choc, on en déduit la variation d'impulsion de la paroi : $\Delta p = 2m\tilde{v}$. La pression exercée par le gaz sur la paroi d'aire \mathcal{A} est donc

$$P = \frac{F}{\mathcal{A}} = \tilde{N}_{\text{choc}} \frac{\Delta p}{\mathcal{A}\Delta t} = \tilde{N}_{\text{choc}} \frac{2m\tilde{v}}{\mathcal{A}\Delta t} ,$$

soit d'après (1.18)

$$P = \frac{1}{3} \rho m \tilde{v}^2 . \quad (1.19)$$

Cette équation, obtenue par Clausius en 1857, est historiquement la première relation entre des grandeurs thermodynamiques (la pression et la masse volumique $\rho_m = \rho m$) et une grandeur microscopique (la vitesse \tilde{v} des molécules).

Température

En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits (1.16) et l'expression de la pression (1.19), la température s'écrit en fonction de la vitesse \tilde{v} :

$$T = \frac{\mathcal{N}_A}{3R} m \tilde{v}^2 = \frac{M}{3R} \tilde{v}^2 , \quad (1.20)$$

où $M = \mathcal{N}_A m$ est la masse molaire du gaz. Comme l'a montré Clausius, la température est donc une mesure macroscopique de l'agitation thermique des molécules exprimée à travers leur vitesse \tilde{v} . Au chapitre 4, nous montrerons rigoureusement à l'aide du formalisme de la physique statistique que la relation (1.19) est correcte dans le cas du gaz parfait, à condition de définir convenablement la vitesse typique \tilde{v} (voir la note 17 du chapitre 4). Nous verrons à la section 4.1.5 que la relation (1.20) est même exacte en général, lorsque l'on tient compte des interactions entre les molécules (voir la note 22 du chapitre 4).

Le gaz étant dilué on peut négliger son énergie potentielle d'interaction devant son énergie cinétique. L'énergie totale E du gaz est donc égale à la somme des énergies cinétiques de chaque molécule soit d'après (1.20)

$$E = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}_A} \frac{1}{2} m \tilde{v}^2 = \frac{1}{2} M \tilde{v}^2 = \frac{3}{2} RT , \quad (1.21)$$

pour une mole de gaz. On retrouve ainsi l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait connue en thermodynamique.

Ces premiers résultats sont retrouvés par Maxwell en 1860 dans un cadre théorique plus riche et prometteur, qui repose sur la théorie des probabilités, peu développée à cette

époque. Les particules ne sont plus caractérisées par une unique vitesse typique, mais par une distribution des vitesses $P(v)$, dont l'expression est déterminée par Maxwell à l'aide de simples arguments de symétrie (voir l'exercice 1.3). Cette démonstration est reprise par Maxwell en 1867 en traitant les collisions à l'aide d'une hypothèse dite du « chaos moléculaire » : les vitesses de deux molécules qui entrent en collision sont indépendantes l'une de l'autre. En 1868, Boltzmann prolonge cette approche de manière plus rigoureuse en la généralisant pour fonder les bases formelles de la physique statistique³⁸.

Estimation des grandeurs microscopiques

Nous pouvons à présent évaluer les grandeurs microscopiques qui caractérisent les molécules. Connaissant la valeur du nombre d'Avogadro (voir l'équation (1.13)), la masse d'une molécule est donnée par la masse molaire :

$$m = \frac{M}{\mathcal{N}_A} \simeq 3 \times 10^{-26} \text{ kg} ,$$

par exemple pour une molécule d'eau ($M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$). Le diamètre σ des particules peut être estimé à l'aide de la masse volumique d'un liquide dans lequel on suppose que toutes les molécules sont en contact et occupent chacune un volume de l'ordre de σ^3 . Pour une mole, on a

$$\rho_m = \frac{M}{\mathcal{N}_A \sigma^3} \quad \text{soit} \quad \sigma = \left(\frac{M}{\rho_m \mathcal{N}_A} \right)^{\frac{1}{3}} \simeq 3 \text{ \AA} ,$$

où $\rho_m = \rho m$ est la masse volumique ($\rho_m \simeq 1 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'eau liquide à l'ambiante). La vitesse typique des molécules est d'après (1.20),

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \simeq 600 \text{ m.s}^{-1} ,$$

soit environ 2100 km.h^{-1} , pour une molécule d'eau dans les conditions normales de température et de pression. On retrouve ainsi le temps caractéristique des déplacements atomiques dans un fluide $\tau \sim \sigma/\tilde{v} \simeq 10^{-12} \text{ s}$.

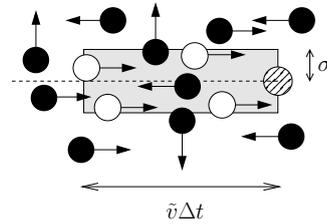
Tout au long de sa trajectoire, une molécule subit de nombreuses collisions avec d'autres molécules. Pour calculer approximativement le nombre de chocs par unité de temps, supposons qu'elle reste immobile malgré les collisions, pendant une très courte durée Δt . Considérons dans un premier temps les molécules incidentes qui se dirigent vers cette molécule-cible selon une unique direction orientée de l'espace, portée par l'axe passant par son centre (voir la figure 1.7). On suppose de plus que les molécules incidentes ne subissent pas de collisions entre elles. Pendant la durée Δt , la molécule immobile est heurtée par les molécules dont le centre est situé dans le cylindre de longueur $\tilde{v}\Delta t$

³⁸Boltzmann étendra sa théorie pour étudier l'approche de l'équilibre et établira en 1872 l'équation intégrale-différentielle, dite « équation de Boltzmann », qui permet en principe de déterminer l'évolution de $P(v)$ en fonction du temps dans un gaz dilué hors d'équilibre. La description de ce travail, qui fonde la physique statistique hors d'équilibre, sort largement du cadre de cet ouvrage. On se reportera au livre de N. Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre : Processus irréversibles linéaires* (EDP Sciences, 2007).

et de rayon σ , le diamètre des molécules, comme le montre la figure 1.7. Il s’agit donc de compter le nombre de molécules qui durant Δt frappent la surface d’aire $\mathcal{A} = \pi\sigma^2$, appelée « section efficace ». D’après (1.18), et en prenant en compte les molécules venant des 6 directions orientées de l’espace, le nombre de chocs subis par une molécule par unité de temps est donc de l’ordre de

$$6 \frac{\tilde{N}_{\text{choc}}}{\Delta t} = \rho\pi\sigma^2\tilde{v} \simeq 10^9 \text{ s}^{-1} . \quad (1.22)$$

Figure 1.7. Seules les molécules blanches, dont le vecteur vitesse est orienté vers la droite et dont les centres sont contenus dans le cylindre grisé de longueur $\tilde{v}\Delta t$ et de rayon σ , frapperont la molécule-cible (hachurée) par la gauche pendant la durée Δt .



Une molécule subit donc un choc toutes les $\delta t = 1/(\rho\pi\sigma^2\tilde{v}) \simeq 10^{-9}$ secondes environ. Le *libre parcours moyen*, c’est-à-dire la distance moyenne l parcourue par une molécule entre deux collisions successives, est de l’ordre de la distance parcourue pendant la durée δt à la vitesse \tilde{v} soit

$$l \simeq \tilde{v}\delta t = \frac{1}{\rho\pi\sigma^2} \simeq 1000 \text{ \AA} , \quad (1.23)$$

ce qui est grand devant la distance moyenne entre deux molécules voisines, estimée par $d = (V/N)^{1/3} = (1/\rho)^{1/3} \simeq 30 \text{ \AA}$ (soit environ 10σ), où V/N est le volume moyen par molécule. En effet, à basse densité, le mouvement relatif de deux molécules voisines a tendance à les éloigner l’une de l’autre, évitant ainsi un choc (en revanche à haute densité $l \simeq d \simeq \sigma$). Le libre parcours moyen a été introduit par Clausius (1858) pour expliquer la faible vitesse de diffusion d’un parfum dans l’air, observée à notre échelle, alors que la vitesse des molécules entre deux chocs est de l’ordre de 1000 km.h^{-1} : la trajectoire d’une molécule (d’un parfum) n’est pas rectiligne, mais est déviée en permanence par les chocs avec les autres molécules, retardant ainsi sa progression dans un milieu (l’air).

Validité de la description classique

La mécanique classique étant une approximation de la mécanique quantique, l’utilisation de la description classique est justifiée lorsque les grandeurs d’un système ayant la dimension d’une action (soit ML^2T^{-1} , par exemple une longueur multipliée par une impulsion) sont grandes devant la constante de Planck, h . En utilisant la distance moyenne d entre deux molécules et l’expression (1.20) de la vitesse typique \tilde{v} , cette condition s’écrit :

$$d m\tilde{v} \gg h , \quad \text{soit} \quad d \gg \frac{h}{m\tilde{v}} \simeq \frac{h}{\sqrt{m \frac{R}{N_A} T}} .$$

Le membre de droite de l’inégalité est la longueur d’onde quantique typique associée à une molécule de masse m dans un système à la température T . La description classique

est donc justifiée si

$$d \gg \lambda_T, \quad \text{où} \quad \lambda_T \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m \frac{R}{N_A} T}} \quad (1.24)$$

est par définition la *longueur d’onde thermique* de de Broglie. La distance d est estimée en prenant la racine cubique du volume par molécule $V/N = 1/\rho$, soit $d = (1/\rho)^{1/3}$. L’inégalité ci-dessus devient

$$\rho \lambda_T^3 \ll 1. \quad (1.25)$$

L’approximation classique est d’autant meilleure que la densité ρ (ou la pression P) est faible, que la température T est élevée et que la masse m des molécules est grande. Dans les conditions normales de température et de pression, d’après (1.17), $d \simeq 30 \text{ \AA}$, pour tous les gaz supposés parfaits. Cette distance est bien supérieure à $\lambda_T \simeq 0,7 \text{ \AA}$, calculée pour le plus léger d’entre eux, le dihydrogène ($M = 2 \text{ g.mol}^{-1}$). Par conséquent, les gaz à température et pression ambiantes peuvent être étudiés dans le cadre de la description classique³⁹.

Sensibilité aux conditions initiales

Enfin, nous allons illustrer le comportement chaotique d’un système atomique en considérant les collisions successives d’une molécule à l’aide d’un modèle très simple⁴⁰. La figure 1.8 représente la collision d’une molécule sphérique qui se déplace à la vitesse \tilde{v} vers une autre molécule supposée immobile, pour simplifier. Initialement, la première molécule vient de subir une collision et se trouve à une distance de la seconde typiquement égale au libre parcours moyen l . À l’instant du choc, la distance (de contact) entre les deux molécules est égale à leur diamètre σ . Après le rebond supposé élastique, la trajectoire de la molécule incidente est déviée d’un angle $\pi - 2\alpha$ par rapport à sa direction initiale (voir la figure 1.8).

Dans les triangles rectangles ABN et $A'BN$, $BN = l \sin \theta = \sigma \sin \alpha$. Et d’après (1.23), $l \gg \sigma$, l’angle θ est donc petit. On a alors

$$\sin \alpha = \frac{l}{\sigma} \sin \theta \simeq \frac{l}{\sigma} \theta, \quad \text{soit en différenciant} \quad \delta \alpha = \frac{l}{\sigma} \frac{1}{|\cos \alpha|} \delta \theta.$$

Si l’angle incident θ est connu avec une incertitude $\delta \theta$, l’incertitude sur la direction $\theta' = \theta + \pi - 2\alpha$ prise par la molécule incidente après la collision est

$$\delta \theta' = \delta \theta + 2\delta \alpha = \left(1 + \frac{l}{\sigma} \frac{2}{|\cos \alpha|}\right) \delta \theta \geq \left(1 + 2\frac{l}{\sigma}\right) \delta \theta \simeq \frac{2l}{\sigma} \delta \theta,$$

car $|\cos \alpha| \leq 1$ et $l \gg \sigma$. Ainsi, l’incertitude sur la direction est multipliée par $2l/\sigma$ à chaque collision. Après n collisions, l’incertitude $\delta \theta^{(n)}$ sur la direction de la molécule est

³⁹Lorsque la température diminue λ_T augmente, mais l’approximation classique reste en général assez bonne pour les gaz ordinaires. Une exception notable est le gaz d’hélium, dont la température de liquéfaction est extrêmement faible : $T = 4,2 \text{ K}$ (pour He^4 à $P = 1 \text{ atm}$). À cette température, $d \sim \lambda_T \simeq 4 \text{ \AA}$, les effets quantiques sont très importants (voir les chapitres 7 et 8).

⁴⁰Cette section reprend un calcul présenté dans le complément IV.B de *Physique statistique* par B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet (Hermann, 1996).

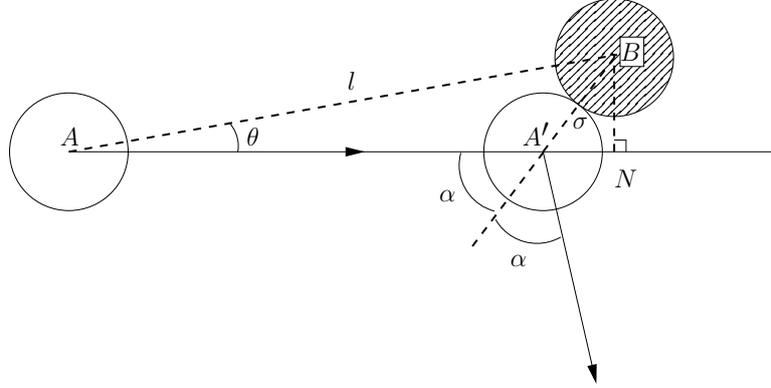


FIGURE 1.8. Collision entre deux molécules : la première (blanche) est en A à l’instant initial et en A' à l’instant du choc avec la seconde molécule (hachurée) immobile au point B (N est le projeté orthogonal de B sur l’axe AA').

donc

$$\delta\theta^{(n)} \simeq \left(\frac{2l}{\sigma}\right)^n \delta\theta, \quad \text{avec } \frac{l}{\sigma} \simeq 300. \quad (1.26)$$

La moindre imprécision $\delta\theta$ est donc amplifiée et croît exponentiellement avec n . Cette imprécision peut être due à une mesure réalisée dans le cadre d’une expérience (ou aux arrondis numériques d’une simulation de dynamique moléculaire) ou bien à une perturbation extérieure. Ainsi, même pour un système supposé isolé, on ne peut pas supprimer l’effet des champs gravitationnels extérieurs sur les molécules. L’incertitude causée par la masse d’un électron situé à l’autre bout de l’Univers est quasi nulle⁴¹, $\delta\theta \simeq 10^{-138}$ radians, mais perturbe totalement la trajectoire d’une molécule du gaz

⁴¹Un électron de masse $m' \simeq 10^{-30}$ kg est à la distance $r \simeq 10^{26}$ m du système. L’énergie d’interaction gravitationnelle ($|e_{\text{pot}}| = Gmm'/r \simeq 10^{-92}$ J, où $G \simeq 6,7 \times 10^{-11}$ m³.kg⁻¹.s⁻² est la constante de gravitation) entre cet électron et une molécule de masse m du système est infime comparée à l’énergie de la molécule ($e_{\text{cin}} = m\tilde{v}^2/2 \simeq 10^{-21}$ J). L’électron perturbateur crée un champ de pesanteur g , uniforme en première approximation puisque r est très grande devant les distances atomiques. La déviation parabolique suivie par la molécule à la vitesse \tilde{v} est donnée par

$$\delta y = \frac{g}{2} \left(\frac{x}{\tilde{v}}\right)^2, \quad \text{où } g = \frac{Gm'}{r^2}.$$

Entre deux chocs, après une distance $x \simeq l$, l’angle de déviation dû au champ de pesanteur g est

$$\theta(r) \simeq \frac{\delta y}{x} = \frac{Gm'l}{2r^2\tilde{v}^2} \simeq 10^{-105} \text{ rad} \dots$$

Une très faible incertitude, disons de $\delta r \simeq l$, sur la distance r implique une erreur sur l’angle θ :

$$\delta\theta = \left|\frac{d\theta}{dr}\right| \delta r \simeq \frac{Gm'l^2}{r^3\tilde{v}^2} \simeq 10^{-138} \text{ rad}.$$

lorsque $\delta\theta^{(n)} = \pi$, après seulement, selon (1.26) et (1.22),

$$n \simeq \frac{\ln(\delta\theta^{(n)}/\delta\theta)}{\ln(2l/\sigma)} \simeq 50 \quad \text{collisions, soit quelques dizaines de nanosecondes !}$$

Bien que le mouvement d'une molécule soit déterministe, toute prédiction sur sa trajectoire est impossible après seulement quelques nanosecondes, en tenant compte des nombreuses autres perturbations⁴².

1.5 Description statistique d'un système : les ensembles statistiques

La section précédente offre une présentation succincte de l'esprit de la physique statistique. Il s'agit à présent de généraliser l'approche probabiliste dans un cadre formalisé par Gibbs⁴³ en 1902, dans lequel les moyennes temporelles des variables internes sont remplacées par des moyennes statistiques, appelées *moyennes d'ensemble*. La théorie cinétique des gaz et les premières approches de Maxwell et Boltzmann étaient ancrées dans la mécanique et s'attachaient à traiter les trajectoires individuelles des particules, en particulier les collisions, au prix d'hypothèses simplificatrices (sphères dures, gaz dilué). Dès 1868, Boltzmann applique la théorie des probabilités à *l'ensemble des particules* d'un système, décrit de manière très générale par le formalisme hamiltonien, en définissant la probabilité comme la fraction du temps que le système passe dans un micro-état au cours de son évolution. Plus tard, en 1871, il introduit le concept d'ensemble statistique qui, développé par Gibbs en 1902, offre un cadre conceptuel plus abstrait, mais qui permet de s'affranchir de la mécanique en raisonnant sur l'ensemble du système et non plus sur le comportement individuel des particules. Cette généralisation permettra dans les années 1920 d'étendre la portée de la physique statistique aux systèmes décrits par la physique quantique.

1.5.1 Ensembles statistiques

Considérons un système préparé dans des conditions expérimentales caractérisées par des paramètres extérieurs donnés. Une fois le système à *l'équilibre*, une variable interne A fluctue autour de sa valeur moyenne temporelle \bar{A} , égale à la valeur d'équilibre A_{eq} . Notons A_m sa valeur à l'instant $t = m\delta t$, où m est un entier et δt un intervalle de temps

⁴²Cette estimation d'une telle perturbation s'inspire d'un exemple donné par le mathématicien français Emile Borel (1871-1956) en 1914 pour justifier l'introduction de la mécanique statistique (*Introduction géométrique à quelques théories physiques*, page 98 (Gauthiers-Villars, 1914)). Il est instructif d'observer le comportement chaotique de particules en interaction à l'aide d'un logiciel de dynamique moléculaire : entrer « applet molecular dynamics » dans un moteur de recherche sur internet.

⁴³Josiah Willard Gibbs (1839-1903), physicien américain, fondateur de la physique statistique avec Maxwell et Boltzmann, dont il synthétise et systématise les résultats. Il publie en 1902, le premier traité de physique statistique, *Principes élémentaires de mécanique statistique* (Hermann, 1998). C'est lui qui invente la terminologie et le nom de cette nouvelle discipline, la mécanique statistique.



FIGURE 1.9. Les trois pères fondateurs photographiés à l'âge de 24 ans environ : James Clerk Maxwell en 1855 (à gauche), Ludwig Boltzmann en 1868 (au centre) et Josiah Willard Gibbs entre 1863 et 1866 (à droite) (Source : wikipedia).

fixé. La moyenne temporelle (1.14) peut être évaluée par la somme discrète⁴⁴

$$A_{\text{eq}} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A_m \quad \text{avec} \quad M \gg 1 . \quad (1.27)$$

Mais la valeur de cette somme ne dépend pas de l'ordre des micro-états résultant de l'évolution temporelle du système. Pour estimer A_{eq} , il suffit que les micro-états du macro-état d'équilibre soient suffisamment nombreux (et donc $M \gg 1$).

Nous pouvons alors changer de point de vue et interpréter l'expression (1.27), non pas comme une *moyenne temporelle* effectuée sur un *unique* système qui évolue dans le temps (m indique un instant donné), mais comme une *moyenne d'ensemble*, réalisée sur $M \gg 1$ *systèmes identiques* considérés à un instant donné, dans des micro-états *a priori* différents et indépendants les uns des autres (m indique alors un micro-état donné)⁴⁵. Cet ensemble imaginaire de systèmes identiques, c'est-à-dire caractérisés par le même hamiltonien et les mêmes paramètres extérieurs, est appelé *ensemble statistique* ou *ensemble de Gibbs*⁴⁶.

Dans ce formalisme, la dynamique des particules et le temps n'interviennent plus. Une variable interne A , dont la valeur est en principe *déterminée* par les équations du mouvement, est traitée comme une *variable aléatoire* caractérisée par une *distribution de probabilité* $P(A)$. Sa valeur moyenne *temporelle* \bar{A} , définie par (1.14), est alors remplacée par une valeur moyenne *statistique*, appelée *moyenne d'ensemble*, et notée $\langle A \rangle$ pour distinguer ces deux moyennes de natures très différentes. L'approche probabiliste repose donc sur l'hypothèse suivante, que l'on peut considérer comme le premier postulat de la

⁴⁴C'est ainsi que les grandeurs thermodynamiques sont calculées au cours d'une simulation de dynamique moléculaire.

⁴⁵On peut penser aux deux expériences suivantes : d'un côté on lance $M \gg 1$ fois de suite *un seul dé* en notant le chiffre obtenu à chaque fois. De l'autre, on lance (une seule fois) $M \gg 1$ *dés identiques*. En principe, la probabilité d'obtenir un chiffre donné sera la même dans ces deux expériences.

⁴⁶En 1884, Boltzmann avait introduit la notion d'ensemble statistique appelant respectivement « ergode » et « holode », les ensembles que Gibbs nommera « microcanonique » et « canonique » en 1902.

physique statistique à l'équilibre :

$$\bar{A} = \langle A \rangle \quad \text{à l'équilibre.} \quad (1.28)$$

Il n'existe pas de démonstration formelle prouvant cette égalité, véritable pierre angulaire de la physique statistique. Nous la discuterons néanmoins à l'aide d'arguments théoriques à la section 2.4. En dernière analyse, ce sont les excellentes prédictions de la physique statistique, comparées aux données expérimentales, qui valident cette hypothèse comme nous le verrons dans la suite de cet ouvrage.

1.5.2 Probabilité d'un micro-état et moyennes d'ensemble

Pour mettre en œuvre l'approche probabiliste nous devons exprimer les moyennes d'ensemble calculées sur les micro-états accessibles, c'est-à-dire compatibles avec les paramètres extérieurs. Considérons un ensemble statistique défini par les paramètres extérieurs du système étudié. Selon que la description des micro-états est quantique ou classique, la théorie des probabilités utilisée est discrète ou continue. Les probabilités associées aux événements discrets étant plus simples à concevoir – par notre longue expérience des jeux de hasard –, nous commencerons par la première description.

Dans le cadre de la description quantique, parmi les M répliques du système, M_m sont dans un certain micro-état m . Le nombre

$$p_m = \frac{M_m}{M} \quad \text{pour } M \gg 1 ,$$

s'interprète comme la probabilité que le système soit dans le micro-état m . L'ensemble statistique considéré est donc caractérisé par une *distribution de probabilité des micro-états* p_m qui dépend des paramètres extérieurs et qui doit vérifier la condition de normalisation :

$$\sum_m p_m = 1 , \quad (1.29)$$

où la somme porte sur tous les micro-états accessibles. La moyenne d'ensemble de la variable interne A est donnée par

$$\langle A \rangle = \sum_m A_m p_m , \quad (1.30)$$

où la somme est prise sur tous les micro-états accessibles et où A_m est la valeur de la variable interne dans le micro-état m . Comme p_m , la valeur moyenne d'une variable interne dépend donc des paramètres extérieurs. En général, on évalue l'amplitude des fluctuations de A autour de sa valeur moyenne à l'aide de sa *variance* Δ_A^2 définie par

$$\Delta_A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \geq 0 , \quad (1.31)$$

où Δ_A , l'*écart-type* de la distribution, a la dimension de la variable interne A . Enfin, la variable interne est complètement caractérisée par sa distribution $P(A)$, la probabilité que sa valeur soit égale à A :

$$P(A) = \sum_{m \text{ tels que } A_m=A} p_m , \quad (1.32)$$

où la somme est effectuée sur tous les micro-états pour lesquels la variable interne vaut A . On peut également calculer la moyenne (et la variance) de A à l'aide de $P(A)$:

$$\langle A \rangle = \sum_A A P(A) ,$$

où la somme porte sur toutes les valeurs de la variable interne.

Lorsqu'un système est étudié dans le cadre de la description classique, ses variables microscopiques varient continûment et l'ensemble statistique est caractérisé par une *densité de probabilité* $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ telle que la probabilité dP que le système soit dans le micro-état (\mathbf{q}, \mathbf{p}) , à $d^f q$ et $d^f p$ près, est donnée par

$$dP = \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^f q d^f p = \rho(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \prod_{i=1}^f dq_i dp_i ,$$

où les i^e coordonnée et impulsion sont comprises entre q_i et $q_i + dq_i$ et entre p_i et $p_i + dp_i$ respectivement. La normalisation de la densité de probabilité implique :

$$\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^f q d^f p = 1 \tag{1.33}$$

et la moyenne d'ensemble de la variable interne A est donnée par

$$\langle A \rangle = \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^f q d^f p , \tag{1.34}$$

où dans ces deux expressions, les bornes de l'intégrale correspondent au domaine accessible de l'espace des phases. La variance et l'écart-type sont définis par l'équation (1.31) et la densité de probabilité $f(A)$, qui donne la probabilité $P(A)$ que la variable interne soit comprise entre A et $A + dA$, est par définition :

$$P(A) = f(A)dA = \int_{[A, A+dA]} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^f q d^f p , \tag{1.35}$$

où les bornes de l'intégrale correspondent au domaine de l'espace des phases tel que la valeur de la variable interne est comprise entre A et $A + dA$. Notons qu'une probabilité étant sans dimension, la densité de probabilité f a la dimension inverse de la grandeur A .

Pour établir le passage du microscopique au macroscopique, une tâche fondamentale reste à accomplir : déterminer, pour un ensemble statistique donné, la distribution (ou la densité) de probabilité des micro-états p_m (ou $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$) qui intervient dans l'expression de la moyenne d'ensemble d'une variable interne (1.30) (ou (1.34)).

1.6 Exercices

Exercice 1.1. Le verre d'eau de Kelvin

Lord Kelvin (1824-1907) illustre le nombre gigantesque d'atomes qui constituent la matière qui nous entoure à l'aide de l'exemple suivant⁴⁷. Supposez que vous puissiez marquer les molécules d'eau contenues dans un verre, versez-les dans la mer et attendez suffisamment longtemps pour que les molécules marquées se répartissent uniformément dans les océans du globe. Plongez alors le verre dans la mer, combien de molécules marquées contiendra-t-il ?

1. D'abord, quel est le nombre N_v de molécules marquées contenues dans le verre de volume $v = 20$ cl ? On donne la masse volumique $\rho_m = 1$ g.cm⁻³ et la masse molaire $M = 18$ g.mol⁻¹ de l'eau.
2. Les océans recouvrent 71 % de la surface de la Terre (de rayon $R = 6400$ km) et leur profondeur moyenne est de $h = 3,8$ km. Quel est le volume total V des océans ?
3. En déduire enfin le nombre n de molécules marquées que l'on retrouve dans le verre après l'avoir plongé dans la mer.

Solution :

1. $N_v = \frac{m}{M} \mathcal{N}_A = \frac{\rho_m v}{M} \mathcal{N}_A \simeq 6,7 \times 10^{24}$.
2. $V = 0,71(4\pi R^2)h \simeq 1,4 \times 10^{21}$ litres.
3. $n = \frac{v}{V} N_v \simeq 1000$ molécules marquées ! Bien que le volume des océans soit énorme (comparé à celui du verre), c'est la valeur gigantesque du nombre d'Avogadro qui donne ce résultat surprenant.

Exercice 1.2. Fluctuations de densité

Un récipient est divisé en deux compartiments \mathcal{A} et \mathcal{A}' , de volumes V et V' , qui échangent des particules (voir figure 1.5). Il contient $N = \mathcal{N}_A$ molécules uniformément réparties en moyenne. On suppose les molécules statistiquement indépendantes.

1. Quelle est la probabilité $P_N(n)$ de trouver exactement n molécules dans le compartiment \mathcal{A} ? Vérifier la normalisation de $P_N(n)$.
2. Calculer le nombre moyen $\langle n \rangle$ et la variance Δ_n^2 de la distribution $P_N(n)$.
3. Pour décrire les petites fluctuations autour de la moyenne on introduit la variable $s = n - \langle n \rangle$. Écrire la distribution $Q_N(s)$ de la variable s en fonction de s/N à l'aide de la formule de Stirling donnée par l'équation (A.19) de l'annexe A.3. Puisque $s \ll \langle n \rangle$, traiter s comme une variable continue et montrer que $Q_N(s)$ prend la forme d'une loi gaussienne. Ce résultat est-il surprenant ?

⁴⁷D'après le livre d'Erwin Schrödinger, *Qu'est ce que la vie ? : De la physique à la biologie* (Seuil, 1993).

Solution :

1. Puisque les molécules sont réparties uniformément, une molécule donnée a une probabilité $p = V/(V + V')$ d'être dans le compartiment \mathcal{A} et $q = 1 - p$ de ne pas y être. Les molécules étant supposées statistiquement indépendantes :

$$P_N(n) = \binom{N}{n} \underbrace{ppp \dots p}_{n \text{ fois}} \underbrace{qqq \dots q}_{N-n \text{ fois}} = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} ,$$

où $\binom{N}{n}$ est le coefficient binomial, c'est-à-dire le nombre de façons de choisir n molécules parmi N :

$$\binom{N}{n} = N(N-1) \dots (N-n+1) \cdot \frac{1}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} .$$

En effet, il y a N possibilités pour choisir la première molécule, $N-1$ pour la deuxième. . . et $N-(n-1)$ pour la n^e . Pour ne pas prendre en compte l'ordre dans lequel les molécules sélectionnées sont choisies il faut enfin diviser par $n!$, le nombre de permutations entre n molécules. On obtient ainsi la distribution binomiale. D'après la formule du binôme de Newton, on a bien

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} = (p+1-p)^N = 1 .$$

D'une manière générale, il est fortement conseillé de traiter un exercice de probabilité en commençant avec des cas particuliers simples. Par exemple, considérer ici le cas $N = 4$ et recenser les 6 configurations telles que $n = 2$ molécules sont dans le compartiment \mathcal{A} .

2. On peut calculer la valeur moyenne et la variance en traitant n comme une somme de variables aléatoires indépendantes c_j (voir section 1.4.1) ou utiliser l'astuce suivante : on traite p et q comme deux variables indépendantes et à la fin du calcul on utilise $p+q = 1$. Ainsi

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum_{n=0}^N n P_N(n) = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} n p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \right) \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = N p \underbrace{(p+q)}_{=1}^{N-1} = N p . \end{aligned}$$

De même

$$\begin{aligned} \langle n^2 \rangle &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} n^2 p^n q^{N-n} = p \frac{\partial}{\partial p} \left(p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \right) \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} \left(p N (p+q)^{N-1} \right) = p \left(N (p+q)^{N-1} + p N (N-1) (p+q)^{N-2} \right) \\ &= p N (1 + p(N-1)) = p N (pN + q) . \end{aligned}$$

La variance est donnée par $\Delta_n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = pN(pN + q) - (pN)^2 = Npq$.

3. On voit immédiatement que⁴⁸ $\langle s \rangle = 0$ et $\Delta_s^2 = \Delta_n^2 = Npq$. On a avec le changement de variable $n = Np + s$:

$$Q_N(s) = P_N(Np + s) = \frac{N!}{(Np + s)!(Nq - s)!} p^{Np+s} q^{Nq-s} .$$

A l'aide de la formule de Stirling (A.19) :

$$Q_N(s) \simeq \frac{N^N p^{Np+s} q^{Nq-s}}{(Np + s)^{Np+s} (Nq - s)^{Nq-s}} \sqrt{\frac{N}{2\pi(Np + s)(Nq - s)}} ,$$

donc

$$Q_N(s) \simeq \frac{1}{\left(1 + \frac{s}{Np}\right)^{Np+s} \left(1 - \frac{s}{Nq}\right)^{Nq-s}} \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq \left(1 + \frac{s}{Np}\right) \left(1 - \frac{s}{Nq}\right)}} .$$

Sous la racine carrée, on peut négliger s/Np et s/Nq devant 1. Le facteur devant la racine carrée contient des termes de la forme $(1 + \epsilon)^M$, mais on ne peut pas utiliser le développement limité, $(1 + \epsilon)^M \simeq 1 + M\epsilon$ pour $\epsilon \rightarrow 0$, car $M \rightarrow \infty$ et $M\epsilon \sim s$ n'est pas négligeable devant 1. En revanche, en prenant le logarithme on a :

$$\ln Q_N(s) \simeq -(Np + s) \ln \left(1 + \frac{s}{Np}\right) - (Nq - s) \ln \left(1 - \frac{s}{Nq}\right) + \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} .$$

En utilisant le développement limité au deuxième ordre de $\ln(1 + \epsilon) \simeq \epsilon - \frac{\epsilon^2}{2}$, on obtient

$$\ln Q_N(s) \simeq -(Np + s) \left(\frac{s}{Np} - \frac{1}{2} \left(\frac{s}{Np} \right)^2 \right) - (Nq - s) \left(-\frac{s}{Nq} - \frac{1}{2} \left(-\frac{s}{Nq} \right)^2 \right) + \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} ,$$

donc

$$\ln Q_N(s) \simeq -s - \frac{s^2}{2Np} + s - \frac{s^2}{2Nq} + \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} = -\frac{s^2}{2Npq} + \ln \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} .$$

Ainsi,

$$Q_N(s) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-\frac{s^2}{2Npq}} .$$

On trouve bien une loi gaussienne (normalisée), centrée (c'est-à-dire de moyenne $\langle s \rangle = 0$) et de variance $\Delta_s^2 = Npq$. Ce résultat est une application directe du théorème central limite. En effet, d'après (1.15) la variable aléatoire n (et donc s) s'écrivant comme la somme d'un grand nombre ($N \gg 1$) de variables aléatoires indépendantes de variance finie, sa distribution de probabilité se comporte comme une loi gaussienne. La distribution obtenue est extrêmement piquée, puisque les fluctuations ($\Delta_s = \sqrt{Npq}$) par rapport à la moyenne ($\langle n \rangle = Np$) du nombre de molécules contenues dans le compartiment \mathcal{A} sont très faibles, de l'ordre de $1/\sqrt{N} \sim 10^{-12}$, en valeur relative.

⁴⁸Soit une variable aléatoire X , on montre facilement que pour a et b réels

$$\langle aX + b \rangle = a\langle X \rangle + b \quad \text{et} \quad \Delta_{aX+b}^2 = a^2 \Delta_X^2 .$$

Exercice 1.3. La distribution des vitesses de Maxwell par Maxwell

Pour aller au-delà des premiers résultats trouvés par Clausius (voir la section 1.4.2), Maxwell détermine en 1860 la distribution des vitesses des molécules d'un gaz à l'aide d'hypothèses très simples, introduisant pour la première fois de manière systématique l'usage des probabilités en physique⁴⁹. L'espace étant isotrope, les composantes de la vitesse \vec{v} d'une molécule ont la même densité de probabilité $F(v_\alpha)$, où $\alpha = x, y, z$ (hypothèse 1).

1. En supposant que les trois composantes de la vitesse sont des variables aléatoires indépendantes (hypothèse 2), exprimer en fonction de F la probabilité $P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ pour que les trois composantes de la vitesse soient comprises entre v_x et $v_x + dv_x$, v_y et $v_y + dv_y$ et v_z et $v_z + dv_z$. Pourquoi cette hypothèse est-elle critiquable ?
2. Selon Maxwell, après une collision « toutes les directions de rebond sont également probables », $P(v_x, v_y, v_z)$ ne dépend donc que de la norme de la vitesse, ou de son carré $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, et non de la direction de \vec{v} (hypothèse 3). En déduire que

$$P(v_x, v_y, v_z) = A e^{-b(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad \text{où } A, b > 0 . \quad (1.36)$$

3. Exprimer A en fonction de b à l'aide des intégrales gaussiennes (voir l'annexe A.2)
4. Que vaut $\langle v_x \rangle$? Calculer $\langle v^2 \rangle$. En déduire b en fonction de la température T du gaz, en supposant que la vitesse typique dans l'expression (1.20) est telle que $\tilde{v}^2 = \langle v^2 \rangle$.

Solution :

1. Les trois variables aléatoires v_x, v_y et v_z étant indépendantes on a :

$$P(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = F(v_x)dv_x F(v_y)dv_y F(v_z)dv_z .$$

Pourtant après une collision les trois composantes de la vitesse d'une particule ne sont clairement pas indépendantes. Dans une logique newtonienne, Maxwell considérait d'ailleurs l'hypothèse 2 comme « précaire » dans son article de 1867. Elle fait sens en terme probabiliste : la connaissance d'une composante du vecteur vitesse d'une particule choisie aléatoirement ne nous apprend rien a priori sur ses deux autres composantes⁵⁰.

2. On a donc

$$P(v_x, v_y, v_z) = P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = F(v_x)F(v_y)F(v_z) \quad \text{pour tout } v_x, v_y \text{ et } v_z .$$

Dans le cas $v_y = v_z = 0$, on a $P(v_x^2) = (F(0))^2 F(v_x)$ et de même pour $P(v_y^2)$ et $P(v_z^2)$ donc

$$P(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{(F(0))^6} P(v_x^2)P(v_y^2)P(v_z^2) .$$

Seule l'exponentielle satisfait cette équation fonctionnelle⁵¹. On obtient donc l'équation (1.36). Pour que la densité de probabilité P soit normalisée et ne diverge pas quand

⁴⁹ Voir le chapitre 3 de A. Barberousse, *La mécanique statistique : De Clausius à Gibbs* (Belin, 2002), dans lequel des extraits de l'article de Maxwell sont présentés et commentés.

⁵⁰ Pour une discussion approfondie de ce point, voir les pages 137 et suivantes de A. Barberousse, *La physique face à la probabilité* (Librairie Philosophique Vrin, 2000).

⁵¹ Voir l'exercice 2.1 de *Exercices et problèmes de physique statistique*, H. Krivine et J. Treiner (Vuibert, 2016).

$v_\alpha \rightarrow \pm\infty$, il faut $b > 0$. De même, la constante de normalisation A est strictement positive.

3. La normalisation de P implique $1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z P(v_x, v_y, v_z)$, soit

$$1 = A \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x e^{-bv_x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y e^{-bv_y^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z e^{-bv_z^2} = A \underbrace{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dv_x e^{-bv_x^2} \right)^3}_{=\sqrt{\frac{\pi}{b}}},$$

d’après l’expression (A.14) de l’intégrale $I_0(\alpha)$ à l’annexe A.2. Donc $A = (b/\pi)^{3/2}$. La densité de probabilité P ne dépend donc que du paramètre b :

$$P(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-b(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \quad \text{et} \quad F(v_x) = \sqrt{\frac{b}{\pi}} e^{-bv_x^2}.$$

4. L’espace étant isotrope, on a bien

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x F(v_x) = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x e^{-bv_x^2} = 0.$$

Par ailleurs $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$ (isotropie), donc

$$\langle v^2 \rangle = 3 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x^2 F(v_x) = 3 \underbrace{\sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x^2 e^{-bv_x^2}}_{=\frac{\sqrt{\pi}}{2b^{\frac{3}{2}}}} = \frac{3}{2b},$$

d’après l’expression (A.14) de l’intégrale $I_2(\alpha)$ à l’annexe A.2. En identifiant dans (1.20), \tilde{v}^2 et $\langle v^2 \rangle$ (ce qui sera démontré à la section 4.1.5) on a donc

$$b = \frac{M}{2RT}, \quad \text{soit} \quad P(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{M}{2RT}v^2}. \quad (1.37)$$

Exercice 1.4. Distribution de la distance entre deux particules voisines

Un gaz supposé parfait de $N \gg 1$ particules est confiné dans une enceinte de volume V . Les positions des particules sont donc statistiquement indépendantes les unes des autres. Dans un micro-état donné on choisit une particule, notée j_0 , proche du centre de l’enceinte.

1. Donner, en fonction de la densité particulaire $\rho = N/V$, l’ordre de grandeur de la distance d entre une particule et sa plus proche voisine.
2. Quelle est la probabilité $P_1(r)dr$ qu’une particule donnée soit à une distance comprise entre r et $r + dr$ de la particule j_0 ?
3. Quelle est la probabilité $Pr_{N-2}(r)$ que les $N - 2$ autres particules soient à une distance supérieure à r de la particule j_0 ? On notera v le volume de la sphère de rayon r centrée sur la position de la particule j_0 .
4. En déduire la probabilité $P(r)dr$ que la voisine la plus proche de la particule j_0 soit à une distance comprise entre r et $r + dr$. Exprimer la densité de probabilité $P(r)$ en fonction de ρ pour $N \gg 1$ et $V \gg v$, puis vérifier qu’elle est bien normalisée.

5. Exprimer la distance moyenne $\langle r \rangle$ entre la particule j_0 et sa plus proche voisine à l'aide de la fonction gamma, $\Gamma\left(\frac{4}{3}\right) = \int_0^\infty dt t^{\frac{1}{3}} e^{-t} \simeq 0,89$ (voir l'annexe A.1). Comparer la distance $\langle r \rangle$ à l'ordre de grandeur d estimé à la question 1.

Solution :

1. Le volume moyen par particule est $V/N = 1/\rho$. Si on le suppose cubique pour simplifier, l'arête du cube, $d = (1/\rho)^{\frac{1}{3}}$, donne une estimation de la distance moyenne entre deux particules voisines.
2. La position d'une certaine particule ($j = 27$ par exemple) est comprise entre les sphères de rayons r et $r + dr$ (région de volume $4\pi r^2 dr$) avec la probabilité $P_1(r)dr = 4\pi r^2 dr/V$, car la répartition des particules dans l'espace est uniforme.
3. La probabilité qu'une certaine particule ($j = 56$ par exemple) soit en dehors du volume $v = \frac{4}{3}\pi r^3$ est $\frac{V-v}{V}$. Pour $N - 2$ particules indépendantes : $P_{N-2}(r) = \left(1 - \frac{4\pi r^3}{3V}\right)^{N-2}$.
4. On a $P(r)dr = (N - 1)P_{N-2}(r + dr)P_1(r)dr = (N - 1)\left(1 - \frac{4\pi(r + dr)^3}{3V}\right)^{N-2} \frac{4\pi r^2 dr}{V}$, car il y a $N - 1$ possibilités pour choisir la particule qui sera la plus proche voisine à une distance r , à dr près, alors que les $N - 2$ autres sont à une distance supérieure à $r + dr$. Au premier ordre, pour $N \gg 1$ et $V \gg r^3$: $N - 1 \simeq N - 2 \simeq N$ et

$$P(r)dr \simeq 4\frac{N}{V}\pi r^2 \left(1 - \frac{4\pi r^3}{3V}\right)^N dr = 4\rho\pi r^2 e^{N \ln\left(1 - \frac{4\pi r^3}{3V}\right)} dr \simeq 4\rho\pi r^2 e^{-\frac{4}{3}\rho\pi r^3} dr ,$$

où l'on a utilisé le développement limité $\ln(1-x) \simeq -x$ pour $x \rightarrow 0$. En posant $t = 4\rho\pi r^3/3$, on a bien $\int_0^\infty dr P(r) = \int_0^\infty dt e^{-t} = 1$, où la borne supérieure de l'intégrale est étendue à l'infini, car l'intégrande de forme exponentielle décroît rapidement devant la taille macroscopique du récipient.

5. On a $\langle r \rangle = \int_0^\infty dr r P(r) = 4\rho\pi \int_0^\infty dr r^3 e^{-\frac{4}{3}\rho\pi r^3} = \int_0^\infty dt \left(\frac{3t}{4\rho\pi}\right)^{\frac{1}{3}} e^{-t} = \left(\frac{3}{4\rho\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)$, en posant $t = 4\rho\pi r^3/3$, soit $\langle r \rangle \simeq 0,55 d$.

CHAPITRE 2

Ensemble statistique microcanonique

On ne peut guère nier que le but suprême de toute théorie est de rendre ses principes fondamentaux aussi simples et peu nombreux que possible sans avoir à renoncer à la description satisfaisante ne serait-ce que d'une seule donnée expérimentale.

A. EINSTEIN¹ 1933

La situation la plus simple sur le plan théorique est celle, idéale, d'un système isolé, puisque l'on néglige toute interaction avec le milieu extérieur. L'énergie E , le nombre de particules N et le volume V du système sont alors fixés. Les paramètres extérieurs (N, V, E) étant choisis, l'ensemble statistique, appelé *ensemble microcanonique*, est complètement défini. La distribution de probabilité des micro-états qui lui est associée résulte alors d'un postulat, dit « fondamental », qui complète le premier postulat d'égalité des moyennes temporelles et des moyennes d'ensemble (équation (1.28)). Le rôle de l'ensemble microcanonique est central en physique statistique. D'abord parce que l'énergie et le nombre de particules sont des grandeurs définies à toutes les échelles, qui permettent donc de contrôler le passage du microscopique au macroscopique dans la limite $N \gg 1$. Ensuite, parce que les autres ensembles statistiques, caractérisés par d'autres paramètres extérieurs, découlent de l'ensemble microcanonique.

Après avoir énoncé le postulat fondamental (section 2.1), nous verrons comment dénombrer les micro-états accessibles (section 2.2), calcul central dans l'ensemble microcanonique qui permettra de déduire les propriétés thermodynamiques d'un système. Ensuite, nous montrerons qu'une variable interne macroscopique est en général distribuée selon une loi gaussienne extrêmement piquée. Autrement dit, les fluctuations sont négligeables devant la valeur moyenne (section 2.3). Nous discuterons enfin des fondements de la physique statistique et de la justification des deux postulats (section 2.4).

¹ Citation tirée de *On the Method of Theoretical Physics*, the Herbert Spencer Lecture, Oxford, June 10, 1933 : « *It can scarcely be denied that the supreme goal of all theory is to make the irreducible basic elements as simple and as few as possible without having to surrender the adequate representation of a single datum of experience.* »

2.1 Les postulats de la physique statistique à l'équilibre

La physique statistique à l'équilibre repose sur deux postulats. Comme on l'a vu à la section 1.5, le premier postulat stipule qu'à l'équilibre, les moyennes temporelles \bar{A} sont égales aux moyennes d'ensemble $\langle A \rangle$, caractérisées par les paramètres extérieurs du système étudié :

$$\text{Premier postulat : } \bar{A} = \langle A \rangle \text{ à l'équilibre.} \quad (2.1)$$

Plaçons-nous à présent dans le cas d'un système contenu dans un récipient fermé dont les parois sont rigides et fixes. Le système n'échange donc pas de travail avec le milieu extérieur, le nombre de particules et le volume du système sont fixés. Si, de plus, les parois sont adiabatiquement isolées, il n'y a pas non plus d'échange de chaleur avec le milieu extérieur : le système est isolé et son énergie est conservée.

L'ensemble microcanonique est un ensemble statistique de systèmes isolés qui ont tous les mêmes paramètres extérieurs : le nombre de particules N , le volume V et l'énergie E . La probabilité qu'un système soit dans un certain micro-état accessible, c'est-à-dire compatible avec les paramètres extérieurs, est donnée par le postulat fondamental de la physique statistique :

Second postulat, dit « fondamental » : les micro-états accessibles d'un système *isolé* à l'*équilibre* thermodynamique sont *équiprobables*.

Bien qu'il n'existe pas de démonstration validant ces deux postulats, des arguments théoriques, présentés à la section 2.4, montrent qu'ils sont compatibles avec les lois fondamentales de la mécanique classique. Pour le moment, contentons-nous d'avancer quelques affirmations qui justifient qualitativement le postulat fondamental. D'abord, mais cet argument n'est pas le plus solide, l'équiprobabilité des micro-états a le mérite d'être simple et élégante, comme le prescrit Einstein dans sa formulation scientifique du « rasoir d'Ockham » (voir l'épigraphe de ce chapitre). Ensuite, il n'y a aucune raison physique de privilégier un micro-état plutôt qu'un autre lorsque le système est à l'équilibre. Enfin et surtout, c'est un choix pragmatique qui est magnifiquement validé par l'expérience *a posteriori*, comme nous le verrons dans la suite de cet ouvrage². De manière imagée, nous sommes dans la situation d'un joueur qui postule l'équiprobabilité des chiffres obtenus à l'aide d'un dé à six faces. Si au cours du jeu un chiffre sort plus souvent que les autres, le joueur conclura que le dé est pipé et modifiera son hypothèse initiale. Le postulat fondamental n'a, lui, jamais été remis en question.

Insistons : le postulat fondamental n'est valable que pour un système i) *isolé* et ii) à l'*équilibre*. Cette première condition semble restrictive, mais nous verrons au chapitre 4 que les situations plus courantes, comme celle d'un objet en contact avec un thermostat qui impose sa température au système, peuvent s'étudier dans le cadre de l'ensemble microcanonique. Ainsi, l'ensemble des résultats que nous obtiendrons dans la suite découle

² C'est le physicien américain Richard Tolman qui, en 1938, érige l'équiprobabilité des micro-états en postulat inhérent à l'approche statistique. L'équiprobabilité étant le seul choix non arbitraire que l'on puisse faire *a priori* sur la forme de la densité de probabilité.

du postulat d'égalité des moyennes temporelles et des moyennes d'ensemble (équation (2.1)) et du postulat fondamental. La seconde condition – le système doit être à l'équilibre – n'est pas contraignante tant que l'on s'intéresse aux grandeurs thermodynamiques³.

2.2 Dénombrement des micro-états accessibles

D'après le postulat fondamental, dans l'ensemble microcanonique tous les micro-états accessibles ont la même probabilité. Pour exprimer la distribution de probabilité *uniforme* des micro-états, il est donc nécessaire de les dénombrer. Soit $\Omega(N, V, E)$ le nombre total de micro-états accessibles à un système isolé constitué de N particules confinées dans un volume V et dont l'énergie est égale à E . Toute l'information statistique⁴ sur le système et la détermination des grandeurs physiques (des valeurs moyennes d'ensemble) qui le caractérisent reposent donc sur le calcul de $\Omega(N, V, E)$.

2.2.1 Incertitude sur l'énergie d'un système isolé

Pour dénombrer les micro-états accessibles d'un système macroscopique isolé, nous allons supposer que son énergie n'est pas fixée exactement, mais qu'elle est comprise entre E et $E + \delta E$, où l'incertitude δE est très petite devant E . C'est bien le cas en réalité, puisqu'un système ne peut pas être parfaitement isolé, ne serait-ce qu'à cause des interactions à longue portée avec le reste de l'Univers (voir la discussion sur la sensibilité aux conditions initiales, section 1.4.2). Pourtant, la raison pour laquelle on introduit cette incertitude sur l'énergie – et seulement sur l'énergie – n'est pas d'origine expérimentale, elle est uniquement due au comptage des micro-états⁵. En effet, l'énergie d'un système *macroscopique* est traitée comme une grandeur continue en thermodynamique, alors qu'en mécanique quantique l'énergie d'un système confiné et isolé est quantifiée. Ainsi, au sens strict, le nombre de micro-états accessibles est une fonction discontinue de l'énergie qui passe d'une valeur nulle entre les niveaux d'énergie à une valeur égale à leurs dégénérescences (voir la figure 2.1).

Pour réaliser le passage à la limite continue qui accompagne le passage du microscopique au macroscopique, on dénombre les micro-états accessibles sur un intervalle d'énergie δE , petit devant E , mais qui contient un grand nombre de niveaux d'énergie. Autrement dit, $\Delta \ll \delta E \ll E$, où Δ est l'écart typique entre deux niveaux d'énergie. Pour un système macroscopique⁶, $E \simeq 1$ à 10^3 J et $\Delta \simeq 10^{-30}$ à 10^{-20} J. Le nombre de micro-états

³ Pour étudier des propriétés hors d'équilibre, il est nécessaire d'introduire des hypothèses sur la dynamique microscopique du système (voir la note 38 du chapitre 1).

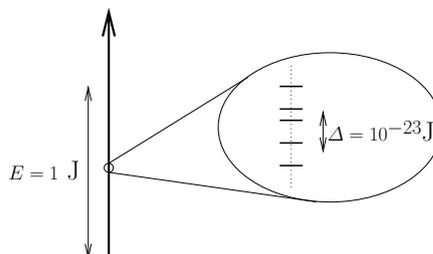
⁴ Par analogie, la probabilité d'obtenir un résultat avec un dé (non pipé) à Ω faces est $1/\Omega$, pour que la distribution de probabilité soit bien normalisée.

⁵ En pratique, les grandeurs macroscopiques ne peuvent pas être connues exactement. Par exemple, le volume V d'un récipient est mal défini à l'échelle atomique (aspérités des parois, adsorption des molécules sur les parois...) et le nombre de particules N d'un système macroscopique ne peut pas être connu à l'unité près (une incertitude très faible, disons de $0,1 \mu\text{g}$ sur une masse d'eau, correspond à $\sim 10^{15}$ molécules!). Il n'est pourtant pas nécessaire d'introduire des incertitudes δV et δN sur ces grandeurs pour dénombrer les micro-états accessibles d'un système isolé.

⁶ La valeur de Δ est bien sûr propre au système étudié. Prenons trois exemples :

- Une mole de gaz parfait quantique à trois dimensions à la limite (classique) des grands nombres quantiques. D'après (1.1), son énergie est donnée par $E = \epsilon(n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_{3N_A}^2) \simeq 3\epsilon N_A n^2$,

Figure 2.1. Échelles d'énergie d'un système macroscopique. L'agrandissement met en évidence les niveaux d'énergie discrétisés et séparés par des intervalles de l'ordre de Δ .



accessibles $\Omega(N, V, E)$ est donc défini comme le nombre de micro-états dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$, avec $\delta E \ll E$. Ainsi, $\Omega(N, V, E)$ varie quasi continûment avec E . Notons qu'il est souvent plus simple de calculer le nombre de micro-états accessibles d'énergie *inférieure* à E , noté $\Phi(N, V, E)$, et d'en déduire :

$$\Omega(N, V, E) = \Phi(N, V, E + \delta E) - \Phi(N, V, E) \simeq \frac{\partial \Phi}{\partial E} \delta E, \quad (2.2)$$

puisque⁷ $\delta E \ll E$. Bien que $\Omega(N, V, E)$ dépende explicitement de δE , nous verrons qu'en pratique *les grandeurs physiques d'un système macroscopique sont toutes indépendantes de la (faible) valeur arbitraire de δE* , comme il se doit en thermodynamique.

2.2.2 Discrétisation de l'espace des phases dans la description classique

S'il est concevable de compter des micro-états quantiques discrétisés, les micro-états classiques ne sont en principe pas dénombrables, puisque les grandeurs microscopiques varient continûment en mécanique classique. Dans l'espace des phases, introduit à la section 1.2.2, l'ensemble des micro-états d'énergie inférieure à E correspond à la région délimitée par l'hypersurface d'énergie E et dont le volume $\mathcal{V}(N, V, E)$ à $2f$ dimensions s'écrit comme l'intégrale sur les coordonnées et les impulsions des N particules, telles que $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E$ (voir la figure 2.2). Un micro-état étant en principe représenté par un *point* dans l'espace des phases, le volume $\mathcal{V}(N, V, E)$ contenant une infinité de points, le nombre $\Phi(N, V, E)$ aurait une valeur infinie. Pour pouvoir dénombrer des micro-états, il est nécessaire de discrétiser l'espace des phases en *cellules élémentaires* de volume \mathcal{V}_0 , chacune associée à un micro-état donné. La nature fondamentalement discrète des micro-états en mécanique quantique, est ainsi introduite de manière *ad hoc* dans le cadre de la description classique. Les micro-états étant discrétisés, comme dans la description

où $\epsilon = h^2/8mL^2$, et en prenant $n_i = n \gg 1$ pour tout i . L'écart entre deux niveaux d'énergie est obtenu lorsqu'un seul nombre quantique n_i augmente d'une unité, passant de n à $n + 1$, soit $\Delta \simeq \epsilon((n + 1)^2 - n^2) \simeq 2\epsilon n$. On en déduit $\Delta \simeq \sqrt{4E\epsilon/3N_A} \simeq h\sqrt{RT/4ML^2} \simeq 10^{-31} \text{ J}$, puisqu'à la limite classique, $E \simeq 3RT/2 \simeq 3 \text{ kJ}$ à température ambiante (et avec $L \simeq 10 \text{ cm}$).

- Un système d'oscillateurs harmoniques décrivant les vibrations des atomes d'un cristal. D'après (1.2) : $\Delta \simeq \hbar\omega \sim 10^{-20} \text{ J}$ (voir l'exercice 4.3).
- Un système de spins électroniques. D'après (1.3) : $\Delta \simeq \mu_B B \simeq 10^{-23} \text{ J}$ pour un champ magnétique $B = 1 \text{ tesla}$ (voir la note 9 du chapitre 1).

⁷ Nous verrons à la note 27 que cette approximation au premier ordre n'est valable que lorsque l'on cherche à estimer $\ln \Omega(N, V, E)$, ce qui sera le cas dans la suite de l'ouvrage.

Physique statistique

Physique du monde macroscopique basée sur une description microscopique de la matière, la physique statistique permet de comprendre les propriétés des systèmes constitués d'un grand nombre de particules. Ses applications vont de la physique nucléaire à l'astrophysique en passant par la physique de la matière condensée.

Destiné aux étudiants en troisième année de licence et en master de physique, cet ouvrage s'adresse aussi aux élèves des écoles d'ingénieurs. Conçu comme un manuel de cours d'introduction à la physique statistique, il peut être également utilisé comme une « boîte à outils » pour approfondir un sujet précis. Chaque chapitre est accompagné d'exercices intégralement corrigés pour assimiler les concepts expliqués et favoriser la préparation aux épreuves.

Sommaire

1. Description microscopique d'un système macroscopique
 2. Ensemble statistique microcanonique
 3. Thermodynamique statistique
 4. Ensembles statistiques canonique et grand-canonique
 5. Gaz et liquides classiques
 6. Physique statistique quantique
 7. Bosons
 8. Fermions
 9. Transition de phase – Théories de champ moyen
 10. Transition de phase – Variations spatiales du paramètre d'ordre
 11. Transition de phase – Validité de la théorie de champ moyen – Lois d'échelles
 12. Percolation
 13. Dynamique des transitions de phase
 14. Condensats de Bose-Einstein
- Compléments mathématiques – Index

LES PLUS

- **Nouveau chapitre consacré aux condensats de Bose-Einstein de gaz dilués faiblement interagissants**
- **Annexe rassemblant des compléments mathématiques sur les concepts et techniques à maîtriser**

Nicolas Sator est enseignant-chercheur à Sorbonne Université et a également enseigné à l'École normale supérieure de Cachan. Membre du Laboratoire de physique théorique de la matière condensée, ses travaux de recherche portent sur la physique des liquides.

Nicolas Pavloff est enseignant-chercheur à l'université Paris-Saclay. Il effectue ses recherches dans le domaine de la physique des fluides quantiques et des phénomènes non linéaires au Laboratoire de physique théorique et modèles statistiques.

ISBN : 978-2-8073-3982-8



deboeck
SUPÉRIEUR

www.deboecksuperieur.com