



CH-242(b)

Mécanique Statistique pour la Chimie

Notes de cours
Dernière mise à jour : 27 mai 2025

Nikita KAVOKINE

nikita.kavokine@epfl.ch

Cette version des notes de cours met en évidence les connaissances exigibles à l'examen :

- *Les raisonnements et les calculs en noir sont à savoir refaire et pourront faire l'objet de questions de cours.*
- *Les formules encadrées sont à connaître par cœur (et à utiliser comme point de départ pour les exercices).*
- *Les passages en gris ne feront pas l'objet de questions de cours.*
- *Des indications supplémentaires sur les exigences à l'examen sont données en rouge .*

Table des matières

I. Introduction et rappels	4
1) À quoi sert la mécanique statistique ?	4
2) Rappels de thermodynamique	6
a) Définitions	6
b) Principe zéro : définition de la température	6
c) Premier principe : nature des échanges d'énergie	7
d) Second principe : principe d'évolution	7
3) Approche statistique et ergodicité	8
4) Structure de ce cours	9
5) Bibliographie	9
II. Outils mathématiques	9
1) Dérivées et intégrales	9
a) Dérivée partielle et totale	9
b) Intégrale d'une fonction à plusieurs variables	11
c) Intégrale d'une différentielle	11
d) Intégrales gaussiennes	11
2) Développements limités	12
a) Développement limité autour d'un point	12
b) Développement asymptotique	12
3) Probabilités	12
a) Variable aléatoire discrète	12
b) Variable aléatoire continue	13
4) Lois des grands nombres	14
a) Limite thermodynamique	14
b) Méthode du col	14
c) Formule de Stirling	15
d) Théorème central limite	15
5) Entropie statistique	16
III. Systèmes isolés : ensemble microcanonique	17
1) Micro-états et énergies	17
2) Equilibre thermodynamique et macro-états	17
3) Ensembles statistiques	18
4) Postulats fondamentaux et distribution microcanonique	18
5) Entropie et formule de Boltzmann	19
6) De l'entropie statistique à l'entropie thermodynamique	19
a) Extensivité de l'entropie	19
b) Condition d'évolution spontanée	19
c) Identité thermodynamique	19
7) Exemples	21
a) Systèmes à deux niveaux	21
b) Entropie de mélange et paradoxe de Gibbs	22
8) Réversibilité microscopique et irréversibilité macroscopique	23
IV. Systèmes couplés à un environnement : autres ensembles statistiques	24
1) Système couplé à un thermostat : ensemble canonique	24
a) Distribution canonique	24
b) Evolution spontanée et énergie libre	25

c) Coordonnées thermodynamiques	26
d) Premier principe et sens statistique de la chaleur	27
2) Système échangeant des particules : ensemble grand canonique	28
a) Distribution grand-canonical	28
b) Evolution spontanée et grand potentiel	29
c) Coordonnées thermodynamiques	29
3) Méthode générale pour construire un ensemble statistique	30
a) Recette	30
b) Exemple : ensemble de Gibbs	31
c) Bilan	31
4) Fluctuations et équivalence des ensembles	31
a) Ordre de grandeur des fluctuations	31
b) Relation de Gibbs-Duhem	32
c) Travail maximum récupérable	33
5) Micro-états quantiques et décohérence	33
V. Gaz parfait classique et gaz parfait quantique	35
1) Gaz parfait classique	35
a) Micro-états	35
b) Fonction de partition et normalisation de l'espace des phases	36
c) Energie libre et loi des gaz parfaits	37
d) Energie, capacité thermique, théorème d'équipartition	37
e) Distribution de Maxwell-Boltzmann sur les états à une particule	38
2) Gaz parfait et statistiques quantiques	39
a) Micro-états à une particule	39
b) Fonction de partition à une particule	39
c) Micro-états à N particules	40
d) Grande fonction de partition	41
e) Statistiques quantiques	42
f) Gaz quantique à haute température : interaction effective	42
g) Gaz de Fermi dégénéré	43
h) Condensation de Bose-Einstein	44
3) Solution diluée comme un gaz parfait : osmose	45
a) Mise en évidence expérimentale	45
b) Importance des effets osmotiques	45
c) Loi de van't Hoff : démonstration microscopique	45
VI. Mécanique statistique des réactions chimiques	48
1) Gaz parfait et degrés de liberté internes	48
2) Constante d'équilibre chimique	49
3) Fonction de partition interne	50
a) Cas limites en température	50
b) Fonction de partition électronique	51
c) Fonction de partition rotationnelle	51
d) Fonction de partition vibrationnelle	52
4) Exemple : substitution isotopique	52
VII. Mécanique statistique aux interfaces	53
1) Isothermes d'absorption	53
a) Définitions	53
b) Modèle de Langmuir	54
c) Modèle BET et surface spécifique	55
2) Tension de surface	57
a) Définition et origine	57
b) Mouillage et capillarité	59
c) Tensioactifs et micelles	60
d) Écoulements de Marangoni	64
VIII. Systèmes en interaction	64
1) Nature des interactions	64
2) Méthodes de calcul de la fonction de partition	65

3) Condensation en champ moyen	66
a) Approximation du potentiel d'interaction	66
b) Approximation de champ moyen	67
c) Volume exclu	67
d) Energie libre et stabilité	67
e) Equation d'état de van der Waals et diagramme de phase	68
4) Modèle d'Ising en champ moyen	69
5) Classification des transitions de phase	71
a) Ordre d'une transition de phase	71
b) Premier ordre : transition brutale ou coexistence ?	71
c) Second ordre : exposants critiques	72
6) Solution exacte du modèle d'Ising 1D	73

I. Introduction et rappels

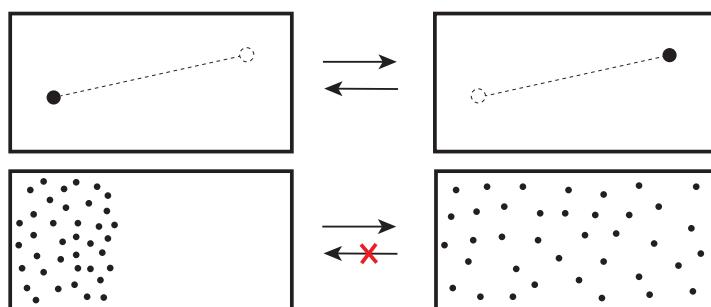
1) À quoi sert la mécanique statistique ?

Le but de la mécanique statistique est de décrire des systèmes ayant un grand nombre de degrés de liberté.

La plupart des systèmes étudiés en sciences naturelles ont un "grand" nombre de degrés de liberté (correspondant souvent à un grand nombre de particules). L'expérience montre que ces systèmes macroscopiques peuvent avoir des comportements qui ne découlent pas de façon évidente de celui de leurs constituants microscopiques. On parle de *phénomènes émergeants*. Selon la célèbre formule du physicien Phil Anderson, *more is different*.

➤ Exemples :

- Rien n'indique a priori dans la structure d'une molécule d'eau qu'un grand nombre de ces molécules pourra former une phase liquide ou une grande variété de phases solides selon les conditions de température et de pression.
- L'aimantation d'un atome de fer isolé pointe toujours dans une direction aléatoire. Un échantillon macroscopique de fer peut développer une aimantation qui pointe durablement dans une direction particulière.
- Un oiseau seul n'apparaît pas voler dans une direction particulière. Un grand nombre d'oiseaux forme une nuée qui possède une dynamique collective complexe.
- Une particule de gaz n'a plus de raison de traverser une boîte de gauche à droite que de droite à gauche. Un échantillon macroscopique de gaz initialement confiné au côté gauche de la boîte va nécessairement diffuser vers la droite pour occuper toute la boîte.



Que signifie "grand" ? Dans un système suffisamment grand pour observer ces phénomènes émergeants, il est en pratique **impossible de suivre chaque particule individuellement**.

➤ En effet, considérons un volume de 1 L rempli d'air en conditions ambiantes. A priori, nous savons parfaitement déterminer la trajectoire de chacune des molécules dans ce volume en résolvant les équations de Newton. Mais pour combien de molécules devrions-nous le faire ? En conditions ambiantes, 1 L d'air pèse un 1 g, et la masse molaire moyenne de l'air est de 29 g/mol. Notre volume contient donc 0.03 mol d'air, soit 1.8×10^{22} molécules. Si nous voulons faire résoudre les équations du mouvement pour ces molécules à un ordinateur, il faut commencer par y stocker la configuration initiale, soit 6 nombres par molécule (3 coordonnées de position, 3 de vitesse). Un nombre est typiquement représenté par 8 octets, donc nous aurions besoin au total de 10^{12} To. C'est 10 fois plus que l'ensemble des données sur internet.

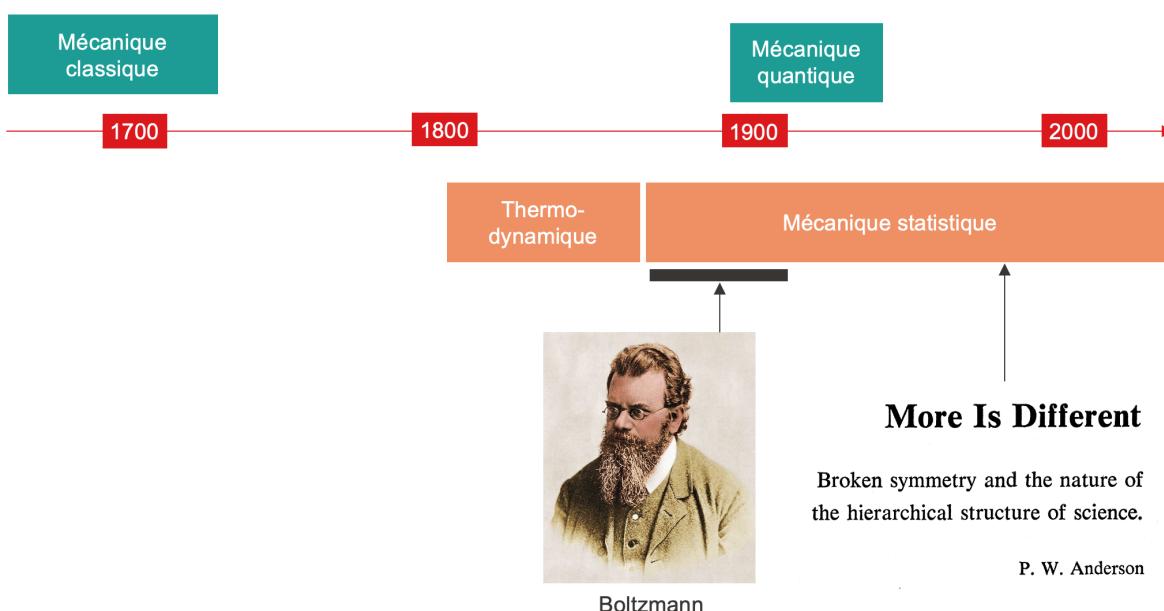
La résolution des équations microscopiques du mouvement pour un échantillon macroscopique de matière est donc impossible. Mais elle est aussi inutile. En effet, l'**expérience montre que l'évolution macroscopique d'un système peut être décrite par un nombre restreint de coordonnées thermodynamiques ou fonctions d'état**. Par exemple, pour déterminer le travail que peut fournir la détente de notre litre de gaz (imaginez gonfler un airbag), nous avons besoin de connaître sa pression et sa température initiales, alors que les coordonnées exactes de chacune de ses molécules n'ont aucune importance.

Thermodynamique vs. mécanique statistique. Vous avez étudié l'année dernière la thermodynamique, qui est une approche phénoménologique permettant de décrire l'évolution de ces fonctions d'état. *Phénoménologique* signifie qu'il s'agit d'un ensemble de lois qui ont été formulées pour rendre compte d'observations macroscopiques. La thermodynamique ne sait rien de la structure microscopique de la matière. Par opposition, la mécanique statistique est une théorie *fondamentale*, où l'on démontre ces lois à partir des équations microscopiques. **La mécanique statistique établit le lien entre macroscopique et microscopique.** C'est une théorie très puissante car elle est très générale : elle peut prendre comme point

de départ une dynamique microscopique quelconque (classique, quantique ou autre). Elle n'a en fait même pas besoin de connaître les détails de la dynamique microscopique, mais seulement les *états accessibles* à cette dynamique (que nous définirons précisément dans la suite). Cela lui donne des applications très interdisciplinaires, en physique, chimie et au-delà.

Concrètement, et entre autres choses, dans ce cours :

- On apprendra à déterminer les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait à partir de la structure des particules qui le constituent. On verra comment le modèle de gaz parfait permet de comprendre des réactions chimiques aussi bien en phase gaz (catalyse hétérogène) qu'en phase liquide (solution diluée).
- On définira la température pour un système quantique et on déterminera la statistique d'occupation de ses niveaux d'énergie. Ces résultats sont la base pour comprendre des spectroscopies très utiles en chimie (notamment infrarouge et RMN), ainsi que pour comprendre le comportement des électrons dans les solides.
- On verra comment les interactions microscopiques entre particules donnent lieu aux changements d'état de la matière, et plus généralement aux transitions de phase.
- On apprendra (grâce à l'interprétation microscopique de l'entropie) à avoir une intuition qualitative de l'état d'équilibre (notamment chimique) de systèmes complexes.



La mécanique statistique s'étend bien au-delà de ce qui sera vu dans ce cours, car il s'agit d'un **domaine de recherche vivant**. Pour le comprendre, il est utile d'adopter une perspective historique. En effet, pendant plusieurs siècles, la recherche en physique visait à établir les lois régissant la matière à des échelles de plus en plus petites. La mécanique classique, développée au XVII^e siècle, a longtemps été suffisante pour décrire la dynamique des objets à l'échelle "humaine". En parallèle, au début du XIX^e siècle, la thermodynamique s'est développée pour décrire les systèmes où la notion phénoménologique de chaleur est importante. La mécanique statistique a été développée dans le sillage de la thermodynamique, principalement par Ludwig Boltzmann, à la fin du XIX^e siècle – époque où l'on ne savait pas encore que la matière était constituée d'atomes. Boltzmann a en fait supposé que la matière avait des constituants élémentaire discrets, hypothèse qu'avaient du mal à accepter la plupart de ses contemporains. Au début du XX^e siècle, l'existence des atomes ne fait plus de doutes : cela a poussé au développement de la mécanique quantique pour décrire la dynamique de ces derniers. Ce développement est essentiellement achevé dans les années 1950, et une partie de la communauté scientifique pense alors être armée pour comprendre n'importe quel système par simple application de la mécanique quantique. C'est contre cette idée que s'insurge Phil Anderson dans *More is different*, publié en 1972 : le passage du microscopique au macroscopique fait émerger de nouvelles lois physiques. Il est impressionnant de constater que les comportements collectifs de particules quantiques sont toujours étudiés grâce à la méthode statistique de Boltzmann, qui ne pouvait même pas être certain de l'existence des atomes. Aujourd'hui, les lois régissant les constituants élémentaires de la matière (dans des conditions "raisonnables") sont essentiellement établies, et la "frontière" de la recherche consiste plutôt à comprendre leurs comportements collectifs : la mécanique

statistique sous-tend en fait la plupart des questions de recherche actuelles en physico-chimie fondamentale. Ses méthodes se sont également étendues à d'autres domaines : biologie des systèmes, économie, intelligence artificielle. Deux prix Nobel de physique récents (Giorgio Parisi en 2021 et John Hopfield en 2024) ont été attribués pour des travaux fondamentaux en mécanique statistique, précurseurs de la révolution de l'IA.

2) Rappels de thermodynamique

La thermodynamique est une description phénoménologique de systèmes à grand nombre de degrés de liberté à l'équilibre thermique. Vous avez étudié la thermodynamique dans le cours Physique II l'année dernière. Ici, je rappelle seulement les deux principes de la thermodynamique en insistant sur leur caractère phénoménologique : ils sont établis sur la base d'observations. En fait, la thermodynamique est née au début du XIX^e siècle, époque où l'on ne savait pas encore que la matière est constituée d'atomes. On ne savait pas assimiler la chaleur à l'agitation microscopique des molécules, et l'on croyait qu'elle était transportée par un fluide spécial, appelé "calorique". Il est d'autant plus impressionnant qu'une théorie aussi profonde et efficace que la thermodynamique ait pu être établie essentiellement à partir de considérations macroscopiques sur l'efficacité des moteurs thermiques.

a) Définitions

De la même façon qu'un point matériel (un seul degré de liberté) est décrit par ses coordonnées mécaniques (position et vitesse), un système thermodynamique (grand nombre de degrés de liberté) est décrit par ses *coordonnées thermodynamiques* ou *fonctions d'état*. Les fonctions d'état ne sont définies que pour un système à l'équilibre thermodynamique, i.e., dont les propriétés ne changent pas significativement à l'échelle du temps d'observation. Une *équation d'état* est une relation entre coordonnées thermodynamiques.

➤ Exemples de fonctions d'état : Pression, volume, température, énergie, entropie, enthalpie...

Le sens de certaines fonctions d'état est clair à partir de la mécanique. Par exemple, le volume occupé par un système est objectivement mesurable, et la pression est la force par unité de surface exercée par le système sur les parois de ce volume. Pour d'autres fonctions (température, énergie), le sens n'est pas évident a priori, et la thermodynamique devra leur apporter une définition.

REMARQUE. Toutes les fonctions d'état que l'on peut définir ne sont pas indépendantes. Il en suffit en général d'un petit nombre pour décrire complètement un système.

REMARQUE. On fait parfois la différence entre "fonctions d'état" et "variables d'état". Cette différence est une question de point de vue (par exemple, l'énergie peut être une fonction ou une variable d'état) – on parlera donc uniquement de fonctions d'état ou coordonnées thermodynamiques dans ce cours.

b) Principe zéro : définition de la température

Il existe une coordonnée thermodynamique T , appelée température, telle que lorsque deux systèmes S_1 et S_2 sont à l'équilibre entre eux, $T[S_1] = T[S_2]$.

Aujourd'hui, l'idée que la matière est constituée d'atomes est ancrée dans notre intuition, et on associe donc naturellement la température à l'agitation microscopique des atomes. Ce n'était pas le cas des physiciens du XIX^e siècle, qui ne connaissaient pas la structure microscopique de la matière. A l'échelle macroscopique, l'idée intuitive de la température est plutôt qu'il s'agit de la quantité qui s'égalise entre deux systèmes mis en contact (sans échange de matière). Par exemple si l'on prépare une tasse de thé, on l'oublie dans la cuisine et on revient au bout d'une heure, on dira que le thé est désormais à la température de la pièce. En fait, la transitivité de l'équilibre thermodynamique (si deux systèmes A et B sont en équilibre avec un système C , alors ils sont en équilibre entre eux) implique l'existence d'une coordonnée thermodynamique T qui s'égalise lorsque deux systèmes sont à l'équilibre. On *définit* cette coordonnée comme étant la température.

c) Premier principe : nature des échanges d'énergie

Il existe une coordonnée thermodynamique U , appelée énergie interne, telle que sa variation lors de l'évolution d'un système isolé entre deux états d'équilibre est égale au travail mécanique effectué sur le système. Si le système n'est pas isolé, la différence entre sa variation d'énergie interne et le travail mécanique effectué est, par définition, la chaleur Q reçue par le système :

$$\Delta U = W_{\text{ext}} + Q \quad (1)$$

La mécanique peut être résumée à la conversion de travail en énergie. L'énergie mécanique d'un système est clairement définie comme la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle ; on fait varier cette énergie en faisant un travail dessus à l'aide d'une force extérieure. Par exemple, l'énergie mécanique d'un ressort de raideur k et de longueur à vide x_0 dépend de sa longueur x comme $E = (1/2)k(x - x_0)^2$. Pour compresser le ressort de moitié, je dois fournir un travail $W = \Delta E = (1/2)k(x_0/2)^2$.

REMARQUE. En thermodynamique on utilise la *convention du banquier* : les quantités reçues par le système sont comptées positivement.

Le premier principe de la thermodynamique rend compte de l'observation que pour un système macroscopique ce n'est pas toujours le cas : le travail à effectuer pour amener le système d'un état thermodynamique à un autre dépend de la façon dont il est couplé à son environnement. Supposons en effet que l'on veuille comprimer un gaz, d'un volume V à un volume $V/2$, le cylindre contenant le gaz étant placé dans une pièce à température T . On observe que le travail nécessaire pour y parvenir est plus faible si le cylindre a une paroi fine que s'il a une paroi épaisse. Il est alors manifeste qu'un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec son environnement par un autre moyen que le travail mécanique. Intuitivement, cet échange devrait être possible à travers une paroi fine (paroi isotherme), mais pas à travers une paroi suffisamment épaisse (paroi adiabatique).

REMARQUE. Le sac isotherme du supermarché est en fait tout le contraire d'un sac isotherme – c'est un sac adiabatique !

Le premier principe *définit* la variation d'énergie interne comme le travail reçu par le système lors de la compression adiabatique. Concrètement, en faisant des expériences de compression adiabatique, on peut déterminer l'énergie interne du gaz en fonction des autres coordonnées thermodynamiques à une constante additive près. Dès lors, on peut effectuer une expérience de compression non-adiabatique, et *définir* la chaleur reçue par le système comme la part de variation d'énergie qui n'est pas due au travail mécanique reçu.

REMARQUE. Attention ! Le travail qui intervient dans le premier principe est le travail effectué sur le système par les forces **extérieures**. Cela sera important dans la suite du cours.

En résumé, le premier principe dit qu'un système thermodynamique peut échanger de l'énergie sous deux formes : le travail mécanique et la chaleur. On sait calculer le travail mécanique à partir des lois de la mécanique. Par contre on n'a aucun moyen de calculer la chaleur avant d'introduire le second principe.

REMARQUE. Le mécanique classique emploie une description idéalisée du ressort. En réalité, le ressort est un système thermodynamique constitué d'un grand nombre d'atomes. La raison pour laquelle il se comporte comme un système mécanique est que, dans les conditions typiques d'utilisation, la température influence très peu ses propriétés mécaniques (à la différence du gaz parfait dont la pression est proportionnelle à la température, par exemple). Mais on verra dans le cours des modèles de ressorts pour lesquels ce n'est pas le cas.

d) Second principe : principe d'évolution

Il existe une coordonnée thermodynamique extensive S , appelée entropie, qui augmente toujours lors de l'évolution spontanée d'un système isolé. La variation d'entropie lors d'une transformation infinitésimale réversible est liée à la chaleur reçue par le système selon $dS = \delta Q/T$.

REMARQUE. Une transformation est réversible est une transformation où l'équilibre mécanique et thermique entre le système et son environnement est maintenu à tout instant.

Le second principe rend compte de l'observation que la dynamique d'un système macroscopique est irréversible : un gaz va occuper tout le volume qui lui est disponible, et jamais il n'ira se concentrer dans une moitié du volume. Les échanges de chaleur ont un sens privilégié : une soupe chaude ne va jamais refroidir une assiette froide. Le premier principe spécifie la nature des échanges d'énergie, mais il n'apporte aucune information sur le sens dans lequel ils vont se faire. Postuler l'existence d'une fonction entropie, c'est la façon la plus simple de rendre compte du fait qu'il existe une flèche du temps.

En fait, l'énoncé le plus élémentaire du second principe est le suivant (formulation de Clausius) : *Il n'existe pas de processus dont le seul résultat est le transfert de chaleur d'un corps froid vers un corps chaud.* Par un raisonnement thermodynamique que vous avez vu l'année dernière, il est possible d'en déduire l'existence d'une fonction entropie et son lien avec l'échange de chaleur. Je ne rentre pas ici dans les détails de ce raisonnement car nous obtiendrons tout cela de façon beaucoup plus directe dans le cadre de la mécanique statistique.

Pour une transformation infinitésimale, le premier principe s'écrit $dU = \delta W_{\text{ext}} + \delta Q$; si le système n'est soumis qu'à des forces de pression, $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$. Si la transformation est réversible, $P_{\text{ext}} = P$ (pression à l'intérieur du système) et $\delta Q = TdS$, ce qui donne

$$dU = TdS - PdV. \quad (2)$$

Ceci est maintenant une relation entre coordonnées thermodynamiques, qui est donc vraie pour une transformation quelconque (en effet, les variations de coordonnées thermodynamiques ne dépendent que de l'état initial et final et pas du chemin suivi pour y arriver).

Cette relation est très utile en thermodynamique. Par exemple, elle permet de déterminer l'entropie d'un système à partir de l'énergie interne $U(P, T)$ et d'appliquer ainsi la condition d'évolution spontanée. Mais c'est aussi là que l'on touche à une limitation inhérente au caractère phénoménologique de la thermodynamique : nous n'avons aucun moyen de calculer $U(P, T)$ à partir de la composition microscopique de notre système. Nous devons la mesurer expérimentalement, ou l'obtenir à partir d'une théorie plus fondamentale : il s'agit justement de la mécanique statistique.

Pour prendre un exemple très concret, vous avez étudié au semestre dernier la condition de spontanéité d'une réaction chimique en termes de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G < 0$. Pour calculer $\Delta_r G$, vous aviez besoin des enthalpies et entropies standard de formation des réactifs et des produits. Grâce à la mécanique statistique, nous pourrons calculer ces quantités à partir de la structure des espèces chimiques impliquées.

3) Approche statistique et ergodicité

Comment la mécanique statistique va-t-elle remplir toutes ses promesses ? Je donne ici schématiquement l'idée générale de l'approche statistique, que nous développerons dans la suite du cours. La première étape est de se rendre compte que les coordonnées thermodynamiques correspondent à des valeurs moyennes de quantités qui fluctuent au cours du temps. Dans un gaz de particules classiques, par exemple, on peut définir à tout instant l'énergie totale E_{tot} comme la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de chacune des N particules. Si le gaz n'est pas isolé, cette énergie totale fluctue au cours du temps, et sa moyenne temporelle correspond à l'énergie interne du système :

$$U = \langle E \rangle_{\text{temp}} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt E_{\text{tot}}(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)), \quad (3)$$

où τ est un temps long devant l'échelle de temps des fluctuations d'énergie. L'écriture ci-dessus met en valeur le fait que pour calculer cette moyenne temporelle, il faut résoudre les équations du mouvement pour $N \sim 10^{23}$ particules afin de déterminer leurs trajectoires $\mathbf{r}_i(t)$ et leurs impulsions (produit de la masse et de la vitesse) $\mathbf{p}_i(t)$. Nous avons vu que c'est impossible.

Devant cette impossibilité, la mécanique statistique adopte l'approche suivante. Imaginons qu'au lieu d'étudier une seule enceinte contentant le gaz, nous puissions étudier un grand nombre d'enceintes identiques contenant le même gaz. Si j'arrête le temps à un instant t et je choisis une de ces enceintes au hasard, je peux définir la probabilité $\mathbb{P}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ de trouver les particules aux positions $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ avec les impulsions $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$. Je peux alors définir une moyenne statistique de l'énergie

$$\langle E \rangle_{\text{stat}} = \sum_{\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}} E_{\text{tot}}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}) \mathbb{P}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}). \quad (4)$$

Le postulat central de la mécanique statistique consiste à dire que les deux moyennes sont égales :

$$\langle E \rangle_{\text{temp}} = \langle E \rangle_{\text{stat.}} \quad (5)$$

Ce postulat résout de fait notre problème : il est infiniment plus simple de déterminer la *probabilité* pour qu'un système occupe une configuration au cours de sa dynamique que de déterminer l'entièreté de sa dynamique. Dans ce cours, nous apprendrons à calculer ces probabilités.

Un système qui respecte l'égalité (5) est dit **ergodique**. L'ergodicité ne peut être démontrée rigoureusement que pour des systèmes très simples (par exemple le billard de Sinaï – un système de deux particules circulaires dans une boîte carrée), mais elle est en pratique vérifiée pour la très grande majorité des systèmes. Certains systèmes sont non-ergodiques car ils ont une dynamique très lente : par exemple, les systèmes vitreux. On peut toujours y faire de la mécanique statistique (par exemple grâce à la méthode des répliques de Parisi), mais avec grande précaution.

4) Structure de ce cours

Après avoir rappelé les outils mathématiques nécessaires, nous allons construire l'appareil théorique de la mécanique statistique. Cela consiste essentiellement à déterminer comment calculer les probabilités introduites ci-dessus. Nous verrons que ces probabilités dépendent de la façon dont le système d'étude est couplé à son environnement : c'est ce qui définit les différents *ensembles statistiques*. Nous passerons ensuite la majeure partie du cours à appliquer cet appareil théorique, et voir quelles informations il peut nous apporter sur différents systèmes de complexité croissante : du gaz parfait aux membranes semi-perméables en passant par la catalyse hétérogène. Au chapitre VIII, nous étudierons notamment les systèmes de particules en interaction, qui sont le cœur de la mécanique statistique car ils sont le lieu des véritables phénomènes émergeants – des comportements intrinsèquement collectifs tels que les transitions de phase. Si le temps le permet, nous toucherons à quelques applications interdisciplinaires de la mécanique statistique, notamment les premiers modèles de réseaux de neurones.

5) Bibliographie

Divers aspects de ce cours sont inspirés des ouvrages ci-dessous :

- KARDAR, *Statistical Physics of Particles*. C'est le cours donné au MIT – le livre est compact et accessible ; son exposition des fondamentaux est la plus proche de celle faite dans ce cours.
- DIU, GUTHMAN, LEDERER, ROULET, *Physique Statistique*. Ce livre a longtemps servi de base au cours donné à l'ENS. Il est très rigoureux sur les fondamentaux et permet d'aller dans les détails grâce à deux nombreux compléments.
- CALLEN, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Intéressant pour sa construction "moderne" de la thermodynamique.

Je mentionne également MCQUARRIE, *Statistical Thermodynamics*, qui présente des applications à la chimie – notamment le calcul des constantes d'équilibre. Attention cependant : la construction des fondamentaux y est très différente de celle faite dans ce cours.

Ce cours est également inspiré des cours que j'ai moi-même suivis sur divers aspects de la mécanique statistique. J'adresse donc ici de chaleureux remerciements à mes professeurs : Jean-François Allemand, Bernard Derrida, Werner Krauth, Lydéric Bocquet, Denis Bernard, Jesper Jacobsen, Henk Hilhorst, Rémi Monasson, Giulio Biroli et Guilhem Semerjian.

II. Outils mathématiques

Ce chapitre compile les techniques et résultats mathématiques qui seront utiles dans la suite du cours. Certains sont des rappels, mais d'autres seront probablement nouveaux. **Les exemples concrets utilisés dans ce chapitre ne doivent pas être connus pour l'examen, mais les techniques mathématiques introduites doivent être maîtrisées.**

1) Dérivées et intégrales

a) Dérivée partielle et totale

Je pars du principe que vous avez l'habitude dériver et d'intégrer des fonctions d'une seule variable. Je rappelle ici sur un exemple les spécificités des fonctions à plusieurs variables.

Pour $(x, y) \in \mathbb{R}$ et $\beta \in \mathbb{R}$, on pose

$$f(x, y) = e^{\beta(x^2+y^2)}. \quad (6)$$

Le but d'une **dérivée partielle** est de voir comment varie une fonction en réponse à une petite variation d'une de ses variables, les autres étant fixes. En pratique, pour calculer la dérivée partielle de f par rapport à x , on imagine que la seule variable est x et que les autres sont des constantes :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2\beta x e^{\beta(x^2+y^2)}. \quad (7)$$

NOTATION. On précise parfois les variables qui sont maintenues fixes dans une dérivée partielle. On met aussi parfois la variable par rapport à laquelle on dérive en indice :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_y = \partial_x f = \partial_x f|_y. \quad (8)$$

On peut dériver encore, cette fois par rapport à y :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 4\beta^2 x y e^{\beta(x^2+y^2)}. \quad (9)$$

On aurait pu aussi commencer par dériver f par rapport à y :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 2\beta y e^{\beta(x^2+y^2)}, \quad (10)$$

puis dériver par rapport à x :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 4\beta^2 y x e^{\beta(x^2+y^2)}. \quad (11)$$

On retrouve ici le **théorème de Schwarz** : pour une fonction $f(x, y)$ suffisamment "gentille" (comme la très grande majorité de celles rencontrées en sciences naturelles)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}. \quad (12)$$

Il nous appartient de spécifier quelle quantité est une constante et quelle quantité est une variable. Nous pouvons par exemple considérer que β est une variable, et calculer

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = (x^2 + y^2) e^{\beta(x^2+y^2)}. \quad (13)$$

La **différentielle** de la fonction f est sa variation infinitésimale en réponse à une variation infinitésimale de chacune de ses variables :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy. \quad (14)$$

Le but d'une **dérivée totale** est de voir comment varie une fonction en réponse à une petite variation de l'une de ses variables, les autres variables n'étant pas maintenues fixes. En pratique, la dérivée totale de f par rapport à x , par exemple, s'obtient en divisant l'expression de la différentielle par dx :

$$\frac{df}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx}. \quad (15)$$

Nous ne pouvons pas calculer cette dérivée totale dans le cas général car nous ne savons pas comment varie y quand on varie x : cela dépend du chemin suivi sur la surface définie par la fonction f . Si l'on spécifie un chemin $(x(t), y(t))$, alors

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dt} \frac{dt}{dx} = \frac{dy/dt}{dx/dt} \equiv \frac{\dot{y}(t)}{\dot{x}(t)}, \quad (16)$$

et

$$\frac{df}{dx} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\dot{y}(t)}{\dot{x}(t)}. \quad (17)$$

Nous pouvons également calculer la dérivée totale par rapport à t :

$$\frac{df}{dt} = \underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{=0} + \frac{\partial f}{\partial x} \dot{x}(t) + \frac{\partial f}{\partial y} \dot{y}(t). \quad (18)$$

b) Intégrale d'une fonction à plusieurs variables

On peut intégrer une fonction de plusieurs variables par rapport à l'une de ses variables. Physiquement, cela correspond à calculer l'aire sous la courbe $f(x)$ à y fixé. y se comporte alors comme une constante et peut être sorti de l'intégrale :

$$\int_a^b dx e^{\beta(x^2+y^2)} = e^{\beta y^2} \int_a^b dx e^{\beta x^2}. \quad (19)$$

NOTATION. Il ne faut surtout pas oublier l'élément différentiel dx , qui spécifie la variable d'intégration !

On peut également intégrer f par rapport à ses deux variables à la fois. Physiquement cela correspond à calculer le volume sous la surface définie par $f(x, y)$. Si f peut être factorisée comme $f(x, y) = g(x)h(y)$, l'intégrale double se ramène au calcul du produit de deux intégrales simples :

$$\int_a^b \int_{a'}^{b'} dx dy e^{\beta(x^2+y^2)} = \int_a^b dx e^{\beta x^2} \int_{a'}^{b'} dy e^{\beta y^2}. \quad (20)$$

C'est un cas auquel on cherchera souvent à se ramener en mécanique statistique.

c) Intégrale d'une différentielle

La différentielle df d'une fonction $f(x, y)$ donne sa variation infinitésimale entre deux points (x_0, y_0) et $(x_0 + dx, y_0 + dy)$ très proches. Pour obtenir la variation de f entre deux points arbitraires (x_0, y_0) et (x_1, y_1) , on somme les variations infinitésimales – on intègre la différentielle :

$$\int_{f(x_0, y_0)}^{f(x_1, y_1)} df = f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0). \quad (21)$$

En pratique, on a souvent l'expression de la différentielle sous la forme

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy. \quad (22)$$

Cette expression décompose la variation infinitésimale de f en celle due à la variation de x et celle due à la variation de y . On peut sommer chacune de ces variations infinitésimales :

$$f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) = \int_{x_0}^{x_1} \frac{\partial f}{\partial x} dx + \int_{y_0}^{y_1} \frac{\partial f}{\partial y} dy. \quad (23)$$

En pratique, on se retrouve donc à calculer une intégrale par rapport à x et une intégrale par rapport à y . Attention cependant : les deux intégrandes dépendent à la fois de x et de y , et il faudra exprimer l'un en fonction de l'autre pour pouvoir calculer les intégrales : cela correspond à définir un chemin d'intégration dans le plan (x, y) (cf. Série 1 d'exercices).

d) Intégrales gaussiennes

On rencontrera souvent en mécanique statistique différentes versions de l'intégrale de Gauss : pour $a > 0$,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (24)$$

On peut généraliser ce résultat en présence d'un terme linéaire :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2+bx} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-a(x^2-2(b/2a)x+(b/2a)^2-(b/2a)^2)} \quad (25)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{\frac{b^2}{4a}} e^{-a(x-b/2a)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}}. \quad (26)$$

Dans la dernière égalité, on implicitement utilisé le changement de variable $u = x - b/2a$, qui nous ramène au cas de l'Eq. (24). Ce résultat se généralise également au cas d'une intégrale multidimensionnelle. Si A est une matrice de taille $N \times N$, inversible et de déterminant positif, et B un vecteur de dimension N , alors

$$\int_{\mathbb{R}^N} dX e^{-X^T AX + B^T X} = \sqrt{\frac{\pi^N}{\det A}} \exp\left(\frac{1}{4} B^T A^{-1} B\right). \quad (27)$$

NOTATION. On note ici X le vecteur colonne (x_1, \dots, x_N) des variables d'intégration. X^T désigne la transposée de X , donc le vecteur ligne (x_1, \dots, x_N) .

2) Développements limités

Nous utiliserons beaucoup les développements limités dans ce cours, surtout pour simplifier les expressions et ne garder que les termes dominants dans la limite des grands nombres.

a) Développement limité autour d'un point

Si une fonction f est suffisamment dérivable autour d'un point a , alors on peut écrire (formule de Taylor-Young) :

$$f(x) = f(a) + \sum_{k=1}^n \frac{(x-a)^k}{k!} \left. \frac{d^k f}{dx^k} \right|_a + o((x-a)^n). \quad (28)$$

Cette formule donne une approximation de $f(x)$ autour du point a par un polynôme de degré n . Le $o((x-a)^n)$ est une fonction qui n'est pas connue explicitement, mais dont on sait que

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{o(x-a)^n}{(x-a)^n} = 0. \quad (29)$$

C'est une correction qui est *négligeable* devant $(x-a)^n$ au voisinage de a . En pratique, on omettra souvent le o , et on utilisera le signe \approx pour indiquer que l'on fait une approximation.

b) Développement asymptotique

On parle de développement asymptotique lorsque l'on approche une fonction autour d'un point $a \in \mathbb{R} \cup \pm\infty$ tel que $\lim_{x \rightarrow a} f(x) = \pm\infty$. Le développement asymptotique n'est pas forcément un polynôme en x . Il a la forme générale

$$f(x) = g(x) + \eta(x), \quad (30)$$

où $\eta(x)$ est négligeable devant $g(x)$ au voisinage de a , i.e., $\lim_{x \rightarrow a} \eta(x)/g(x) = 0$. Il n'y a pas de formule générale pour le développement asymptotique. Souvent, il s'obtient en faisant le développement limité d'une fonction auxiliaire, comme on verra dans des exemples par la suite. Pour les développements asymptotiques, il est utile de connaître l'ordre de "puissance" des fonctions usuelles quand $x \rightarrow \infty$:

$$\log x = o(x^m) \quad \text{et} \quad x^m = o(e^x). \quad (31)$$

3) Probabilités

Malgré ce que peut laisser présager l'intitulé du cours, nous n'aurons besoin que de notions très basiques de probabilités.

a) Variable aléatoire discrète

Une variable aléatoire discrète x peut prendre des valeurs dans un ensemble discret d'issues $\{x_1, \dots, x_n\} = \mathcal{S}$. La probabilité de l'issue x_i est définie par

$$\mathbb{P}(x_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i(N)}{N}, \quad (32)$$

où $N_i(N)$ est le nombre de fois où l'on a obtenu x_i sur N échantillons de la variable x . On a donc $\forall i, \mathbb{P}_i \geq 0$ et

$$\sum_{i=1}^n \mathbb{P}(x_i) = 1 \quad (\text{condition de normalisation}). \quad (33)$$

Un événement \mathcal{E} est un sous-ensemble de \mathcal{S} . La probabilité d'un événement est donnée par la somme des probabilités des issues donnant lieu à cet événement :

$$\mathbb{P}(\mathcal{E}) = \sum_{x_i \in \mathcal{E}} \mathbb{P}(x_i). \quad (34)$$

Si toutes les issues sont équiprobables, $\forall i, \mathbb{P}_i = 1/n = 1/\text{Card}(\mathcal{S})$, et on a

$$\mathbb{P}(\mathcal{E}) = \frac{\text{Card}(\mathcal{E})}{\text{Card}(\mathcal{S})}. \quad (35)$$

Intuitivement,

$$\mathbb{P}(\mathcal{E}) = \frac{\text{nombre d'issues favorables}}{\text{nombre d'issues possibles}}. \quad (36)$$

La moyenne de x est définie par

$$\langle x \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{x(1) + x(2) + \cdots + x(N)}{N}, \quad (37)$$

où les $x(k)$ sont les valeurs de x obtenues par échantillonnage successif. En utilisant, la définition des probabilités, cela revient à

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^n x_i \mathbb{P}(x_i). \quad (38)$$

La variance de x est

$$\text{Var}(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (39)$$

$\text{Var}(x)$ est l'écart quadratique typique d'un échantillon de x à sa valeur moyenne. On définit également l'écart-type $\sigma(x) = \sqrt{\text{Var}(x)}$.

b) Variable aléatoire continue

Une variable aléatoire continue X peut prendre des valeurs dans un intervalle \mathcal{S} de \mathbb{R} , fini ou non. La **densité de probabilité** ou **distribution de probabilité** de X est définie par

$$\mathbb{P}_X(x) = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{\delta N(x)}{\delta x}, \quad (40)$$

où $\delta N(x)$ est le nombre de fois où l'on a obtenu une valeur entre x et $x + \delta x$ sur N échantillons de la variable X . On a donc $\forall x, \mathbb{P}_X(x) \geq 0$ et

$$\int_{\mathcal{S}} dx \mathbb{P}_X(x) = 1 \quad (\text{condition de normalisation}). \quad (41)$$

Intuitivement $\mathbb{P}(x)dx$ est la probabilité qu'un échantillon de X soit égal à x à dx près. Un événement \mathcal{E} est un sous-ensemble de \mathcal{S} . La probabilité d'un événement est donnée par la somme des probabilités des issues donnant lieu à cet événement :

$$\mathbb{P}(\mathcal{E}) = \int_{\mathcal{E}} dx \mathbb{P}_X(x). \quad (42)$$

La moyenne de X est définie par

$$\langle X \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{X(1) + X(2) + \cdots + X(N)}{N}, \quad (43)$$

où les $X(k)$ sont les valeurs de X obtenues par échantillonnage successif. En utilisant, la définition des probabilités, cela revient à

$$\langle X \rangle = \int_{\mathcal{S}} dx x \mathbb{P}_X(x). \quad (44)$$

On définit la variance et l'écart-type de la même façon que pour une variable continue.

REMARQUE. Il existe des distributions de probabilités continues, bien normalisées, qui ont pourtant une variance infinie, voire une moyenne infinie !

➤ Exemple : distribution *gaussienne* ou *normale*.

C'est une distribution que l'on rencontrera très souvent. Pour une variable aléatoire X qui prend des valeurs dans \mathbb{R} , elle est de la forme

$$\mathbb{P}_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (45)$$

Par la formule de l'intégrale gaussienne, on vérifie que la distribution est bien normalisée : $\int_{\mathbb{R}} dx \mathbb{P}(x) = 1$. La moyenne de X est donnée par

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (46)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x+m) \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (47)$$

$$= \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}_{=0} + \frac{m}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) = m. \quad (48)$$

On vérifie également que la variance de X est σ^2 .

4) Lois des grands nombres

a) Limite thermodynamique

En mécanique statistique, nous serons souvent amenés à considérer des systèmes dont le nombre N de particules tend vers l'infini : c'est ce que l'on appelle la *limite thermodynamique*. On peut classer les quantités physiques selon leur comportement dans cette limite.

- Les quantités *intensives* ne dépendent pas de N . Exemples : température, pression.
- Les quantités *extensives* sont proportionnelles à N . Exemples : volume, énergie, entropie.
- Les quantités *exponentielles* sont proportionnelles à $e^{N\phi}$ avec $\phi > 0$. C'est typiquement le cas du nombre de configurations possibles de N particules.

NOTATION. Une quantité proportionnelle à $f(N)$ quand $N \rightarrow \infty$ est notée $O(f(N))$.

Je mentionne ci-dessous quelques méthodes d'approximation très utiles dans la limite thermodynamique.

b) Méthode du col

On considère une somme de quantités exponentielles en N et positives :

$$\mathcal{S} = \sum_{i=M}^p \Omega_i, \quad 0 \leq \Omega_i = O(e^{N\phi_i}). \quad (49)$$

Dans la limite thermodynamique, cette somme peut-être approchée par son terme le plus grand. En effet, si $\max_i \Omega_i = \Omega_{\max} \sim e^{N\phi_{i_{\max}}}$, alors

$$\frac{\mathcal{S}}{\Omega_{\max}} = 1 + \underbrace{\sum_{i=1, \dots, M}^{i \neq i_{\max}} \frac{\Omega_i}{\Omega_{\max}}}_{\mathcal{R}}. \quad (50)$$

On note maintenant $\max_{i \neq i_{\max}} \Omega_i = \Omega_1 \sim e^{N\phi_1}$. Alors on a

$$0 \leq \mathcal{R} \leq O(M e^{-N(\phi_{i_{\max}} - \phi_1)}) \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} 0, \quad (51)$$

même si $M = O(N^p)$. Ce résultat peut se généraliser pour une intégrale du type

$$\mathcal{I} = \int_a^b dx \exp(N\phi(x)). \quad (52)$$

Supposons que ϕ atteint son maximum sur $[a, b]$ en x_{\max} . Alors nous pouvons faire un développement limité de ϕ autour de x_{\max} , en notant bien que la dérivée première de ϕ en x_{\max} est nulle car il s'agit d'un maximum :

$$\mathcal{I} = \int_a^b dx \exp \left[N \left(\phi(x_{\max}) - \frac{1}{2} |\phi''(x_{\max})| (x - x_{\max})^2 + \dots \right) \right]. \quad (53)$$

En négligeant les termes au-delà de l'ordre 2,

$$\mathcal{I} \approx e^{N\phi(x_{\max})} \int_a^b dx \exp \left[-\frac{N}{2} |\phi''(x_{\max})| (x - x_{\max})^2 \right] \quad (54)$$

$$\approx e^{N\phi(x_{\max})} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left[-\frac{N}{2} |\phi''(x_{\max})| (x - x_{\max})^2 \right] = \sqrt{\frac{2\pi}{N|\phi''(x_{\max})|}} e^{N\phi(x_{\max})}. \quad (55)$$

On peut vérifier que les corrections dues à l'extension du domaine d'intégration à $]-\infty, +\infty[$ sont sous-dominantes dans la limite thermodynamique. Comme pour le cas de la somme, il peut également y avoir des corrections exponentiellement négligeables dues à des maxima secondaires de ϕ .

c) Formule de Stirling

La formule de Stirling donne un approximation de $N!$ pour N grand. On peut la démontrer par un calcul d'intégrale utilisant la méthode du col. On trouve d'abord une représentation intégrale de $N!$ en partant du fait que

$$\int_0^{+\infty} dx e^{-\alpha x} = \frac{1}{\alpha}. \quad (56)$$

En dérivant par rapport à α , on obtient

$$\int_0^{+\infty} dx x e^{-\alpha x} = \frac{1}{\alpha^2}, \quad (57)$$

et, en répétant l'opération N fois,

$$\int_0^{+\infty} dx x^N e^{-\alpha x} = \frac{N!}{\alpha^{N+1}}. \quad (58)$$

En posant $\alpha = 1$,

$$N! = \int_0^{+\infty} dx x^N e^{-x} = \int_0^{+\infty} dx \exp \left[N \left(\log x - \frac{x}{N} \right) \right]. \quad (59)$$

On retrouve une intégrale de la forme ci-dessus avec $\phi(x) = \log x - x/N$. Cette fonction est maximale en $x_{\max} = N$, $\phi(x_{\max}) = \log N - 1$ et $\phi''(x_{\max}) = -1/N^2$. Donc, par la méthode du col, on trouve

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}. \quad (60)$$

En prenant le logarithme des deux côtés, on trouve la formule de Stirling :

$$\log N! = N \log N - N + O(\log N) \quad (61)$$

d) Théorème central limite

Le théorème central limite est un résultat très général qui concerne la somme d'un grand nombre de variables aléatoires. Soient x_1, \dots, x_N des variables aléatoires indépendantes, discrètes ou continues, de distribution quelconque. Soit $X = \sum_{i=1}^N x_i$. Alors la distribution de X est une gaussienne, de moyenne égale à la somme des moyennes de x_i et de variance égale à la somme des variances des x_i :

$$\mathbb{P}_X(x) \underset{N \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_N^2}} \exp \left(-\frac{(x - m_N)^2}{2\sigma_N^2} \right), \quad \text{avec} \quad m_N = \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle \quad \text{et} \quad \sigma_N^2 = \sum_{i=1}^N \text{Var}(x_i). \quad (62)$$

Ce résultat explique pourquoi très souvent les observables naturelles (taille des êtres humains, prix dans un supermarché, durée des trajets en voiture, etc) ont une distribution gaussienne : elles sont déterminées par la somme d'un grand nombre de facteurs. En mécanique statistique, il s'appliquera aux fluctuations autour de l'équilibre thermodynamique.

5) Entropie statistique

Le dernier paragraphe de ce chapitre concerne un concept de théorie des probabilités qui sera crucial pour la suite du cours : l'entropie statistique. Je l'introduis ici sur un exemple.

Alice joue à pile ou face avec le démon de Maxwell. Le démon lance la pièce un grand nombre N de fois à la suite et note le résultat (0 pour pile et 1 pour face) sans le montrer à Alice. Alice gagne si elle parvient à deviner la séquence exacte de 0 et 1. Alice s'est préparée à affronter le démon : elle a précédemment étudié la pièce et elle sait que pile tombe avec une probabilité p et face tombe avec une probabilité $1 - p$. Si N est très grand, elle peut donc être quasi-certaine que la séquence contiendra Np fois 0 et $N(1 - p)$ fois 1. Le nombre de telles séquences est

$$\text{Nb[séquences]} = \binom{N}{Np} = \frac{N!}{(Np)!(N - Np)!}, \quad (63)$$

Bob, qui connaît également les séquences possibles, est parvenu à jeter un coup d'œil par-dessus l'épaule du démon et à voir la séquence à deviner. Mais il ne peut communiquer avec Alice que par code binaire. Le nombre de bits que Bob doit envoyer à Alice pour lui indiquer la bonne séquence est donné par

$$2^{\text{Nb[bits]}} = \text{Nb[séquences]}, \quad (64)$$

donc

$$\text{Nb[bits]} = \frac{1}{\log 2} \log \left(\frac{N!}{(Np)!(N - Np)!} \right) \quad (65)$$

$$= \frac{1}{\log 2} [\log N! - \log(Np)! - \log(N - Np)!] \quad (66)$$

$$= \frac{1}{\log 2} [N \log N - N - Np \log(Np) + Np - N(1 - p) \log(N(1 - p)) + N(1 - p)] \quad (67)$$

$$= -\frac{N}{\log 2} [p \log p + (1 - p) \log(1 - p)], \quad (68)$$

où l'on a utilisé la formule de Stirling dans la limite N grande. Malgré le fait qu'elle connaît la distribution de probabilité $\mathbb{P} = (p, 1 - p)$ de la pièce, il manque toujours à Alice Nb[bits] bits d'information pour gagner à coup sûr. La manque d'information relatif $\text{Nb[bits]}/N$ est ce que l'appelle l'entropie statistique S de la distribution de probabilité \mathbb{P} . Pour une distribution binaire $(p, 1 - p)$, nous venons donc de trouver que l'entropie est

$$S = -\frac{1}{\log 2} [p \log p + (1 - p) \log(1 - p)]. \quad (69)$$

Ce résultat se généralise à une distribution sur M valeurs (p_1, \dots, p_M) : il suffit de reproduire l'expérience de pensée ci-dessus avec un dé à M faces au lieu d'une pièce. On trouve

$$S = -\frac{1}{\log 2} \sum_{i=1}^M p_i \log p_i. \quad (70)$$

En résumé, l'entropie statistique quantifie l'information que l'on acquiert sur l'issue d'une expérience aléatoire en apprenant la distribution de probabilité de ses issues. Plus précisément, l'entropie représente le manque d'information par rapport à la situation où nous connaîtrions parfaitement l'issue de l'expérience.

Si nous connaissons parfaitement l'issue de l'expérience, l'un des p_i vaut 1 et tous les autres valent 0. On vérifie bien dans ce cas que $S = 0$. À l'inverse, l'entropie est maximale lorsque l'on ne sait rien sur l'issue de l'expérience : $p_i = 1/M$ et $S = \log M / \log 2$. En revenant au jeu de pile ou face ci-dessus $M = 2$ donc $S = 1$: Alice ne gagne rien à avoir étudié la pièce et Bob doit lui transmettre l'intégralité des N bits d'information à deviner pour qu'elle puisse gagner.

III. Systèmes isolés : ensemble microcanonique

1) Micro-états et énergies

Nous avons maintenant tous les outils pour construire la mécanique statistique. Notre point de départ est un système ayant un grand nombre M de coordonnées microscopiques. On appelle **micro-état** du système une configuration $\mathcal{C} = (u_1, \dots, u_M)$ de ses coordonnées microscopiques.

REMARQUE. On parlera en fait de *micro-états* ou de *configurations* de façon interchangeable selon le contexte.

On suppose qu'il existe une fonction $E(\mathcal{C})$ qui associe une énergie à chacun des micro-états.

- Pour un système classique, les u_i correspondent aux positions et aux vitesses des particules. Plus précisément, pour un système classique de N particules ponctuelles évoluant en 3 dimensions, $M = 6N$ vu que pour chaque particule il y a trois coordonnées de position $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ et trois coordonnées de vitesse $\mathbf{v}_i = (v_i^x, v_i^y, v_i^z)$. En mécanique statistique, on préférera utiliser les *impulsions* $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$ (masse multipliée par la vitesse), la configuration est alors $\mathcal{C} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$. L'énergie associée est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\{\mathbf{r}_i\}). \quad (71)$$

- En mécanique quantique, un système (à une ou plusieurs particules) est décrit par une fonction d'onde $\Psi(t)$, dont la dynamique est régie par un opérateur hamiltonien \hat{H} . Pour des raisons que l'on donnera plus tard dans le cours, **les micro-états d'un système quantique correspondent aux états propres du hamiltonien**. La configuration est donc donnée par l'ensemble des nombres quantiques qui définissent cet état propre, et son énergie est la valeur propre du hamiltonien associée. Par exemple, une configuration de l'électron de l'atome d'hydrogène est spécifiée par la donnée de trois nombres $\mathcal{C} = (n, \ell, m)$.
- On peut également faire de la mécanique statistique sur un système dont on ne spécifie pas la dynamique microscopique, mais dont on donne seulement les micro-états et les énergies associées. C'est ce qu'on fera pour les systèmes de spin notamment. C'est là une grande force de la mécanique statistique : on peut prédire les conséquences d'une dynamique microscopique sans même la connaître !

2) Equilibre thermodynamique et macro-états

On cherche à décrire un système à l'équilibre thermodynamique. Cela signifie que ses coordonnées thermodynamiques ne varient pas dans le temps. Par opposition aux coordonnées microscopiques, les coordonnées thermodynamiques caractérisent la façon dont le système *dans son ensemble* interagit avec son environnement. Elles comprennent toujours l'énergie interne U , que l'on identifie à l'énergie moyennée sur la dynamique microscopique $\langle E \rangle$ (voir I.3). Les autres coordonnées thermodynamiques sont liées aux façons dont le système peut recevoir du travail mécanique ou chimique et viennent par paires : une "coordonnée" X et une "force" J .

➤ Par exemple, un gaz recevoir du travail mécanique par les forces de pression : $\delta W = -PdV$. Ici la "coordonnée" est V et la "force" est $-P$.

➤ Le travail chimique correspond à l'ajout de particules dans le système : $\delta W = \mu dN$. Maintenant, la "coordonnée" est N et la "force" est μ .

➤ On fait du travail mécanique sur une ressort en tirant dessus. Le travail mécanique élémentaire s'écrit $\delta W = F_{\text{op}} dL$, où F_{op} est la force exercée par l'opérateur, comptée positivement dans le même sens que L . F_{op} est la "force" et la longueur L est la "coordonnée".

REMARQUE. On remarquera la différence de signe : $\delta W = -PdV$ mais $\delta W = F_{\text{op}} dL$. La raison est que la force de pression exercée est comptée positivement dans le sens où elle pousse, alors qu'il est plus naturel de compter positivement la force exercée par un ressort dans le sens où elle tire.

On peut par ailleurs introduire d'autres coordonnées thermodynamiques (la température T , l'entropie S , l'énergie libre F , l'enthalpie libre G , etc) qui sont fonctions des précédentes. **On appelle macro-état d'un**

système l'ensemble de ses coordonnées thermodynamiques. Comme on peut introduire un nombre arbitraire de coordonnées thermodynamiques, elles ne sont pas toutes indépendantes. Si un système a n façons de recevoir du travail mécanique ou chimique, il faut spécifier $(n+1)$ coordonnées thermodynamiques (par exemple les n coordonnées x et l'énergie U). Elles correspondent aux contraintes imposées au système par son environnement.

Notre démarche sera la suivante. A partir d'un jeu de contraintes spécifiant un macro-état, nous allons déterminer l'ensemble des micro-états compatibles avec ces contraintes, puis nous allons calculer toutes les coordonnées thermodynamiques du macro-état en faisant des moyennes statistiques sur cet ensemble.

3) Ensembles statistiques

On appelle *ensemble statistique* l'ensemble des configurations d'un système. On distingue différents types d'ensembles selon les contraintes imposées aux configurations.

- Un ensemble **microcanonique** contient des configurations \mathcal{C} à énergie $E(\mathcal{C})$ fixée. Ce sont les configurations d'un système isolé. Les coordonnées thermodynamiques fixées sont (E, \mathbf{X}) .
- Un ensemble **canonique** contient toutes les configurations (d'énergie arbitraire) qui peuvent être atteintes en faisant varier les coordonnées microscopiques (u_1, \dots, u_M) , M étant fixé. Ce sont les configurations d'un système fermé, qui peut échanger de l'énergie mais pas de particules avec son environnement. On montrera que les coordonnées thermodynamiques fixées sont alors (T, \mathbf{X}) .
- Un ensemble **grand-canonique** contient toutes les configurations qui peuvent être atteintes en faisant varier les valeurs (u_1, \dots, u_M) et le nombre M de coordonnées microscopiques. Ce sont les configurations d'un système ouvert, qui peut échanger des particules et de l'énergie avec son environnement. On montrera que les coordonnées thermodynamiques fixées sont alors (T, μ, \mathbf{X}) .
- Nous verrons d'autres types d'ensembles qui sont obtenus en imposant d'autres contraintes aux coordonnées microscopiques.

4) Postulats fondamentaux et distribution microcanonique

Nous avons vu que les coordonnées thermodynamiques sont obtenues en moyennant des observables $\mathcal{O}(u_1, \dots, u_M)$ sur la dynamique microscopique $(u_1(t), \dots, u_M(t))$. Nous avons également anticipé le premier postulat fondamental de la mécanique statistique, qui nous permet de nous affranchir de cette dynamique :

Postulat 1 (ergodicité) : la moyenne temporelle d'une observable sur la dynamique microscopique est égale à sa moyenne statistique sur l'ensemble des configurations.

Pour calculer une moyenne statistique, nous avons besoin de connaître les probabilités $\mathbb{P}(\mathcal{C})$ associées aux configurations. C'est là qu'intervient le second postulat fondamental.

Postulat 2 (équiprobabilité) : dans un ensemble microcanonique, toutes les configurations sont équiprobables.

REMARQUE. Ce postulat peut être démontré pour une dynamique microscopique classique (cf. Kardar, chapitre 3). Pour une dynamique quantique, la situation est plus subtile. Si un système isolé est préparé dans un état propre de son hamiltonien, il y reste indéfiniment, même s'il existe d'autres états propres à la même énergie. Mais, en pratique, même s'il n'effectue pas d'échanges macroscopiques d'énergie, un système quantique ne peut pas être parfaitement isolé et il effectue donc des sauts stochastiques entre états propres dégénérés, qui sont de ce fait rendus équiprobables. Si l'on ne spécifie pas de dynamique microscopique, on suppose en fait qu'il en existe une, et qu'elle vérifie les deux postulats fondamentaux.

On note

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{1}{\Omega(U, \mathbf{X})}, \quad (72)$$

où $\Omega(U, \mathbf{X})$ est le nombre de configurations \mathcal{C} vérifiant $E(\mathcal{C}) = U$, et compatibles avec les contraintes \mathbf{X} (par exemple nombre de particules et volume). On dit également que $\Omega(U, \mathbf{X})$ est la **fonction de partition microcanonique**.

5) Entropie et formule de Boltzmann

Etant donnée une distribution de probabilités $\mathbb{P}(\mathcal{C})$ sur un ensemble statistique $\{\mathcal{C}\}$, on peut définir son entropie statistique au sens du chapitre précédent :

$$S = -\frac{1}{\log 2} \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \log \mathbb{P}(\mathcal{C}). \quad (73)$$

Dans cette définition, le facteur $1/\log 2$ vient du fait que l'on a choisi de compter l'information en bits. En mécanique statistique, on choisit comme unité d'information la **constante de Boltzmann** $k_B \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Ce choix permet par la suite de retrouver le Kelvin comme unité de température. On retiendra donc :

Pour une distribution $\mathbb{P}(\mathcal{C})$ quelconque :

$$S = -k_B \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \log \mathbb{P}(\mathcal{C}) \quad (74)$$

Dans le cas d'un distribution microcanonique, on retiendra la fameuse

Formule de Boltzmann. Pour une distribution microcanonique sur Ω micro-états, l'entropie est donnée par

$$S = k_B \log \Omega. \quad (75)$$

Cette formule incarne le lien entre microscopique et macroscopique établi par la mécanique statistique. Quand Boltzmann écrit cette formule, autour de 1870, l'entropie n'est connue que de façon phénoménologique, dans le cadre du second principe. La relier à une quantité microscopique (le nombre de micro-états du système) – c'est un véritable éclair de génie, qui donne de fait naissance à la mécanique statistique.

6) De l'entropie statistique à l'entropie thermodynamique

Nous allons montrer que l'entropie statistique que nous avons introduite s'identifie à l'entropie thermodynamique. Pour cela, nous devons vérifier que l'entropie statistique vérifie les postulats du second principe.

a) Extensivité de l'entropie

Considérons deux systèmes isolés 1 et 2 ayant respectivement Ω_1 et Ω_2 micro-états. Le système combiné $1 \cup 2$ possède $\Omega_1 \cdot \Omega_2$ micro-états. En effet, les systèmes étant indépendants, pour chacun des micro-états de 1, 2 peut être dans n'importe lequel de ses Ω_2 micro-états. Alors, par la formule de Boltzmann

$$S_{1 \cup 2} = k_B \log(\Omega_1 \cdot \Omega_2) \quad (76)$$

$$= k_B \log \Omega_1 + k_B \log \Omega_2 = S_1 + S_2. \quad (77)$$

b) Condition d'évolution spontanée

Un système évolue spontanément lorsqu'on relâche une contrainte extérieure. Le nombre de micro-états accessible au système augmente et donc, par construction, **l'entropie d'un système isolé augmente toujours lors d'une évolution spontanée**.

c) Identité thermodynamique

Il nous reste en principe à établir le lien entre l'entropie et la chaleur. Comme les transferts thermiques n'ont pas de sens pour un système isolé, on établira ce lien plus tard dans le cours. Pour finir d'identifier l'entropie thermodynamique avec l'entropie statistique, nous allons montrer que cette dernière vérifie l'identité thermodynamique fondamentale.

Considérons pour cela de nouveau deux systèmes 1 et 2, d'énergies initiales U_1^0 et U_2^0 . Supposons qu'ils sont mis en contact par une paroi diathermale, de façon à ce qu'il puissent échanger de l'énergie mais pas de la matière. Une fois le nouvel état d'équilibre atteint, on isole de nouveau la paroi entre les deux systèmes et on note U_1^{eq} et U_2^{eq} leurs énergies respectives. Le système combiné étant isolé, son énergie totale reste constante : $U_1^{\text{eq}} + U_2^{\text{eq}} = U_1^0 + U_2^0 = U$. Par ailleurs, L l'entropie étant extensive,

$$S_{1\cup 2} = S_1(U_1) + S_2(U_2) = S_1(U_1) + S_2(U - U_1) \quad (78)$$

En vertu de la condition d'évolution spontanée, $S_{1\cup 2}(U_1^{\text{eq}}) \geq S_{1\cup 2}(U_1^0)$. On peut même dire que $S_{1\cup 2}(U_1)$ est maximale par rapport à U_1 en $U_1 = U_1^{\text{eq}}$: sinon, l'évolution ne se serait pas arrêtée. On a donc

$$\frac{\partial S_{1\cup 2}(U_1^{\text{eq}})}{\partial U_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1(U_1^{\text{eq}})}{\partial U_1} \Big|_{\mathbf{X}} = \frac{\partial S_2(U - U_1^{\text{eq}})}{\partial U_2} \Big|_{\mathbf{X}}. \quad (79)$$

Nous avons donc identifié une quantité qui s'équilibre entre deux systèmes lorsqu'ils sont mis en contact : cela correspond à notre intuition de la température, mais il faut l'inverser pour avoir la bonne unité. Dans le cadre de la mécanique statistique, on *définit* donc la température d'un système isolé à l'énergie U comme la l'inverse de la dérivée de son entropie par rapport à son énergie, les autres contraintes étant maintenues constantes :

$$\frac{1}{T(U, \mathbf{X})} = \frac{\partial S(U, \mathbf{X})}{\partial U} \Big|_{\mathbf{X}} \quad (80)$$

On peut maintenant reproduire ce raisonnement pour identifier les forces thermodynamiques à des dérivées partielles de l'entropie. Considérons par exemple un gaz isolé : les contraintes qui lui sont imposées sont $\mathbf{X} = (V, N)$. Imaginons mettre en contact deux gaz de façon à ce qu'ils puissent échanger du volume, mais pas d'énergie ni de particules. Par exemple, on place entre les deux gaz une paroi adiabatique, mais qui peut coulisser. Les volumes respectifs des gaz sont V_1 et V_2 , le volume total étant fixé $V_1 + V_2 = V$. L'entropie totale est

$$S_{1\cup 2} = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V - V_1, N_2), \quad (81)$$

et donc à l'équilibre $\partial S_1 / \partial V_1|_{U_1, N_1} = \partial S_2 / \partial V_2|_{U_2, N_2}$. On sait que la quantité qui doit s'équilibrer dans cette configuration est la pression, et pour l'avoir dans la bonne unité, on identifie

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} \Big|_{U, N} \quad (82)$$

De la même façon,

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} \Big|_{U, V} \quad (83)$$

De manière générale, si J_i est la force conjuguée à la coordonnée X_i (pour rappel, $\delta W = J_i dX_i$),

$$-\frac{J_i}{T} = \frac{\partial S(U, \mathbf{X})}{\partial X_i} \Big|_{U, X_{j \neq i}}. \quad (84)$$

Maintenant que nous connaissons toutes ses dérivées partielles, nous pouvons différentier l'entropie :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} \Big|_{\mathbf{X}} dU + \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} \Big|_{U, X_{j \neq i}} dX_i \quad (85)$$

$$= \frac{dU}{T} - \sum_i \frac{J_i}{T} dX_i. \quad (86)$$

On obtient donc :

$$dU = T dS + \sum_i J_i dX_i. \quad (87)$$

En particularisant à $\mathbf{X} = (V, N)$, on trouve bien

$$dU = T dS - P dV + \mu dN. \quad (88)$$

On conclut donc que l'entropie statistique, définie à partir des micro-états, s'identifie à l'entropie thermodynamique, définie phénoménologiquement. En faisant cette identification, nous avons en fait rempli l'intégralité de notre programme : étant données des contraintes (U, \mathbf{X}) , nous savons calculer l'entropie en énumérant les micro-états correspondants, et ensuite calculer toutes les autres coordonnées thermodynamiques en prenant des dérivées partielles de l'entropie.

7) Exemples

Ces exemples ne sont pas à retenir par cœur, mais des exercices similaires pourront être posés à l'examen. Nous avons maintenant assez d'outils théoriques pour étudier des vrais systèmes. Malheureusement, la plupart des vrais systèmes ne sont pas isolés, et il nous faudra construire la théorie pour les systèmes en contact avec un thermostat (ensemble canonique) pour traiter la plupart des exemples. Mais les quelques exemples qui peuvent être traités dans l'ensemble microcanonique nous permettront de tirer des conséquences physiques importantes.

a) Systèmes à deux niveaux

On considère N spins $1/2$ placés dans un champ magnétique externe B . Chaque spin est un système quantique avec deux états propres, que l'on notera \downarrow et \uparrow , d'énergies respectives 0 et ϵ . Physiquement, $\epsilon = \hbar\gamma B$, où γ est le facteur gyromagnétique du spin en question. Ce genre de système est typiquement l'objet d'étude de la spectroscopie RMN : les spins sont alors des spins nucléaires, appartenant par exemple aux protons contenus dans un échantillon. Il existe un protocole relativement standardisé pour l'étude d'un système en mécanique statistique.

(1) *Identification des micro-états et de leurs énergies.* Un micro-état correspond à un choix donné des N_\uparrow spins qui sont dans l'état \uparrow . N_\uparrow est fixé car nous sommes dans l'ensemble microcanonique et tous les micro-états doivent avoir la même énergie $U = \epsilon N_\uparrow$.

(2) *Calcul de la fonction de partition.* La fonction de partition microcanonique est le nombre de micro-états accessibles étant données les contraintes (U, N) . Ici, cela correspond au nombre de façons de choisir les N_\uparrow spins \uparrow parmi les N spins :

$$\Omega(U, N) = \binom{N}{N_\uparrow} = \frac{N!}{N_\uparrow!(N - N_\uparrow)!} \quad (89)$$

(3) *Calcul du potentiel thermodynamique.* C'est l'entropie dans le cas de l'ensemble microcanonique ; en général, ce sera la fonction d'état qui donne la condition d'évolution spontanée. On applique la formule de Boltzmann :

$$S(U, N) = k_B [\log N! - \log N_\uparrow! - \log(N - N_\uparrow)!] \quad (90)$$

$$\approx k_B [N \log N - N - N_\uparrow \log N_\uparrow + N_\uparrow - (N - N_\uparrow) \log(N - N_\uparrow) + N - N_\uparrow] \quad (91)$$

$$= -Nk_B \left[\frac{N_\uparrow}{N} \log \frac{N_\uparrow}{N} + \frac{N - N_\uparrow}{N} \log \frac{N - N_\uparrow}{N} \right] \quad (92)$$

$$= -Nk_B \left[\frac{U}{N\epsilon} \log \frac{U}{N\epsilon} + \left(1 - \frac{U}{N\epsilon}\right) \log \left(1 - \frac{U}{N\epsilon}\right) \right]. \quad (93)$$

On a appliqué l'approximation de Stirling pour simplifier les factorielles dans la limite de grand N .

(4) *Calcul des coordonnées thermodynamiques d'intérêt.* Pour cela, on dérive le potentiel thermodynamique. Par exemple, on peut obtenir la température :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \bigg|_N = -\frac{k_B}{\epsilon} \log \left(\frac{U}{N\epsilon - U} \right). \quad (94)$$

Ce qui nous intéresse, en fait, c'est d'inverser cette expression pour obtenir N_\uparrow et $N_\downarrow = N - N_\uparrow$ en fonction de la température :

$$\frac{N_\uparrow}{N} = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}} \quad \text{et} \quad \frac{N_\downarrow}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\beta\epsilon}}, \quad (95)$$

où l'on a posé $\beta = 1/(k_B T)$. On trouve un (familier ?) facteur de Boltzmann : la probabilité de trouver un spin dans un état d'énergie ϵ est proportionnelle à $e^{-\beta\epsilon}$. Notons bien que l'on a obtenu ce résultat en supposant l'énergie totale fixée, et non la température. Cependant, on aurait obtenu le même résultat en

faisant la calcul à température fixée (avec un ensemble canonique de micro-états, cf. chapitre suivant). Ceci est en fait une manifestation de l'équivalence des ensembles statistiques dans la limite thermodynamique, que l'on établira plus tard de façon formelle.

Pour interpréter quantitativement nos résultats, nous pouvons calculer la polarisation

$$P = \frac{N_\downarrow - N_\uparrow}{N} = \frac{1 - e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}. \quad (96)$$

Pour un proton, le facteur gyromagnétique vaut $\gamma = 2.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$. Pour un champ magnétique de 1 T, on a donc $\epsilon/\hbar \approx 270 \text{ MHz}$. Aux échelles atomiques, on aime exprimer les énergies en eV (1 eV = $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$). En termes de fréquences, on peut retenir $1 \text{ eV} \approx 240 \text{ THz}$, donc $\epsilon = 1.1 \mu\text{eV}$. En conditions ambiantes ($T = 298 \text{ K}$), $k_B T = 26 \text{ meV}$. On trouve alors $P \approx 2 \times 10^{-5}$. En RMN, les signaux se compensent entre les spins \uparrow et \downarrow . La polarisation représente donc la fraction de spins nucléaires qui vont effectivement contribuer au signal RMN : moins que 1 sur 10^5 . Les techniques d'*hyperpolarisation*, qui permettent d'excéder cette polarisation thermique, sont un sujet de recherche actuel.

REMARQUE. Revenons à l'expression (94) de la température en fonction de l'énergie. Si $U > N\epsilon/2$, la température devient négative. De manière générale, on peut obtenir ce genre de résultat pour des systèmes isolés dont l'énergie ne peut pas excéder un maximum. Il est alors possible que l'on diminue l'entropie en augmentant l'énergie, ce qui donne lieu à une température négative. Cependant, ces états ne sont pas des vrais états d'équilibre car aucun système n'est parfaitement isolé. Si un système à température négative est mis en contact avec le reste de l'univers, il va lui rendre son excès d'énergie et s'équilibrer dans une région de température positive. Mais de tels états métastables ayant formellement une température négative peuvent être créés dans des systèmes de spin.

b) Entropie de mélange et paradoxe de Gibbs

L'étude du gaz parfait réaliste dans l'ensemble microcanonique implique des difficultés techniques qui n'ont pas grand intérêt. Nous ferons cette étude dans l'ensemble canonique. Ici, nous prenons un modèle simplifié qui évite ces difficultés, tout en donnant en fait les bons résultats. La simplification consiste à :

- Discrétiliser les positions. On supposera que les N particules de gaz se distribuent parmi les M sites d'un réseau, et qu'il peut éventuellement y avoir plusieurs particules par site. En termes du volume occupé par le gaz, on peut écrire $M = V/V_0$, où V_0 est un volume élémentaire.
- "Oublier" les vitesses des particules. Cette simplification a du sens car le nombre de configurations possibles des vitesses pour un arrangement donné des particules sur le réseau apparaît comme un facteur multiplicatif dans le nombre de micro-états : $\Omega = \Omega_{\text{config}} \cdot \Omega_{\text{vitesses}}$. Il donne donc un terme additif dans l'entropie : $S = S_{\text{config}} + S_{\text{vitesses}}$. En oubliant la contribution des vitesses on se restreint à calculer l'*entropie configurationnelle* du gaz. Pour le processus de mélange que nous allons étudier, S_{vitesses} reste constante, et nous allons obtenir la bonne variation d'entropie malgré cette restriction.

Pour chacune des N particules on peut choisir n'importe lequel des M sites, et donc a priori

$$\Omega_{\text{config}}(N, M) = M^N, \quad (97)$$

ce qui donne une entropie

$$S_{\text{config}}(N, M = V/V_0) = Nk_B \log M = Nk_B \log \frac{V}{V_0}. \quad (98)$$

Mais cette entropie a le mauvais goût de ne pas être extensive ! En effet,

$$S_{\text{config}}(\lambda N, \lambda V) = \lambda S_{\text{config}}(N, V) + \lambda Nk_B \log \lambda \neq \lambda S_{\text{config}}(N, V) \quad (99)$$

Ceci a des conséquences désastreuses. Supposons par exemple que l'on laisse se mélanger deux gaz identiques caractérisés par $(N_1, M_1 = V_1/V_0)$ et $(N_2, M_2 = V_2/V_0)$. Ils n'ont pas forcément le même nombre de particules ou le même volume, mais ils ont la même densité : $N_1/M_1 = N_2/M_2$. L'entropie avant mélange est alors

$$S_i = N_1 k_B \log M_1 + N_2 k_B \log M_2. \quad (100)$$

L'entropie après mélange est

$$S_f = (N_1 + N_2) k_B \log(M_1 + M_2), \quad (101)$$

d'où

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_f - S_i = N_1 k_B \log \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \log \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0 \quad (102)$$

Or le système est macroscopiquement identique avant et après mélange. Ses coordonnées thermodynamiques ne devraient pas changer ! Cette contradiction porte le nom de **paradoxe de Gibbs**.

Pour éviter le paradoxe de Gibbs, nous devons préciser notre définition d'une configuration. Nous devons tenir compte du fait que les particules sont **indiscernables**. On ne peut alors distinguer deux configurations qui ne diffèrent que par une permutation des particules entre les sites : on doit les compter pour une seule configuration. Pour N particules, il y a $N!$ permutations possibles, et donc en fait

$$\Omega_{\text{config}}(N, M) = \frac{M^N}{N!}. \quad (103)$$

En utilisant la formule de Stirling,

$$S_{\text{config}}(N, V) = N k_B \log \frac{V}{N V_0} + N k_B, \quad (104)$$

qui est bien extensive. En reprenant le calcul de l'entropie de mélange pour deux gaz identiques,

$$S_i = N_1 k_B \log \frac{M_1}{N_1} + N_1 k_B + N_2 k_B \log \frac{M_2}{N_2} + N_2 k_B \quad (105)$$

et

$$S_f = (N_1 + N_2) k_B \log \frac{M_1 + M_2}{N_1 + N_2} + (N_1 + N_2) k_B, \quad (106)$$

d'où

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_f - S_i = (N_1 + N_2) k_B \log \frac{M_1 + M_2}{N_1 + N_2} - N_1 k_B \log \frac{M_1}{N_1} - N_2 k_B \log \frac{M_2}{N_2}. \quad (107)$$

Or, $N_1/M_1 = N_2/M_2 = (N_1 + N_2)/(M_1 + M_2)$, et donc $\Delta S_{\text{mix}} = 0$.

REMARQUE. Cet ajout du $N!$ qui nous a permis d'éviter la contradiction dans la théorie n'a en fait rien d'évident. La notion de particules indiscernables n'existe pas en mécanique classique, et il faut, en toute rigueur, partir d'une description quantique et prendre sa limite classique pour "démontrer" le $N!$.

Si les gaz sont maintenant différents, alors on retrouve

$$\Delta S_{\text{mix}} = N_1 k_B \log \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \log \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (108)$$

On peut analyser les conséquences pratiques de ce résultat pour un mélange d'eau douce et d'eau salée. Les variations d'entropie dans ce processus sont dues aux ions dissous, qui se comportent essentiellement comme un gaz parfait. Considérons le mélange de deux verres d'eau de volume V , l'un contenant N ions et l'autre n'en contenant pas. On trouve

$$\Delta S_{\text{mix}} = N k_B \log 2 \quad (109)$$

Le énergie interne ne variant pas lors du mélange, le sel a dû effectuer un travail sur son environnement

$$W = T \Delta S_{\text{mix}} \approx 1 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}, \quad (110)$$

en supposant une eau de mer à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de sel et $T = 300 \text{ K}$. Ce n'est pas un travail négligeable – à comparer, par exemple à la consommation énergétique d'un suisse moyen : 83 kWh par jour. Notre description du système est trop simpliste pour préciser la nature exacte de ce travail. En fait, le mouvement des ions va induire des écoulements d'eau, qui vont être dissipés par viscosité et produire en fin de compte de la chaleur. Mais la récupération de ce travail sous forme d'électricité est un sujet de recherche actuel : on parle d'*énergie osmotique* ou d'*énergie bleue*. On y reviendra plus tard dans le cours.

8) Réversibilité microscopique et irréversibilité macroscopique

Soit une enceinte séparée en deux volumes égaux (celui de droite et celui de gauche) par une paroi amovible. On place une particule de gaz dans le compartiment de gauche puis on enlève la paroi. La particule va alors évoluer dans toute l'enceinte, et on la verra aussi souvent aller de la gauche vers la droite

que de la droite vers la gauche. Ceci est une conséquence de la réversibilité des équations du mouvement microscopiques. Dans le cas classique, si l'équation de Newton

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{dE_p(x)}{dx} \quad (111)$$

admet une solution $x(t)$, alors elle admet aussi comme solution $x(-t)$ (car l'équation est invariante par $t \mapsto -t$). Si une trajectoire est parcourue dans un sens, on peut toujours trouver un jeu de conditions initiales pour qu'elle soit parcourue dans l'autre sens.

On place maintenant un grand nombre N de particules dans le compartiment de gauche, puis on enlève la paroi. Le gaz va alors diffuser pour occuper les deux compartiments. Cette évolution est manifestement irréversible : il n'y a aucune chance que le gaz revienne se placer dans le compartiment de gauche. Vous verrez dans le cours *Introduction aux phénomènes de transport* que dans une telle situation, la densité de gaz $n(x, t)$ obéit à l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (112)$$

Cette équation n'est pas invariante par $t \mapsto -t$, donc si $n(x, t)$ est solution, le processus inverse $n(x, -t)$ ne l'est pas. Mais les équations macroscopiques viennent des équations microscopiques. Où a-t-on perdu la réversibilité ?

La réversibilité est en fait une question d'échelle d'observation. A l'échelle macroscopique, on est sensible non pas à la dynamique microscopique, mais à la statistique des particules. Une fois l'équilibre atteint, on a une chance sur deux de trouver une particule donnée dans le compartiment de gauche. Mais pour que les N particules soient à gauche la probabilité est

$$\mathbb{P}(N \text{ à gauche}) = \frac{1}{2^N}, \quad (113)$$

avec $N \sim 10^{23}$ – cette probabilité est nulle à toutes fins utiles. L'irréversibilité est donc un *phénomène émergeant*, qui est dû au très grand nombre de degrés de liberté d'un échantillon macroscopique.

IV. Systèmes couplés à un environnement : autres ensembles statistiques

Sauf indication contraire, les démonstrations de ce chapitre sont à savoir refaire. Elles pourront faire l'objet de questions de cours. En partant du postulat d'équiprobabilité de ses micro-états, nous avons appris à faire de la mécanique statistique sur un système isolé. Mais la plupart des systèmes réels ne sont pas isolés. Nous devons généraliser notre approche à de tels systèmes.

1) Système couplé à un thermostat : ensemble canonique

a) Distribution canonique

On considère un système S placé en contact avec un réservoir R . Le système et le réservoir sont capables d'échanger de l'énergie, mais aucune forme de travail mécanique ou chimique. Le réservoir est supposé beaucoup plus gros que le système : l'effet des échanges avec S sur ses fonctions d'état est supposé négligeable. Imaginez par exemple un verre d'eau en contact avec l'atmosphère. On dit alors que S est dans la *situation canonique*.

Les micro-états de S peuvent avoir des énergies arbitraires, mais ils sont contraints par des valeurs fixées des coordonnées \mathbf{X} . On dit qu'ils forment un *ensemble canonique*. Pour déterminer les probabilités canoniques, utilisons le fait que $S \cup R$ est un système isolé, et notons U_{tot} son énergie. En utilisant la distribution microcanonique sur les configurations de $S \cup R$, on obtient pour une configuration du système \mathcal{C}_S :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}_S) = \frac{\Omega_R(U_{\text{tot}} - E(\mathcal{C}_S))}{\Omega_{S \cup R}(U_{\text{tot}})}. \quad (114)$$

C'est le nombre de configurations du réservoir compatibles avec \mathcal{C}_S , divisé par le nombre total de configurations. Le réservoir étant beaucoup plus gros que le système, $E(\mathcal{C}_S) \ll U_{\text{tot}}$ et on peut faire un développement

limité :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}_S) = \frac{1}{\Omega_{S\cup R}(U_{\text{tot}})} \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}} - E(\mathcal{C}_S)) \right] \quad (115)$$

$$\approx \frac{\exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}}) \right]}{\Omega_{S\cup R}(U_{\text{tot}})} \exp \left[-\frac{E(\mathcal{C}_S)}{k_B} \frac{\partial S_R(U = U_{\text{tot}})}{\partial U} \right] \quad (116)$$

$$= \underbrace{\frac{\exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}}) \right]}{\Omega_{S\cup R}(U_{\text{tot}})}}_Z \exp \left[-\frac{E(\mathcal{C}_S)}{k_B T_R} \right] \quad (117)$$

On définit la température d'un système dans la situation canonique comme la température microcanonique du réservoir : $T_R \equiv T$. Le réservoir impose sa température au système : on dit qu'il joue le rôle de **thermostat**. On retiendra que dans un ensemble canonique

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{1}{Z(T, \mathbf{X})} \exp \left[-\frac{E(\mathcal{C})}{k_B T} \right]. \quad (118)$$

Z s'appelle la **fonction de partition canonique**. Elle est déterminée en pratique à partir de la condition de normalisation des probabilités :

$$Z(T, \mathbf{X}) = \sum_{\mathcal{C}} \exp \left[-\frac{E(\mathcal{C})}{k_B T} \right] \quad (119)$$

NOTATION. On utilisera très souvent $\beta \equiv 1/(k_B T)$.

NOTATION. Parfois, on utilise Q à la place de Z pour la fonction de partition canonique.

REMARQUE. On a identifié la température du système comme la température microcanonique du réservoir à l'énergie U_{tot} . Mais est-ce vraiment la température "physique" du réservoir ? A priori oui, vu que l'on a supposé les coordonnées thermodynamiques de R non-affectées par les échanges avec S. C'est aussi cohérent avec notre intuition : en laissant un verre d'eau chaude refroidir dans une pièce, on n'augmente pas la température de la pièce. Mais il est utile de justifier que si R contient beaucoup plus de particules que S ($N_R \gg N_S$), alors c'est bien le cas. En général, la température de R peut varier selon l'énergie E_S contenue dans le système.

$$\frac{1}{T_R(U_{\text{tot}} - E_S)} = \frac{\partial S_R}{\partial U}(U_{\text{tot}} - E_S) \quad (120)$$

$$= \frac{\partial S_R}{\partial U}(U_{\text{tot}}) - E_S \frac{\partial^2 S_R}{\partial U^2}(U_{\text{tot}}) + \dots \quad (121)$$

$$(122)$$

Pour que la température du réservoir soit de fait constante, il faut

$$E_S \frac{\partial^2 S_R}{\partial U^2}(U_{\text{tot}}) \ll \frac{\partial S_R}{\partial U}(U_{\text{tot}}). \quad (123)$$

En ordre de grandeur de grandeur, $\partial S_R / \partial U^2 \sim 1/N_R$ et $E_S \sim N_S$, donc cette condition est bien équivalente $N_S \ll N_R$.

b) Evolution spontanée et énergie libre

Pour un système isolé, l'entropie fournit la condition d'évolution spontanée : elle est maximisée dans l'état d'équilibre thermodynamique. Qu'en est-il pour un système en contact avec un thermostat ? Considérons

le système combiné $S \cup R$, qui lui est isolé. On va chercher à isoler la contribution de S à son entropie. On peut écrire

$$\Omega_{S \cup R}(U_{\text{tot}}) = \sum_{\mathcal{C}_S} \Omega_R(U_{\text{tot}} - E(\mathcal{C}_S)) \quad (124)$$

$$= \sum_{\mathcal{C}_S} \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}} - E(\mathcal{C}_S)) \right] \quad (125)$$

$$\approx \sum_{\mathcal{C}_S} \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}}) - \frac{E(\mathcal{C}_S)}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial U} \Big|_{U=U_{\text{tot}}} \right] \quad (126)$$

$$= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}}) \right] \underbrace{\sum_{\mathcal{C}_S} e^{-\beta E(\mathcal{C}_S)}}_Z, \quad (127)$$

et donc

$$S_{S \cup R} = S_R + k_B \log Z \equiv S_R - F/T \quad (128)$$

Maximiser l'entropie de $S \cup R$ revient donc à minimiser F , quantité qui ne dépend que des micro-états de S et de T . On a défini ainsi l'énergie libre comme

$$F(T, \mathbf{X}) = -k_B T \log Z(T, \mathbf{X}). \quad (129)$$

L'énergie libre est le *potentiel thermodynamique* adapté à un système en situation canonique. Elle ne peut que diminuer lors d'une évolution spontanée et elle est minimisée dans l'état d'équilibre thermodynamique.

c) Coordonnées thermodynamiques

L'énergie interne s'identifie à l'énergie moyenne du système canonique :

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\mathcal{C}} E(\mathcal{C}) e^{-\beta E(\mathcal{C})} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (130)$$

L'entropie satisfait toujours à sa définition statistique :

$$S = -k_B \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \log \mathbb{P}(\mathcal{C}) = -k_B \sum_{\mathcal{C}} \frac{e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{Z} (-\log Z - \beta E(\mathcal{C})) \quad (131)$$

$$= k_B \log Z + \frac{k_B \beta}{Z} \sum_{\mathcal{C}} E(\mathcal{C}) e^{-\beta E(\mathcal{C})} \quad (132)$$

$$= \frac{U - F}{T}. \quad (133)$$

L'énergie libre que nous avons définie satisfait donc bien à la définition thermodynamique :

$$F = U - TS \quad (134)$$

Par ailleurs, en utilisant l'identité thermodynamique fondamentale,

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (135)$$

$$= -SdT + \sum_i J_i dX_i. \quad (136)$$

On en déduit les forces thermodynamiques comme dérivées partielles de F :

$$J_i = \left. \frac{\partial F}{\partial X_i} \right|_{T, X_j \neq i}. \quad (137)$$

En particulier, pour un gaz ou assimilé,

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} \quad \text{et} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} \quad (138)$$

REMARQUE. Les relations entre grandeurs thermodynamiques que nous avons établies sont vraies, peu importe que l'on soit parti d'un système en situation canonique ou en situation microcanonique. C'est une manifestation de l'équivalence entre ensembles statistiques que nous formaliserons à la fin de ce chapitre. Par exemple, pour un système en situation canonique, il est toujours vrai que $-P/T = \partial S/\partial V|_{U,N}$. Le choix entre cette expression et celle que nous venons d'établir en fonction de F est une question de commodité. Pour un système en situation canonique, nous aurons plus facilement accès à l'expression de $F(T, V, N)$ que de $S(U, V, N)$, mais rien ne nous empêche en principe d'établir cette dernière.

d) Premier principe et sens statistique de la chaleur

Même si nous avons pu établir toutes les relations entre fonctions d'état à partir de l'ensemble microcanonique, nous n'avons pas pu donner une définition microscopique de la chaleur, un système isolé étant incapable de transferts thermiques. Nous pouvons le faire maintenant que nous savons décrire un système en contact avec un thermostat.

Dans ce cas, l'énergie interne s'identifie microscopiquement à l'énergie moyenne canonique,

$$U = \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) E(\mathcal{C}) \quad (139)$$

Donc, pour une transformation infinitésimale,

$$dU = \sum_{\mathcal{C}} d\mathbb{P}(\mathcal{C}) E(\mathcal{C}) + \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) dE(\mathcal{C}). \quad (140)$$

Considérons d'abord une transformation où le système ne reçoit pas de travail mécanique ($\delta W_{\text{ext}} = 0$). Alors aucune des coordonnées \mathbf{X} ne varie et les micro-états restent inchangés : $dE(\mathcal{C}) = 0$. On identifie donc

$$\delta Q = \sum_{\mathcal{C}} d\mathbb{P}(\mathcal{C}) E(\mathcal{C}). \quad (141)$$

La chaleur reçue par un système apparaît microscopiquement comme une variation d'occupation des micro-états.

Considérons maintenant une transformation impliquant un travail mécanique : les énergies des micro-états peuvent varier. Plus précisément, supposons que la transformation consiste à changer l'une des coordonnées X de dX . Alors

$$\sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) dE(\mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \frac{\partial E(\mathcal{C})}{\partial X} dX \quad (142)$$

En explicitant la probabilité canonique, on a $E(\mathcal{C}) = -k_B T (\log \mathbb{P}(\mathcal{C}) + \log Z)$. On a donc

$$\sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) dE(\mathcal{C}) = -k_B T \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \frac{\partial}{\partial X} (\log \mathbb{P}(\mathcal{C}) + \log Z) dX \quad (143)$$

$$= \frac{\partial}{\partial X} (-k_B T \log Z) dX - k_B T \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \frac{\partial \log \mathbb{P}(\mathcal{C})}{\partial X} dX \quad (144)$$

$$= \left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_T dX - k_B T \frac{\partial}{\partial X} \underbrace{\sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C})}_{=1} dX \quad (145)$$

$$= \left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_T dX = J dX \quad (146)$$

où J est la force conjuguée à X . $J dX$ représente le travail des forces *intérieures* au système : par exemple, pour un gaz $-\partial F/\partial V$ donne la pression P dans le gaz. Dans le cas où la transformation est réversible,

le système est constamment en équilibre mécanique avec son environnement, donc $P = P_{\text{ext}}$, et JdX correspond bien au travail des forces extérieures qui apparaît dans le premier principe. On conclut que pour une transformation réversible

$$dU = \delta W_{\text{ext}} + \delta Q \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta W_{\text{ext}} = \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) dE(\mathcal{C}) \\ \delta Q = \sum_{\mathcal{C}} d\mathbb{P}(\mathcal{C}) E(\mathcal{C}). \end{cases} \quad (147)$$

La chaleur correspond à une variation de l'occupation des micro-états, alors que le travail correspond à une modification des micro-états. On a par ailleurs

$$dU = TdS + \sum_i J_i dX_i \quad (148)$$

$$= TdS + \delta W_{\text{ext}} \quad (\text{pour une transformation réversible}). \quad (149)$$

On identifie donc $dS = \delta Q/T$. En fait, pour une transformation réversible, les équations (149) et (140) s'identifient terme à terme, mais ce n'est pas le cas pour une transformation irréversible, où le travail et la chaleur peuvent tous deux contribuer à faire varier la population et l'énergie des micro-états, et où la variation d'entropie n'est pas simplement liée à la chaleur.

A ce stade, nous avons intégralement retrouvé la thermodynamique à partir de la mécanique statistique. Nous avons d'abord construit la fonction entropie du second principe, puis nous avons montré que les variations d'énergie peuvent bien se décomposer en travail et en chaleur, dont nous avons donné le sens microscopique.

2) Système échangeant des particules : ensemble grand canonique

D'autres ensembles statistiques peuvent être construits selon le type d'échanges autorisés entre le système et le réservoir. Nous allons expliciter le cas important de l'échange de particules, puis nous généraliserons à des échanges quelconques.

a) Distribution grand-canonical

On considère un système S placé en contact avec un réservoir R. Cette fois-ci, le système et le réservoir peuvent échanger de l'énergie ou des particules (on supposera un seul type de particules), mais aucune forme de travail mécanique. Comme précédemment, R est supposé assez gros pour que les échanges avec S n'affectent pas ses fonctions d'état. On dit alors que S est dans la situation *grand-canonical*.

On note U_{tot} l'énergie de $S \cup R$ et N_{tot} son nombre de particules. Etant donné que les configurations du système isolé $S \cup R$ sont équiprobables, la probabilité d'une configuration \mathcal{C}_S de S est donnée par :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}_S) = \frac{\Omega_R(U_{\text{tot}} - E(\mathcal{C}_S), N_{\text{tot}} - N(\mathcal{C}_S))}{\Omega_{\text{SUR}}(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}. \quad (150)$$

C'est le nombre de configurations de R compatibles avec \mathcal{C}_S , divisé par le nombre total de configurations. Comme $E(\mathcal{C}_S) \ll U_{\text{tot}}$ et $N(\mathcal{C}_S) \ll N_{\text{tot}}$, on peut faire un développement limité :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}_S) = \frac{1}{\Omega_{\text{SUR}}(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})} \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}} - E(\mathcal{C}_S), N_{\text{tot}} - N(\mathcal{C}_S)) \right] \quad (151)$$

$$\approx \frac{\exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) \right]}{\Omega_{\text{SUR}}(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})} \exp \left[-\frac{E(\mathcal{C}_S)}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial U} \bigg|_{\substack{U=U_{\text{tot}} \\ N=N_{\text{tot}}}} - \frac{N(\mathcal{C}_S)}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial N} \bigg|_{\substack{U=U_{\text{tot}} \\ N=N_{\text{tot}}}} \right] \quad (152)$$

$$= \underbrace{\frac{\exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) \right]}{\Omega_{\text{SUR}}(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})}}_{\Xi} \exp \left[-\frac{E(\mathcal{C}_S) - \mu_R N(\mathcal{C}_S)}{k_B T_R} \right] \quad (153)$$

On définit la température et le potentiel chimique d'un système dans la situation grand-canonique comme la température et le potentiel chimique du réservoir : $T_R \equiv T$ et $\mu_R = \mu$. Le réservoir impose sa température et son potentiel chimique au système. On retiendra que dans l'ensemble grand-canonique

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{1}{\Xi(T, \mu, \mathbf{X})} \exp \left[-\frac{E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C})}{k_B T} \right]. \quad (154)$$

Ξ s'appelle la **fonction de partition grand-canonical**. Elle est déterminée en pratique à partir de la condition de normalisation des probabilités :

$$\Xi(T, \mu, \mathbf{X}) = \sum_{\mathcal{C}} \exp \left[-\frac{E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C})}{k_B T} \right]. \quad (155)$$

b) Evolution spontanée et grand potentiel

Pour déterminer les conditions d'évolution spontanée dans la situation grand-canonique, on considère le système isolé $S \cup R$ et on cherche à isoler la contribution de S à son entropie. On a

$$\Omega_{S \cup R}(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) = \sum_{\mathcal{C}_S} \Omega_R(U_{\text{tot}} - E(\mathcal{C}_S), N_{\text{tot}} - N(\mathcal{C}_S)) \quad (156)$$

$$= \sum_{\mathcal{C}_S} \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}} - E(\mathcal{C}_S), N_{\text{tot}} - N(\mathcal{C}_S)) \right] \quad (157)$$

$$\approx \sum_{\mathcal{C}_S} \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}}) - \frac{E(\mathcal{C}_S)}{k_B} \left. \frac{\partial S_R}{\partial U} \right|_{\substack{U=U_{\text{tot}} \\ N=N_{\text{tot}}} \!} - \frac{N_S}{k_B} \left. \frac{\partial S_R}{\partial N} \right|_{\substack{U=U_{\text{tot}} \\ N=N_{\text{tot}}} \!} \right] \quad (158)$$

$$= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(U_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) \right] \underbrace{\sum_{\mathcal{C}_S} e^{-\beta(E(\mathcal{C}_S) - \mu N(\mathcal{C}_S))}}_{\Xi}, \quad (159)$$

et donc

$$S_{S \cup R} = S_R + k_B \log \Xi \equiv S_R - Y/T \quad (160)$$

Maximiser l'entropie de $S \cup R$ revient donc à minimiser Y , quantité qui ne dépend que des micro-états de S et de T, μ . On a défini ainsi le *grand potentiel* comme

$$Y(T, \mu, \mathbf{X}) = -k_B T \log \Xi(T, \mu, \mathbf{X}). \quad (161)$$

Le grand potentiel est le *potentiel thermodynamique* adapté à un système en situation grand-canonique. Il ne peut qu'augmenter lors d'une évolution spontanée et il est maximisé dans l'état d'équilibre thermodynamique.

REMARQUE. La notation Y n'est pas standard pour le grand potentiel. On trouve aussi \mathcal{G} , J , Ω , ...

c) Coordonnées thermodynamiques

Dans l'ensemble grand-canonical, l'énergie et le nombre de particules moyens s'expriment facilement comme des dérivées la fonction de partition par rapport à β et μ . On a :

$$N \equiv \langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{\mathcal{C}} N(\mathcal{C}) e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C}))} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} \quad (162)$$

Par ailleurs,

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{\mathcal{C}} E(\mathcal{C}) e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C}))} \Rightarrow -\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle, \quad (163)$$

et donc

$$U = \langle E \rangle = \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} - \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta}. \quad (164)$$

On établit maintenant l'identité thermodynamique pour le grand potentiel en partant de l'entropie :

$$S = -k_B \sum_C \mathbb{P}(\mathcal{C}) \log \mathbb{P}(\mathcal{C}) = -k_B \sum_C \frac{e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C}))}}{\Xi} (-\log \Xi - \beta E(\mathcal{C}) + \beta \mu N(\mathcal{C})) \quad (165)$$

$$= k_B \log \Xi + \frac{k_B \beta}{\Xi} \sum_C E(\mathcal{C}) e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C}))} - \frac{k_B \beta \mu}{\Xi} \sum_C N(\mathcal{C}) e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C}))} \quad (166)$$

$$= \frac{U - \mu N - Y}{T}, \quad (167)$$

soit

$$Y = U - TS - \mu N \quad (168)$$

Par ailleurs, en utilisant l'identité thermodynamique fondamentale,

$$dY = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \quad (169)$$

$$= -SdT - Nd\mu + \sum_i J_i dX_i. \quad (170)$$

On en déduit les forces thermodynamiques comme dérivées partielles de Y :

$$J_i = \left. \frac{\partial Y}{\partial X_i} \right|_{T, \mu, X_j \neq i}. \quad (171)$$

3) Méthode générale pour construire un ensemble statistique

Les méthodes utilisées pour construire les ensembles canonique et grand canonique se généralisent pour construire un ensemble statistique quelconque, adapté au système rencontré.

a) Recette

1. On choisit si l'on veut étudier le système à énergie ou à température fixée. On prend alors respectivement comme point de départ l'ensemble microcanonique ou l'ensemble canonique. On ne considère dans le suite que le cas canonique car il est de loin le plus fréquent.
2. On considère toutes les façons dont le système peut fournir du travail mécanique ou chimique : $\delta W_{\text{ext}} = \sum_i J_i dX_i$. Attention au signe : on utilise la convention du banquier. Pour chaque i , on choisit de fixer soit X_i , soit J_i .
3. Supposons par exemple que l'on fixe J_0 , et tous les $X_{i \neq 0}$. Cela veut dire que le système est en contact avec un réservoir de X_0 (et d'énergie). En utilisant la distribution microcanonique de système+réservoir, on obtient la probabilité d'une configuration du système :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{1}{\mathcal{Z}(T, J_0, X_{i \neq 0})} \exp \left[\frac{-E(\mathcal{C}) + J_0 X_0(\mathcal{C})}{k_B T} \right]. \quad (172)$$

On identifie alors l'expression de la fonction de partition :

$$\mathcal{Z}(T, J_0, X_{i \neq 0}) = \sum_{\mathcal{C}} \exp \left[\frac{-E(\mathcal{C}) + J_0 X_0(\mathcal{C})}{k_B T} \right]. \quad (173)$$

4. On identifie le potentiel thermodynamique

$$\Phi = U - TS - J_0 X_0 = -k_B T \log \mathcal{Z}. \quad (174)$$

5. On détermine les valeurs moyennes de X_0 et de E en dérivant la fonction de partition par rapport à β et J_0 .
6. On écrit la différentielle de Φ pour déterminer les autres coordonnées thermodynamiques à partir de ses dérivées partielles :

$$d\Phi = -SdT - X_0dJ_0 + \sum_{i \neq 0} J_i dX_i. \quad (175)$$

b) Exemple : ensemble de Gibbs

On cherche à déterminer les propriétés d'équilibre d'un mélange liquide d'espèces chimiques i . Le système peut recevoir du travail chimique par changement du nombre N_i de molécules i , et du travail mécanique par l'action de forces de pression :

$$\delta W_{\text{ext}} = -PdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (176)$$

Le système ayant atteint l'équilibre chimique, on considérera les nombres de particules N_i fixés. Par contre, c'est la pression (plutôt que le volume) qui est imposée par le contact avec l'air ambiant. Le système n'est pas tout à fait dans une situation canonique. L'ensemble des microétats caractérisés par (N_i, P, T) fixés s'appelle ensemble isotherme-isobare ou *ensemble de Gibbs*. D'après la recette, on identifie la probabilité d'un microétat dans l'ensemble de Gibbs :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{1}{\mathcal{Z}(T, P, N_i)} \exp \left[\frac{-E(\mathcal{C}) - PV(\mathcal{C})}{k_B T} \right]. \quad (177)$$

Le potentiel thermodynamique dans l'ensemble de Gibbs, noté G , s'appelle l'**enthalpie libre** (*Gibbs free energy* en anglais) :

$$G = U - TS + PV = -k_B T \log \mathcal{Z}(N_i, P, T). \quad (178)$$

En différentiant,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (179)$$

c) Bilan

Ensemble	Grandeurs fixées	Fonction de partition	Potentiel thermodynamique
Microcanonique	(N, V, U)	$\Omega = \sum_{\mathcal{C}} 1$	$-S = -k_B \log \Omega$
Canonique	(N, V, T)	$Z = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\frac{E(\mathcal{C})}{k_B T}}$	$F = -k_B T \log Z = U - TS$
Grand-canonique	(μ, V, T)	$\Xi = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\frac{E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C})}{k_B T}}$	$Y = -k_B T \log \Xi = U - TS - \mu N$
Gibbs	(N, P, T)	$\mathcal{Z} = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\frac{E(\mathcal{C}) + PV(\mathcal{C})}{k_B T}}$	$G = -k_B T \log \mathcal{Z} = U - TS + PV$

4) Fluctuations et équivalence des ensembles

a) Ordre de grandeur des fluctuations

Nous avons étudié des systèmes ayant différents types d'échanges possibles avec leur environnement. Pour chaque type d'échange, nous avons appliqué la méthode statistique afin de déterminer les fonctions d'état. Nous avons supposé implicitement que les fonctions d'état ne dépendent pas de la façon dont nous les avons établies – c'est ce que l'on attend d'une théorie cohérente ! Cependant, cela n'est vrai que pour des systèmes contenant un grand nombre de particules : c'est que nous avons de fait supposé dans tout ce qui précède.

Par exemple : pour un système isolé, l'énergie est fixée, alors que pour un système en situation canonique l'énergie peut fluctuer. Pour que l'énergie ait un sens comme grandeur thermodynamique, il faut que ces fluctuations soient petites devant l'énergie moyenne. On a vu que, dans l'ensemble canonique,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}. \quad (180)$$

En dérivant encore une fois,

$$\frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\mathcal{C}} \frac{E(\mathcal{C}) e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{Z} \quad (181)$$

$$= \sum_{\mathcal{C}} E(\mathcal{C})^2 \frac{e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{Z} + \sum_{\mathcal{C}} E(\mathcal{C}) \frac{e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (182)$$

$$= \sum_{\mathcal{C}} E(\mathcal{C})^2 \frac{e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{Z} + \sum_{\mathcal{C}} E(\mathcal{C}) \frac{e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{Z} \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (183)$$

$$= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (184)$$

Par ailleurs,

$$\frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \equiv k_B T^2 C_V, \quad (185)$$

où l'on a identifié la capacité calorifique à volume constant C_V . On a donc exprimé la variance de l'énergie :

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 C_V. \quad (186)$$

La capacité calorifique, comme l'énergie, est une grandeur extensive : $C_V \propto N$. On en déduit l'ordre de grandeur des fluctuations relatives d'énergie :

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (187)$$

Il faut donc $N \gg 1$ pour que les fluctuations de E soient négligeables devant la valeur moyenne. Dans cette limite, nous ne connaissons pas seulement la variance de E : nous connaissons en fait toute sa distribution de probabilité. L'énergie est toujours une somme d'un grand nombre de variables aléatoires (les énergies des particules individuelles, par exemple), et en vertu du théorème central limite cette somme a une distribution gaussienne :

$$\mathbb{P}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}} \exp\left(-\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{k_B T^2 C_V}\right). \quad (188)$$

REMARQUE. Le théorème central limite s'applique si les corrélations entre les variables aléatoires qui constituent la somme ne sont "pas trop fortes". Dans des systèmes fortement corrélés, on peut avoir des fluctuations non-gaussiennes.

Ces résultats se généralisent à n'importe quelle coordonnée X pouvant fluctuer :

$$\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = k_B T \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial J}, \quad (189)$$

où J est la force conjuguée à X . Ceci est une version simplifiée du *théorème de fluctuation-dissipation* : la réponse de X à une petite perturbation de J est liée aux fluctuations de X à l'équilibre. On retiendra que **les fluctuations d'une grandeur extensive X à l'équilibre sont gaussiennes, avec un écart type de l'ordre de \sqrt{N} .**

En pratique, pour des systèmes thermodynamiques où N est grand, on pourra *choisir* dans quel ensemble statistique les traiter. On fera souvent ce choix en fonction de la commodité calculatoire. Par exemple, on verra que le gaz parfait classique se traite aisément dans l'ensemble canonique, alors que pour le gaz parfait quantique une description grand-canonique est plus appropriée.

On discute maintenant de quelques points de thermodynamique qui font sens une fois que tous les ensembles ont été introduits.

b) Relation de Gibbs-Duhem

C'est une relation entre grandeurs thermodynamiques qui découle de l'extensivité de l'énergie. Nous avons vu que s'il y a n façons de faire du travail mécanique ou chimique sur un système, il faut $n+1$ coordonnées thermodynamiques pour décrire son état d'équilibre. Par exemple, si un système peut recevoir du travail mécanique par des forces de pression et du travail chimique par ajout de particules, on peut

décrire son état d'équilibre par les coordonnées (S, V, N) . L'énergie interne peut alors s'exprimer comme une fonction de ces coordonnées, $U(S, V, N)$. L'extensivité de U , S , V et N implique que pour $\lambda > 0$,

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N). \quad (190)$$

On peut prendre la dérivée partielle de cette équation par rapport à λ :

$$\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} = U(S, V, N). \quad (191)$$

En posant $\lambda = 1$, on trouve

$$\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} S + \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} V + \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} N = U(S, V, N). \quad (192)$$

En identifiant les dérivées partielles de l'énergie, on obtient la relation de Gibbs-Duhem :

$$U = TS - PV + \mu N \quad (193)$$

Elle permet d'obtenir des expressions simples pour certains des potentiels thermodynamiques. Par exemple, $G = \mu N$ (ou $G = \sum_i \mu_i N_i$ pour plusieurs espèces chimiques) et $Y = -PV$. Sa forme différentielle est également utile. On a :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu, \quad (194)$$

soit

$$0 = SdT - VdP + Nd\mu. \quad (195)$$

c) Travail maximum récupérable

Nous avons identifié les potentiels thermodynamiques qui donnent la condition d'évolution spontanée dans les différents ensembles statistiques. Il en existe une autre interprétation très pratique en termes de *travail maximum récupérable* : la différence de potentiel thermodynamique entre deux macro-états correspond au travail maximal qu'il est possible de récupérer par une transformation du système entre ces deux états.

Considérons par exemple une évolution monotherme (à température T fixée par un thermostat) d'un système de volume V et nombre de particules N fixés. Le travail fourni par le système est

$$-W_{\text{ext}} = Q - \Delta U \quad (196)$$

d'après le premier principe. Le second principe nous donne $\Delta S \geq Q/T$, et donc

$$-W_{\text{ext}} \leq T\Delta S - \Delta U = -\Delta F, \quad (197)$$

l'égalité étant atteinte pour une transformation réversible. On trouve de la même façon que le travail maximum récupérable pour une évolution monotherme et monobare est donné par ΔG , etc. Ces résultats nous seront notamment utiles pour l'étude de l'énergie osmotique.

5) Micro-états quantiques et décohérence

Au tout début du chapitre III, nous avons admis que les micro-états d'un système quantique correspondent aux états propres de son hamiltonien. Il est temps désormais de comprendre pourquoi c'est le cas. En effet, vous avez appris au semestre dernier qu'un système quantique est décrit par une fonction d'onde, qui n'est pas toujours une fonction propre du hamiltonien : en général, c'est une combinaison linéaire de fonctions propres. Pourquoi les micro-états ne correspondent-ils pas à toutes les valeurs possibles de la fonction d'onde ? Cela est dû à un phénomène très fondamental que l'on appelle la **décohérence**. Nous allons ici le mettre en évidence sur un exemple.

Considérons le système quantique le plus simple qui soit : un système à deux niveaux ou spin 1/2 (imaginez par exemple le spin nucléaire d'un proton en solution). On choisit une direction privilégiée z et

on note $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ les deux états propres de l'opérateur \hat{S}_z . La fonction d'onde décrivant le système peut toujours se décomposer sous la forme

$$|\Psi(t)\rangle = \lambda(t)|\uparrow\rangle + \mu(t)|\downarrow\rangle. \quad (198)$$

C'est ce que l'on appelle une superposition cohérente des états $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$: le système est *à la fois* dans l'état $|\uparrow\rangle$ et dans l'état $|\downarrow\rangle$. Cela se traduit par des termes d'interférence dans les valeurs moyennes des observables. En effet, la probabilité de trouver le spin dans l'état \uparrow est $\mathbb{P}_\uparrow = |\langle \uparrow | \Psi \rangle|^2 = |\lambda|^2$, et de la même façon $\mathbb{P}_\downarrow = |\mu|^2$. La valeur moyenne d'une observable \mathcal{O} est donnée par

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle \quad (199)$$

$$= |\lambda|^2 \langle \uparrow | \mathcal{O} | \uparrow \rangle + |\mu|^2 \langle \downarrow | \mathcal{O} | \downarrow \rangle + \lambda^* \mu \langle \uparrow | \mathcal{O} | \downarrow \rangle + \mu^* \lambda \langle \downarrow | \mathcal{O} | \uparrow \rangle \quad (200)$$

$$= \mathbb{P}_\uparrow \langle \mathcal{O} \rangle_\uparrow + \mathbb{P}_\downarrow \langle \mathcal{O} \rangle_\downarrow + \text{termes d'interférences.} \quad (201)$$

Par exemple

$$\langle S_x \rangle = \langle \Psi | S_x | \Psi \rangle = \begin{pmatrix} \lambda^* & \mu^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda \\ \mu \end{pmatrix} \quad (202)$$

$$= \underbrace{|\lambda|^2 \langle \hat{S}_x \rangle_\uparrow + |\mu|^2 \langle \hat{S}_x \rangle_\downarrow}_{=0} + \underbrace{\frac{1}{2}(\lambda^* \mu + \mu^* \lambda)}_{\text{interférences}} \quad (203)$$

L'évolution temporelle de $\lambda(t)$ et $\mu(t)$ est régie par le hamiltonien du système. Si notre spin est en contact avec un environnement à température T (les autres atomes de l'espèce chimique contenant le proton, les molécules de solvant, etc) ce hamiltonien devient très complexe, et la dynamique de $\lambda(t)$ et $\mu(t)$ apparaît aléatoire. Du fait de cette dynamique aléatoire, tout se passe comme si le spin était *soit* dans l'état $|\uparrow\rangle$, *soit* dans l'état $|\downarrow\rangle$, avec les probabilités \mathbb{P}_\uparrow et \mathbb{P}_\downarrow données par l'ensemble canonique.

$$|\Psi(t)\rangle = |\uparrow\rangle \text{ (proba. } \mathbb{P}_\uparrow \text{) ou } |\downarrow\rangle \text{ (proba. } \mathbb{P}_\downarrow \text{).} \quad (204)$$

C'est ce que l'on appelle une superposition incohérente. Les valeurs moyennes des observables dans un tel état ne font pas apparaître de termes d'interférence :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \mathbb{P}_\uparrow \langle \mathcal{O} \rangle_\uparrow + \mathbb{P}_\downarrow \langle \mathcal{O} \rangle_\downarrow. \quad (205)$$

Cette transition d'un système entre un état de superposition quantique (ou cohérente) et un état de superposition classique (ou incohérente) sous l'effet de l'interaction avec l'environnement est ce que l'on appelle la décohérence.

On peut comprendre dans les grandes lignes l'origine du phénomène en étudiant l'évolution de notre spin 1/2 sous l'effet d'un champ magnétique aléatoire. L'effet de l'environnement sur le spin peut en effet être partiellement représenté par un champ magnétique fluctuant (le champ magnétique est une coordonnée thermodynamique, qui est sujette à des fluctuations comme discuté au paragraphe précédent). Pour simplifier, nous allons considérer une seule composante de ce champ : on note le hamiltonien correspondant $\hat{H} = \hbar \gamma B \hat{S}_x$, B étant pour l'instant fixé, et on notera pour simplifier $\hbar \gamma B / 2 = \epsilon$. Supposons que le spin est initialement dans l'état $|\uparrow\rangle$. Son évolution est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\Psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\Psi\rangle. \quad (206)$$

En décomposant $|\Psi(t)\rangle = \lambda(t)|\uparrow\rangle + \mu(t)|\downarrow\rangle$, on obtient deux équations couplées pour λ et μ :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \lambda \\ \mu \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda \\ \mu \end{pmatrix}, \quad (207)$$

soit

$$\frac{d\lambda}{dt} = -i\frac{\epsilon}{\hbar}\mu \quad \text{et} \quad \frac{d\mu}{dt} = -i\frac{\epsilon}{\hbar}\lambda. \quad (208)$$

En dérivant la première équation par rapport au temps, puis en y injectant le deuxième,

$$\frac{d^2\lambda}{dt^2} = -(\epsilon/\hbar)^2 \lambda, \quad (209)$$

qui a pour solution

$$\lambda(t) = \lambda_0 e^{i\epsilon t/\hbar} + \lambda'_0 e^{-i\epsilon t/\hbar}. \quad (210)$$

On en déduit, en intégrant une fois,

$$\mu(t) = -\lambda_0 e^{i\epsilon t/\hbar} + \lambda'_0 e^{-i\epsilon t/\hbar}. \quad (211)$$

Les conditions initiales sont $\lambda(0) = 1$ et $\mu(0) = 0$. On en déduit $\lambda_0 + \lambda'_0 = 1$ et $\lambda_0 = \lambda'_0$, donc $\lambda_0 = \lambda'_0 = 1/2$, ce qui nous donne finalement

$$\lambda(t) = \cos(\epsilon t/\hbar) \quad \text{et} \quad \mu(t) = -\sin(\epsilon t/\hbar). \quad (212)$$

On introduit la phase $\phi(t) = \epsilon t/\hbar$. Alors

$$|\Psi(t)\rangle = \cos \phi(t) |\uparrow\rangle - \sin \phi(t) |\downarrow\rangle, \quad (213)$$

et la valeur moyenne d'une observable dans cet état $|\Psi(t)\rangle$ s'écrit

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \cos^2 \phi \langle \uparrow | \mathcal{O} | \uparrow \rangle + \sin^2 \phi \langle \downarrow | \mathcal{O} | \downarrow \rangle - \cos \phi \sin \phi (\langle \uparrow | \mathcal{O} | \downarrow \rangle + \langle \downarrow | \mathcal{O} | \uparrow \rangle). \quad (214)$$

En mécanique statistique, on s'intéresse à l'état d'équilibre thermodynamique, que l'on observe sur des échelles de temps longues devant les fluctuations microscopiques. Donc, ce que l'on va observer en pratique, c'est la valeur de $\langle \mathcal{O} \rangle$ moyennée sur la phase aléatoire ϕ . On voit alors que le terme d'interférences (proportionnel à $\cos \phi \sin \phi$) se moyenne à 0. Tout se passe comme si le spin était *soit* dans l'état \uparrow , *soit* dans l'état \downarrow , en l'occurrence avec une probabilité $\langle \cos^2 \phi \rangle_\phi = \langle \sin^2 \phi \rangle_\phi = 1/2$.

REMARQUE. En modélisant l'environnement par un champ magnétique aléatoire, on ne retrouve pas les probabilités canoniques. Pour les retrouver, nous aurions besoin d'un modèle plus complexe qui autorise les échanges d'énergie avec l'environnement. Mais nous retrouvons tout de même la disparition des termes d'interférences.

En résumé, un système quantique à l'équilibre thermodynamique, est, par définition, en interaction avec un réservoir. En mécanique statistique, on s'intéresse aux propriétés de ce système quantique sur des échelles de temps longues devant les fluctuations microscopiques du réservoir. Sous ces conditions, tout se passe comme si le système quantique était dans une superposition classique de ses états propres, qui jouent alors le rôle de micro-états dans la description statistique.

REMARQUE. Dans le cours de RMN, vous étudierez des ensembles statistiques de systèmes quantiques (spins) sur des temps courts (hors équilibre thermodynamique). Ils pourront alors garder un certain degré de cohérence.

V. Gaz parfait classique et gaz parfait quantique

Nous avons maintenant tous les outils pour étudier le système "de base" de la mécanique statistique : le gaz parfait. C'est un système important car de nombreux systèmes plus complexes se réduisent à un gaz parfait effectif, moyennant des approximations bien choisies. Dans ce chapitre, nous allons établir la loi des gaz parfaits, étudier ses limites dans le cas quantique, puis voir comment la théorie du gaz parfait s'applique au phénomène d'osmose et à l'énergie osmotique.

1) Gaz parfait classique

a) Micro-états

Un gaz parfait est un ensemble de particules ponctuelles sans interaction. Nous allons considérer N particules, dans une enceinte de volume V fixé. En vertu de l'équivalence des ensembles étudiée plus haut, nous avons le choix de l'ensemble statistique dans lequel nous placer pour déterminer ses coordonnées thermodynamiques. Pour un système classique, on choisira très souvent l'ensemble canonique : l'enceinte contentant le gaz est en contact avec un environnement qui lui impose une température T . L'avantage de la situation canonique est qu'il n'y a pas de contrainte sur l'énergie des micro-états. En effet, les micro-états du système correspondent alors à toutes les valeurs possibles des positions et des impulsions des N particules : $\mathcal{C} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$.

b) Fonction de partition et normalisation de l'espace des phases

L'énergie d'un micro-état correspond simplement à l'énergie cinétique des particules : par définition du gaz parfait, les particules n'ont pas d'énergie potentielle d'interaction :

$$E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (215)$$

en supposant que toutes les particules ont la même masse m . Alors, en appliquant naïvement la définition de la fonction de partition canonique, on a envie d'écrire

$$Z = \int \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right]. \quad (216)$$

La somme discrète de la définition est devenue une intégrale, vu que les positions et les impulsions des particules peuvent varier continument. Cependant, cette expression ne peut pas être correcte vu qu'elle n'est pas sans dimension. On doit en fait la normaliser par le "volume" d'un micro-état dans l'espace des phases (l'espace des positions et des impulsions). Cela revient à quadriller l'espace des phases : de combien doit-on changer les positions et les vitesses des particules pour passer dans un autre micro-état ? On ne sait pas déterminer ce volume de façon univoque dans le cadre de la mécanique classique, mais il se trouve que sa valeur n'a pas de conséquence sur les résultats obtenus pour des quantités observables. Le traitement quantique du problème, que nous verrons dans la suite, nous apprend que le volume d'un micro-état est en fait donné par la constante de Planck : plus précisément, nous devons diviser l'expression ci-dessus par h^{3N} . Qualitativement, cela rend compte du principe d'incertitude d'Heisenberg : nous ne pouvons connaître le produit de la position et de l'impulsion d'une particule avec une précision plus grande que h :

$$\Delta x \Delta p \gtrsim h. \quad (217)$$

Nous devons également inclure un facteur $1/N!$ dans l'expression de la fonction de partition pour rendre compte du caractère indiscernable des particules. En fin de compte, l'expression correcte est

$$Z = \int \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{N! h^{3N}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right]. \quad (218)$$

L'intégrande ne comporte aucune quantité dépendant de la position. Les intégrales sur les \mathbf{r}_i sont donc triviales et donnent chacune le volume V de l'enceinte. L'intégrale sur les \mathbf{p}_i , elle, se factorise en N intégrales identiques :

$$Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\int d\mathbf{p} e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} \right)^N. \quad (219)$$

Il suffit maintenant d'appliquer la formule de l'intégrale gaussienne multidimensionnelle (trois dimensions ici) :

$$Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\sqrt{\pi^3 (2m/\beta)^3} \right)^N. \quad (220)$$

On réarrange habituellement cette expression de la façon suivante :

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_T^3} \right)^N \quad \text{avec} \quad \Lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}. \quad (221)$$

Λ_T s'appelle la **longueur d'onde de de Broglie thermique**. En mécanique quantique, on représente une particule d'impulsion p par une onde de longueur $\lambda = h/p$, la longueur d'onde de de Broglie associée à la particule. La longueur d'onde de de Broglie thermique est obtenue en prenant pour p l'impulsion thermique $\sqrt{2\pi m k_B T}$: l'impulsion typique d'une particule dans un gaz à température T .

➤ Ordre de grandeur : pour de l'hélium à $T = 300$ K, $\Lambda_T = 51$ pm (de l'ordre du diamètre atomique).

On verra qu'un gaz parfait présente des effets quantiques si sa densité dépasse $1/\Lambda_T^3$.

REMARQUE. La fonction de partition Z_N d'un gaz parfait classique de N particules (et plus généralement la fonction de partition d'un système de N particules classiques sans interaction) s'exprime simplement en termes de la fonction de partition Z_1 à une particule : $Z_N = Z_1^N/N!$. On verra que ce n'est pas le cas pour des particules quantiques.

c) Energie libre et loi des gaz parfaits

On calcule maintenant le potentiel thermodynamique pertinent, ici l'énergie libre.

$$F = -k_B T \log Z = k_B T \log N! - N k_B T \log \frac{V}{\Lambda_T^3}. \quad (222)$$

Dans la limite thermodynamique, on utilise l'approximation de Stirling :

$$F = -N k_B T \left(\log \frac{V}{N \Lambda_T^3} + 1 \right). \quad (223)$$

On peut maintenant calculer la pression :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}. \quad (224)$$

On a donc démontré la **loi des gaz parfaits** !

$$PV = N k_B T \quad (225)$$

Dans le cadre de la thermodynamique, nous ne pouvions que le postuler sur la base d'observations.

REMARQUE. On peut raisonner en quantité de matière plutôt qu'en nombre de particules. Le nombre de moles dans le système est alors $n = N/\mathcal{N}_A$, et on a par définition $k_B \mathcal{N}_A = R$, la constante des gaz parfaits. On retrouve alors la loi des gaz parfaits sous la forme $PV = nRT$, souvent utilisée en chimie.

d) Energie, capacité thermique, théorème d'équipartition

On calcule l'énergie moyenne du gaz parfait en dérivant la fonction de partition :

$$U = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}. \quad (226)$$

Or en reprenant l'expression (220), on voit que

$$\log Z = -\frac{3N}{2} \log \beta + \text{termes indépendants de } \beta. \quad (227)$$

On obtient alors

$$U = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (228)$$

Cette expression se généralise très simplement à des systèmes plus complexes que le gaz parfait – en fait, à tout système dont l'énergie microscopique est une fonction quadratique de ses degrés de liberté. Imaginons une particule ayant ℓ degrés de liberté q_1, \dots, q_ℓ , dont l'énergie s'écrit sous la forme

$$\epsilon = \sum_{i,j=1}^{\ell} q_i A_{ij} q_j = \mathbf{q}^T A \mathbf{q}. \quad (229)$$

Un gaz de N de ces particules aura une fonction de partition de la forme

$$Z \propto \left(\int d\mathbf{q} e^{-\beta \mathbf{q}^T A \mathbf{q}} \right)^N, \quad (230)$$

et donc, vue la formule de l'intégrale gaussienne,

$$\log Z = -N \frac{\ell}{2} \log \beta + \text{termes indépendants de } \beta. \quad (231)$$

On en déduit $U = N\ell k_B T/2$, et le

Théorème d'équipartition : un degré de liberté quadratique *classique* contribue $k_B T/2$ à l'énergie moyenne par particule.

REMARQUE. Nous reviendrons sur ce résultat dans le cas quantique, dont nous verrons qu'il peut ne pas être vrai à basse température.

➤ Exemple : pour une molécule monoatomique (He par exemple), on compte trois degrés de liberté de translation, et on retrouve $U/N = 3k_B T/2$. Pour une molécule diatomique (O_2 ou CO), il y a trois degrés de liberté de translation, deux degrés de liberté de rotation, plus un degré de liberté vibrationnel qui contribue deux termes quadratiques à l'énergie, comme il y a une énergie potentielle élastique associée. Au total, $U/N = 7k_B T/2$.

Le comptage des degrés de liberté sera abordé plus en détail dans le cours de spectroscopie. Le point important à retenir est que, grâce au théorème d'équipartition, on peut déterminer sans calcul l'énergie moyenne d'un système de particules sans interaction. Inversement, la capacité thermique $C_V = dU/dT$, qui est souvent mesurée expérimentalement, nous renseigne sur la structure microscopique du système étudié.

e) Distribution de Maxwell-Boltzmann sur les états à une particule

Un micro-état du gaz parfait de N particules est défini par la donnée des positions et des impulsions de chacune des particules : $\mathcal{C} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$. Les particules étant indépendantes, il est équivalent de spécifier pour chacune des N particules le micro-état $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ qu'elle occupe. On va chercher à déterminer le nombre moyen de particules dans un micro-état $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ donné. Le résultat va nous être très utile pour comprendre le comportement du gaz parfait quantique.

$$\langle n_{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1} \rangle = N \underbrace{\int \prod_{i=2}^N \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{N! h^{3(N-1)}}}_{\text{probabilité que la particule 1 soit dans } (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)} \mathbb{P}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N). \quad (232)$$

On a $N!$ au dénominateur car on doit prendre en compte le caractère indiscernable des N particules (et pas seulement $N - 1$). En utilisant l'expression de la probabilité canonique, on trouve

$$\langle n_{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1} \rangle = e^{-\beta p_1^2/2m} \frac{Z_{N-1}}{Z_N}. \quad (233)$$

Or,

$$\log(Z_{N-1}/Z_N) = \log Z_{N-1} - \log Z_N = \beta(F(N) - F(N-1)) \quad (234)$$

En faisant le développement limité qui est parfaitement justifié dans la limite thermodynamique,

$$\log(Z_{N-1}/Z_N) = \beta \left(F(N) - \left[F(N) - \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{V,T} \right] \right) = \beta \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{V,T} = \beta \mu. \quad (235)$$

En faisant apparaître le potentiel chimique, le résultat devient très compact :

$$\langle n_{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1} \rangle = e^{-\beta(p_1^2/2m - \mu)}. \quad (236)$$

Le nombre d'occupation moyen du micro-état $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ à une particule ne dépend en fait que de son énergie $p_1^2/2m \equiv \epsilon$. On retiendra donc :

Dans un gaz de particules classiques sans interaction, le nombre d'occupation moyen d'un état à une particule d'énergie ϵ à température $k_B T = 1/\beta$ et sous un potentiel chimique μ est donné par

$$\langle n_\epsilon \rangle = e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \quad (\text{distribution de Maxwell-Boltzmann}). \quad (237)$$

On peut expliciter le potentiel chimique à partir de l'expression (223) de l'énergie libre :

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{V,T} = k_B T \log \left(\frac{N \Lambda_T^3}{V} \right). \quad (238)$$

Dans le régime où la description classique est valide (densité très inférieure à $1/\Lambda_T^3$) le potentiel chimique est toujours négatif. On peut réécrire

$$\langle n_\epsilon \rangle = \frac{N \Lambda_T^3}{V} e^{-\beta \epsilon}. \quad (239)$$

On vérifie bien que le nombre de particules dans un micro-état est proportionnel au nombre de particules total.

2) Gaz parfait et statistiques quantiques

a) Micro-états à une particule

Considérons d'abord une seule particule quantique dans une boîte de volume $V = L^3$. Son hamiltonien ne contient qu'un terme d'énergie cinétique :

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}. \quad (240)$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit alors

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z). \quad (241)$$

En imposant que la fonction d'onde s'annule sur les bords de la boîte, les solutions s'écrivent

$$\Psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L} \right)^{3/2} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad \text{avec} \quad k_i = \frac{n_i \pi}{L}, n_i \in \mathbb{N}, \quad (242)$$

et les énergies correspondantes sont

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (243)$$

Ces solutions définissent les micro-états à une particule.

b) Fonction de partition à une particule

On peut calculer la fonction de partition canonique d'un "gaz parfait" contenant une seule particule quantique.

$$Z_1 = \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-n^2 \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \right] \right)^3. \quad (244)$$

Dans la limite thermodynamique $L \rightarrow \infty$, on peut assimiler la somme à une intégrale :

$$Z_1 = \left(\int_0^{\infty} dn \exp \left[-n^2 \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \right] \right)^3. \quad (245)$$

En revenant à $k = n\pi/L$, on trouve

$$Z_1 = \left(\frac{L}{\pi} \int_0^\infty dk e^{-\beta \hbar^2 k^2/2m} \right)^3 = \left(\frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty dk e^{-\beta \hbar^2 k^2/2m} \right)^3 \quad (246)$$

$$= V \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-\beta \hbar^2 k^2/2m}. \quad (247)$$

On retiendra pour la suite que, dans la limite thermodynamique, on peut remplacer $\sum_{\mathbf{k}} \mapsto V \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$. En posant maintenant $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, on trouve

$$Z_1 = V \int \frac{d\mathbf{p}}{\hbar^3} e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m}. \quad (248)$$

Cela correspond bien au résultat classique. En partant des micro-états quantiques, on a trouvé par le calcul la normalisation de l'espace des phases par la constante de Planck, que l'on avait dû admettre dans le cas classique.

c) Micro-états à N particules

L'hamiltonien de N particules dans une boîte est la somme des hamiltoniens à une particule :

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m}. \quad (249)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire à N particules, $\hat{H}_N \Psi = E\Psi$, peuvent être obtenues par combinaison linéaire de produits de solutions à une particule :

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \dots \Psi_{\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_N) \quad (250)$$

vérifie l'équation à N particules avec

$$E_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N k_i^2. \quad (251)$$

Cependant, toutes les combinaisons linéaires des $\Psi_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N}$ ne sont pas des solutions physiques de l'équation de Schrödinger. En effet, les particules étant indiscernables, leur densité de probabilité de présence doit rester invariante par échange de deux particules :

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (252)$$

Les fonctions d'onde physiques sont donc soit symétriques,

$$\Psi^+(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi^+(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (253)$$

soit antisymétriques,

$$\Psi^-(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi^-(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (254)$$

par échange de deux particules. Vous avez vu que les fonctions d'onde symétriques décrivent des **bosons**, particules de spin entier, alors que les fonctions d'onde antisymétriques décrivent des **fermions**, particules de spin demi-entier. En pratique, on construit les fonctions d'onde symétriques ou antisymétriques pour un choix donné de $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$ en sommant sur toutes les permutations \mathcal{P} possibles des N indices. La fonction antisymétriques est donnée par

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N}^- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P}[\Psi_{\mathbf{k}_1} \dots \Psi_{\mathbf{k}_N}]. \quad (255)$$

Ici $(-1)^{\mathcal{P}}$ désigne le signe de la permutation \mathcal{P} (1 si le nombre de transpositions effectué par \mathcal{P} est pair, -1 sinon). La fonction symétrique s'obtient selon

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N}^+ = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}!}} \sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}[\Psi_{\mathbf{k}_1} \dots \Psi_{\mathbf{k}_N}], \quad (256)$$

où $n_{\mathbf{k}}$ désigne le nombre de fois où \mathbf{k} apparaît dans la séquence $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$. Le détail de ces expressions n'est pas essentiel pour la suite du cours. Le point important à retenir est que cette nécessité de symétriser les fonctions d'onde rend difficile le calcul de la fonction de partition à N particules dans le cas quantique, vu que l'on ne peut plus la décomposer en un produit de fonctions de partition à une particule :

$$Z_N = \sum_{\Psi_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N}^{\pm}} e^{-\beta E_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N}} \neq \frac{1}{N!} \left(\sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \right)^N. \quad (257)$$

Par exemple, dans le cas fermionique, il est clair que l'on ne peut pas faire la somme sur les \mathbf{k} de façon indépendante, car les états ayant deux fois le même \mathbf{k} sont interdits par le principe d'exclusion de Pauli. Il doit exister des conditions dans lesquelles le système quantique se comporte de façon classique, et les deux expressions ci-dessus sont égales. Il faut en fait que la température soit suffisamment élevée, de façon à ce que la distance moyenne inter-particule soit plus grande que la longueur d'onde de de Broglie thermique : $(V/N)^{1/3} \gg \Lambda_T$. Mais ce n'est pas évident à ce stade.

d) Grande fonction de partition

Deux allons tout de même pouvoir déterminer les propriétés du gaz parfait quantique grâce à deux astuces stratégiques.

1. *Un bon choix de nombres quantiques.* Nous allons passer en représentation par nombre d'occupation. Au lieu de spécifier le \mathbf{k}_i correspondant à chacune des particules dans un micro-état, nous allons spécifier, pour chacun des \mathbf{k} possibles, le nombre de particules pour lesquelles $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}$. Nous pouvons le faire car, avec la symétrisation, l'ordre des \mathbf{k}_i n'est pas important. Nous allons aussi prendre explicitement en compte que pour un même \mathbf{k} , une particule peut avoir différentes valeurs du spin $\sigma = -S, -S+1, \dots, S$. Un micro-état est alors désigné par $\{n_{\mathbf{k}, \sigma}\}$, et on notera $g = 2S+1$ la multiplicité de spin.
2. *L'utilisation de l'ensemble grand-canonical.* Cela va nous permettre de sommer sur les $n_{\mathbf{k}, \sigma}$ de façon indépendante. Grâce à l'équivalence des ensembles dans la limite thermodynamique on retrouvera les mêmes propriétés que si l'on était parti de l'ensemble canonique.

En effet, la grande fonction de partition s'écrit

$$\Xi = \sum_{\{n_{\mathbf{k}, \sigma}\}} e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (n_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}} - \mu n_{\mathbf{k}, \sigma})} = \prod_{\mathbf{k}} \left(\sum_n \left[e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} \right]^n \right)^g \quad (258)$$

On peut tout de suite prendre le logarithme pour transformer le produit en somme :

$$\log \Xi = g \sum_{\mathbf{k}} \log \left(\sum_n \left[e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} \right]^n \right). \quad (259)$$

Il faut maintenant distinguer les cas selon si l'on a affaire à des bosons ou à des fermions. Pour des fermions, $n = 0$ ou 1 , et donc

$$\log \Xi_- = g \sum_{\mathbf{k}} \log \left(1 + e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} \right). \quad (260)$$

Pour des bosons, n varie entre 0 et $+\infty$. On constate que la somme diverge si $\mu > 0$: on verra dans la suite pourquoi c'est le cas. Pour l'instant, on suppose que $\mu < 0$, et on somme la série géométrique :

$$\log \Xi_+ = g \sum_{\mathbf{k}} \log \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)}} \right). \quad (261)$$

On peut condenser les deux expressions en une si l'on introduit le paramètre η qui vaut 1 pour les bosons et -1 pour les fermions :

$$\log \Xi_{\eta} = -\eta g \sum_{\mathbf{k}} \log \left(1 - \eta e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} \right). \quad (262)$$

On peut maintenant exprimer les coordonnées thermodynamiques. Grâce à la relation de Gibbs-Duhem, on sait que $Y = -k_B T \log \Xi = -PV$, et donc

$$\beta P = -\frac{\eta g}{V} \sum_{\mathbf{k}} \log \left(1 - \eta e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} \right). \quad (263)$$

Par ailleurs,

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} = g \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} - \eta}. \quad (264)$$

Dans la limite thermodynamique, on peut remplacer les sommes par des intégrales ($\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow V \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$), et on introduit également le paramètre $z \equiv e^{\beta\mu}$) :

$$\beta P = -\eta g \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \log (1 - \eta z e^{-\beta E_{\mathbf{k}}}) \quad (265)$$

$$\frac{N}{V} = g \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_{\mathbf{k}}} - \eta}. \quad (266)$$

Ces équations contiennent toute la thermodynamique du gaz parfait quantique. Elle contiennent notamment de façon implicite l'équation d'état $P = f(T, V, N)$.

e) Statistiques quantiques

Une bonne façon de comprendre qualitativement le comportement de ces gaz quantiques est de s'intéresser au nombre d'occupation moyen d'un état \mathbf{k}, σ . En observant l'expression (258) de la fonction de partition, on voit que

$$\langle n_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle = -\frac{1}{g} \frac{\partial \log \Xi_{\eta}}{\partial (\beta E_{\mathbf{k}})} = \frac{e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)}}{1 - \eta e^{-\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} - \eta}. \quad (267)$$

Ce résultat est assez important pour être rendu plus explicite.

Dans un gaz de particules sans interaction, le nombre d'occupation moyen d'un état à une particule d'énergie ϵ à température $k_B T = 1/\beta$ et sous un potentiel chimique μ est donné par les formules suivantes.

- Pour des bosons :

$$\langle n_{\epsilon} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad (\text{distribution de Bose-Einstein}) \quad (268)$$

- Pour des fermions :

$$\langle n_{\epsilon} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (\text{distribution de Fermi-Dirac}) \quad (269)$$

A température suffisamment élevée, le potentiel chimique doit se réduire à son expression classique $\mu = k_B T \log(n\Lambda_T^3)$, donc $\beta\mu$ est grand et négatif quand T est grand (ce qui correspond à $z = e^{\beta\mu} \ll 1$). On retrouve alors le résultat classique de Maxwell-Boltzmann ($\langle n_{\epsilon} \rangle = e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$) que ce soit pour des bosons ou pour des fermions.

f) Gaz quantique à haute température : interaction effective

En quoi est-ce que le gaz quantique diffère du gaz classique ? A haute température, on doit retrouver le comportement du gaz classique. Comme on vient de voir, la limite haute température correspond en fait à $z = e^{\beta\mu} \ll 1$. On peut déterminer les corrections à la loi des gaz parfaits que l'on obtient en s'écartant de cette limite. Pour cela, on fait un développement limité en z des deux équations (265) et (266), puis on élimine z entre les deux développements pour trouver P en fonction de N . Le calcul est détaillé dans le KARDAR par exemple. On trouve :

$$PV = Nk_B T \left[1 - \frac{\eta}{2^{5/2}} \left(\frac{n\Lambda_T^3}{g} \right) + O \left(\frac{n\Lambda_T^3}{g} \right)^2 \right], \quad (270)$$

avec $n = N/V$. Ce résultat nous dit que :

- Les effets quantiques apparaissent lorsque $n\Lambda_T^3/g \gtrsim 1$. Pour une densité donnée du gaz, cela correspond à une température suffisamment basse.

- Le signe de la correction à la pression du gaz parfait dépend de la nature bosonique ou fermionique des particules. Pour un gaz de fermions, la pression est plus élevée que pour un gaz parfait classique. Cela rend compte d'une répulsion effective entre les fermions, conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Pour un gaz de bosons, la pression est plus faible que pour un gaz parfait classique. Cela rend compte d'une attraction effective entre les bosons, qui traduit leur tendance à la condensation de Bose.

Ces corrections quantiques rentrent-elles vraiment en jeu dans des systèmes chimiques ? Peut-on rencontrer des systèmes "très quantiques", pour lesquels $n\Lambda_T^3 \gg 1$? Pour un gaz moléculaire comme l'hélium, nous avons estimé $\Lambda_T = 51$ pm à température ambiante : pour une densité raisonnable, les corrections quantiques sont négligeables. Il faut aller à très basse température pour voir des effets quantiques apparaître. Par exemple, à $T = 4$ K, $\Lambda_T = 440$ pm. Or l'hélium est liquide à cette température : la distance moyenne inter-particule est donc de l'ordre de la taille atomique (70 pm) et les effets quantiques sont donc importants.

Pour des gaz moléculaires, les effets quantiques n'apparaissent donc que pour des températures cryogéniques. En revanche, un gaz d'électrons se comporte de façon fortement quantique même à température ambiante, car un électron est beaucoup plus léger qu'un atome. Les gaz d'électrons se trouvent dans les métaux. Le cuivre métallique, par exemple, est formé par un réseau d'ions Cu^{2+} qui baignent dans un gaz d'électrons : chacun des atomes de cuivre y a contribué deux électrons. La distance moyenne entre deux électrons est de l'ordre de la constante de réseau du cuivre, soit environ 0.4 nm. Or, à $T = 300$ K la longueur d'onde de de Broglie associée à un électron est $\Lambda_T = 4.4$ nm. Le gaz d'électrons se trouve donc dans un régime fortement quantique : on parle de *gaz de Fermi dégénéré*.

Les gaz de bosons dans un régime fortement quantique se rencontrent en fait aussi le plus souvent dans des systèmes électroniques. A température suffisamment basse, les électrons dans un métal peuvent acquérir des interactions attractives : ils vont alors s'apparier pour former des *paires de Cooper*. Les paires de Cooper sont des bosons, et ce sont les aspects quantiques du comportement collectif de ces paires de Cooper qui donnent lieu à la supraconductivité – phénomène de grande importance technologique, qui permet le fonctionnement des aimants de RMN/IRM, par exemple.

g) Gaz de Fermi dégénéré

On peut comprendre le comportement du gaz de fermions à basse température en étudiant graphiquement le comportement des équations (265) et (266). L'équation (266) nous donne le nombre de particules en fonction du potentiel chimique à une température donnée. Pour chaque température, on peut trouver numériquement trouver le potentiel chimique correspondant à un nombre de particules fixé pour obtenir le potentiel chimique en fonction de la température. On voit que le potentiel chimique devient positif lorsque la température décroît. A très basse température ($\beta \rightarrow \infty$),

$$e^{\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} \begin{cases} \rightarrow 0 & \text{si } E_{\mathbf{k}} < \mu \\ \rightarrow +\infty & \text{si } E_{\mathbf{k}} > \mu \end{cases} . \quad (271)$$

Le potentiel chimique d'un gaz d'électrons est souvent appelé énergie de Fermi. On définit le vecteur d'onde de Fermi k_F selon $E_{\mathbf{k}_F} = \mu$. Alors, quand $\beta \rightarrow \infty$,

$$\frac{N}{V} = g \int_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \frac{g}{6\pi^2} k_F^3. \quad (272)$$

Donc

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2}{g} \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (273)$$

L'énergie de Fermi à température nulle est alors

$$E_F = \mu(\beta \rightarrow \infty) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (274)$$

On peut maintenant observer le comportement du nombre d'occupation moyen $\langle n_{\epsilon} \rangle$ en fonction de la température. Lorsqu'on baisse la température, les particules essayent d'occuper des états d'énergie de plus en plus basse. Mais elles ne peuvent pas toutes se mettre dans l'état fondamental à cause du principe d'exclusion de Pauli. La distribution de Fermi acquiert alors une forme de marche : à basse température, ce sont tous les états à une particule d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi qui sont occupés. Le gaz de

Fermi a donc une énergie moyenne et une pression non nulles à température nulle, ce qui est radicalement différent du gaz classique.

Avec cette image, on peut comprendre le changement de signe du potentiel chimique. On a $\mu = \partial F / \partial N$, avec $F = U - TS$. Dans le gaz parfait classique, l'incrément d'énergie interne dû à l'ajout d'une particule ($3k_B T/2$), est plus que compensé par l'incrément d'entropie associé (un plus grand nombre de particules a plus de configurations), donc F diminue et le potentiel chimique est négatif. Dans un gaz de Fermi dégénéré, la particule ajoutée doit occuper un niveau d'énergie situé au-dessus du niveau de Fermi. Au bout d'un certain nombre de particules, le coût énergétique associé excède le gain d'entropie, et le potentiel chimique est alors positif.

Pour les électrons du cuivre l'énergie de Fermi vaut environ $7 \text{ eV} \approx 28k_B T$ à température ambiante. Donc même à $T = 300 \text{ K}$, les électrons du cuivre sont bien décrits comme un gaz de Fermi à température nulle.

h) Condensation de Bose-Einstein

Pour un gaz de bosons, on observe que le potentiel chimique augmente et tend vers 0 quand la température tend vers 0 comme $k_B T \log(n\Lambda_T^3/g)$. Cela implique une divergence du nombre d'occupation de l'état fondamental à une particule :

$$\langle n_{\epsilon=0} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \xrightarrow{\mu \rightarrow 0} \infty \quad (275)$$

En fait, le nombre d'occupation du fondamental devient macroscopique (d'ordre N) en-dessous d'une température critique T_B . C'est ce que l'on appelle la condensation de Bose-Einstein. Pour le voir, il faut repartir de l'expression du nombre de particules avant le passage à la limite thermodynamique qui transforme la somme en intégrale :

$$N = g \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)} - 1}. \quad (276)$$

Si le terme $\mathbf{k} = 0$ est beaucoup plus grand que tous les autres, on n'a pas le droit de transformer la somme en intégrale vu que la fonction à intégrer possède une singularité en 0. On peut cependant isoler le terme $\mathbf{k} = 0$ (qui donne le nombre N_0 de particules dans l'état fondamental), et transformer le reste de la somme en intégrale :

$$N = N_0 + gV \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta E_{\mathbf{k}}} - 1}. \quad (277)$$

En faisant le changement de variable $x = \beta \hbar^2 k^2 / (2m)$ dans l'intégrale, on peut réécrire

$$N = N_0 + \frac{gV}{\Lambda_T^3} f(z), \quad \text{avec } f(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{dx x^{1/2}}{z^{-1} e^x - 1}. \quad (278)$$

$z = e^{\beta\mu}$ peut varier entre 0 et 1. Sur cet intervalle, f est bornée par sa valeur en $z = 1$: $f(z) \leq f(1) = \zeta_{3/2} \approx 2.612$. Donc si la température est suffisamment basse pour que $g\zeta_{3/2}/\Lambda_T^3 < N/V$, il n'existe pas de z qui permette de vérifier l'équation ci-dessus avec $N_0 = 0$, en ce que $N_0 \neq 0$. La température de Bose est donnée par la condition $g\zeta_{3/2}/\Lambda_{T_B}^3 = N/V$, soit

$$T_B = \frac{\hbar^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{n}{g\zeta_{3/2}} \right)^{2/3}. \quad (279)$$

Pour $T < T_B$, on trouve

$$N_0 = N \left[1 - (T/T_B)^{3/2} \right]. \quad (280)$$

Le nombre d'occupation moyen $\langle n_{\epsilon} \rangle$ devient singulier en $\epsilon = 0$ pour $T < T_B$. Thermodynamiquement, la pression et l'énergie moyenne du gaz de bosons tendent vers 0 à température nulle, mais selon des lois particulières et différentes du cas classique. Par exemple, la pression se comporte selon $P \propto T^{5/2}$, avec un préfacteur indépendant de la densité. La condensation de Bose-Einstein est une des manifestations les plus spectaculaires de la mécanique quantique, et un phénomène d'importance technologique majeure. En particulier, la supraconductivité résulte d'une condensation de Bose-Einstein de paires d'électrons (paires de Cooper).

3) Solution diluée comme un gaz parfait : osmose

La gaz parfait est un modèle très utile en chimie, car il décrit bien les molécules en solution diluée. En effet, dans une solution suffisamment diluée, les solutés ne se rencontrent que très rarement : c'est donc une bonne approximation de considérer qu'ils n'interagissent pas entre eux. Les solutés subissent des collisions très fréquentes avec les molécules de solvant. Cependant, la distribution de vitesses qui en résulte est identiques à celle que l'on aurait dans un gaz parfait à la même température. Plus précisément, la dynamique de la vitesse des solutés est différente (elle change beaucoup plus souvent de direction que dans un gaz), mais la distribution statistique reste la même. Une conséquence importante du comportement "gaz parfait" des solutions est le phénomène d'osmose, que nous allons discuter dans ce paragraphe.

a) Mise en évidence expérimentale

L'expérience canonique mettant en évidence le phénomène d'osmose est celle du tube en U. Le tube est séparé en deux compartiments par une paroi. A gauche, on place un volume V de solvant pur. A droite, on place le même volume de solvant, dans lequel on a dissous un soluté S à une concentration c_s . On choisit le matériau de la paroi pour que celle-ci se comporte de façon *semi-perméable* : elle laisse passer le solvant, mais pas le soluté. Alors, on observe un écoulement de solvant du compartiment de gauche vers le compartiment de droite : le système tente d'égaliser les concentrations des deux côtés de la paroi. C'est ce que l'on appelle l'osmose. Si l'on veut stopper l'écoulement, il faut appliquer sur le compartiment de droite une certaine pression, que l'on appelle pression osmotique, souvent notée Π . Pour des concentrations c_s suffisamment faibles, elle s'exprime selon la

Loi de Van't Hoff :

$$\Pi = k_B T c_s. \quad (281)$$

Nous allons établir la loi de van't Hoff à partir de la mécanique statistique. Il s'agit en fait de l'analogue de la loi des gaz parfaits pour la solution diluée.

b) Importance des effets osmotiques

L'osmose est un phénomène très important pour les systèmes biologiques. En effet, les membranes de cellules se comportent comme des parois semi-perméables : elles laissent passer l'eau (et quelques ions) mais pas les macromolécules (ADN, protéines). Il est donc crucial pour la stabilité d'une cellule que le milieu extérieur contienne des solutés à une concentration similaire à celle à l'intérieur (milieu isotonique). Si l'extérieur est plus concentré que l'intérieur (milieu hypertonique) l'osmose va vider les cellules de leur eau : c'est pour cela que le sel conserve les aliments. Si l'extérieur est moins concentré que l'intérieur (milieu hypotonique) l'osmose va remplir les cellules d'eau et les faire exploser.

La pression osmotique détermine le coût en énergie des processus de filtration. La filtration consiste typiquement à pousser une solution à travers une membrane qui est perméable au solvant et pas au soluté : on parle aussi d'osmose inverse. En effet, on cherche à induire un écoulement dans le sens inverse de l'osmose : du plus concentré vers le moins concentré. Pour contrer le flux osmotique spontané et obtenir l'osmose inverse, il faut appliquer au minimum une pression égale à la pression osmotique. Ces pressions peuvent être considérables : par exemple, pour dessaler l'eau de mer (concentration en sel $\sim 0.6 \text{ mol/L}$), la pression minimale à appliquer est de l'ordre de $\Delta\Pi = 30 \text{ bar}$.

Historiquement, l'osmose a été découverte en 1748 par l'abbé Nollet, qui avait placé dans une bassine d'eau une fiole d'éthanol fermée par une vessie de porc. Il se trouve que la vessie de porc est légèrement perméable à l'eau, mais pas à l'éthanol !

c) Loi de van't Hoff : démonstration microscopique

On revient à la situation du tube en U. On note N_s le nombre de molécules de soluté, confinées au compartiment de droite, et N le nombre total de molécules de solvant, libres de se répartir entre les deux compartiments. On notera N' le nombre de molécules de solvant dans le compartiment de droite (et $N - N'$ dans le compartiment de gauche). On applique sur le compartiment de droite une surpression Π par rapport à la pression atmosphérique P_0 , et on cherche à déterminer la concentration en soluté c_s dans le compartiment de droite à l'équilibre thermodynamique. Il sera alors la pression osmotique correspondant à c_s .

Condition d'équilibre. Dans une situation de pression imposée et température imposée, c'est l'enthalpie libre G qui est minimisée dans l'état d'équilibre. L'enthalpie libre totale du système se somme entre les deux compartiments

$$G_{\text{tot}} = G(N_w = N - N', N_s = 0, P_0, T) + G(N_w = N', N_s, P_0 + \Pi, T). \quad (282)$$

Physiquement, le système va ajuster la variable interne N' (le solvant va s'écouler à travers la membrane semi-perméable) jusqu'à ce que G_{tot} soit minimale :

$$\frac{\partial G_{\text{tot}}}{\partial N'} = 0 \Rightarrow -\frac{\partial}{\partial N_w} G(N_w = N - N', N_s = 0, P_0, T) + \frac{\partial}{\partial N_w} G(N_w = N', N_s, P_0 + \Pi, T). \quad (283)$$

On identifie le potentiel chimique du solvant $\mu_w = \partial G / \partial N_w$, et la condition d'équilibre s'écrit donc

$$\mu_w(T, P_0, c_s = 0) = \mu_w(T, P_0 + \Pi, c_s). \quad (284)$$

Le potentiel chimique du solvant doit s'égaliser entre les deux compartiments à l'équilibre. On va donc s'attacher à calculer ce potentiel chimique.

Fonction de partition. Il sera plus aisés de partir d'un système en situation canonique : N_s molécules de soluté mélangées à N_w molécules de solvant à volume fixé V et température T . On considère des molécules sans degrés de liberté internes, mais le raisonnement serait le même en présence de tels degrés de liberté. Un micro-état est alors défini par les positions et les impulsions de chacune des particules, et son énergie s'écrit de façon générale

$$E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^{N_w} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_w} + \sum_{i=1}^{N_s} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_s} + U_w(\mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w) + U_s(\mathbf{r}_1^s, \dots, \mathbf{r}_{N_s}^s) + U_{sw}(\mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w, \mathbf{r}_1^s, \dots, \mathbf{r}_{N_s}^s). \quad (285)$$

Nous ne considérons a priori pas un gaz parfait, mais une solution où les molécules interagissent entre elles : il y a donc une énergie potentielle associée. Il y a une énergie d'interaction entre molécules de solvant U_w , une énergie d'interaction entre molécules de soluté U_s et une énergie d'interaction solvant-soluté U_{sw} . Nous allons maintenant utiliser l'hypothèse de solution diluée pour faire deux approximations :

- On néglige l'énergie d'interaction entre molécules de soluté, qui sont en moyenne toujours assez éloignées pour que cette énergie soit faible.
- De la même façon, l'énergie d'interaction entre une molécule de soluté et le solvant ne dépend pas des positions des autres molécules de soluté, ces interactions étant de portée beaucoup plus courte que la distance moyenne entre solutés. On peut alors écrire :

$$U_{sw}(\mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w, \mathbf{r}_1^s, \dots, \mathbf{r}_{N_s}^s) = \sum_{i=1}^{N_s} u_{sw}(\mathbf{r}_i^s, \mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w). \quad (286)$$

Les détails du calcul ne sont pas exigibles, mais il faut savoir en donner les étapes principales. La fonction de partition s'exprime alors comme

$$Z = \frac{1}{N_w!(\Lambda_T^w)^{3N_w}} \frac{1}{N_s!(\Lambda_T^s)^{3N_s}} \int [d\mathbf{r}_w][d\mathbf{r}_s] e^{-\beta [U_w(\mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w) + \sum_{i=1}^{N_s} u_{sw}(\mathbf{r}_i^s, \mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w)]}, \quad (287)$$

où l'on a noté $[d\mathbf{r}] = \prod_i d\mathbf{r}_i$. On cherche maintenant à séparer les contributions du solvant et du soluté :

$$Z = \frac{1}{N_w!(\Lambda_T^w)^{3N_w}} \int [d\mathbf{r}_w] e^{-\beta U_w(\mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w)} \frac{1}{N_s!(\Lambda_T^s)^{3N_s}} \frac{\int [d\mathbf{r}_w][d\mathbf{r}_s] e^{-\beta [U_w(\mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w) + \sum_{i=1}^{N_s} u_{sw}(\mathbf{r}_i^s, \mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w)]}}{\int [d\mathbf{r}_w] e^{-\beta U_w(\mathbf{r}_1^w, \dots, \mathbf{r}_{N_w}^w)}} \quad (288)$$

On voit apparaître la fonction de partition du solvant pur Z_w , ainsi qu'une moyenne sur les configurations du solvant :

$$Z = Z_w \cdot \frac{1}{N_s!(\Lambda_T^s)^{3N_s}} \int [d\mathbf{r}_s] \left\langle e^{-\beta u_{sw}(\mathbf{r}_1^s)} \dots e^{-\beta u_{sw}(\mathbf{r}_{N_s}^s)} \right\rangle_w. \quad (289)$$

Mais comme les particules de soluté sont considérées indépendantes,

$$\left\langle e^{-\beta u_{sw}(\mathbf{r}_1^s)} \dots e^{-\beta u_{sw}(\mathbf{r}_{N_s}^s)} \right\rangle_w = \left\langle e^{-\beta u_{sw}(\mathbf{r}_1^s)} \right\rangle_w \dots \left\langle e^{-\beta u_{sw}(\mathbf{r}_{N_s}^s)} \right\rangle_w. \quad (290)$$

Par ailleurs, dans un système homogène, les quantités moyennées sont indépendantes des \mathbf{r}_i^s . On peut alors écrire

$$\left\langle e^{-\beta u_{sw}(\mathbf{r}^s)} \right\rangle_w = e^{-\beta \phi(N_w, V, T)}. \quad (291)$$

est une fonction qui ne dépend que du solvant, et donc de ses coordonnées thermodynamiques N_w, V, T . Elle représente l'énergie libre d'interaction d'une particule de soluté avec le solvant. Comme les interactions solvant-soluté sont de portée très courte devant la taille du système, ϕ doit être une quantité intensive, ne dépendant que de la densité du solvant. La dépendance en température de ϕ n'a pas d'importance pour la suite, et on écrira pour simplifier $\phi(N_w, V, T) = \phi(N_w/V)$. On trouve finalement

$$Z = Z_w \cdot Z_s^0 e^{-\beta N_s \phi(N_w/V)}, \quad (292)$$

où Z_s^0 est la fonction de partition de N_s particules de gaz parfait.

Potentiel chimique. L'énergie libre s'écrit

$$F(N_w, N_s, V, T) = \underbrace{F_w(N_w, V, T)}_{\text{solvant pur}} + \underbrace{F_0(N_s, V, T)}_{\text{gaz parfait}} + \underbrace{N_s \phi(N_w/V)}_{\text{mélange}}. \quad (293)$$

ϕ représente en fait l'énergie libre de solvatation d'un soluté. On peut maintenant calculer les potentiels chimiques du solvant et du soluté :

$$\mu_w(N_w, N_s, V, T) = \frac{\partial F}{\partial N_w} \Big|_V = \mu_w(V, T) + \frac{N_s}{V} \phi'(N_w/V) \quad (294)$$

$$\mu_s(N_s, N_w, V, T) = \frac{\partial F}{\partial N_s} \Big|_V = k_B T \log c_s \Lambda_T^3 + \phi(N_w/V). \quad (295)$$

On a noté $\mu_w(V, T)$ le potentiel chimique du solvant pur.

Introduction de la pression. On voit que le soluté se comporte comme un gaz parfait, placé dans un potentiel constant déterminé par le solvant. Pour le solvant, l'interprétation est moins claire. Par ailleurs, on voudrait en fin de compte exprimer le potentiel chimique en fonction de la pression. Pour cela, il faudrait exprimer le volume en fonction de la pression, mais ce n'est pas facile. L'astuce consiste à calculer l'enthalpie libre $G = F + PV$, puis calculer le potentiel chimique du solvant comme $\mu_w = \partial G / \partial N_w|_P$. On commence par exprimer la pression en fonction du volume :

$$P(N_s, N_w, V, T) = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_w(V, T) + \frac{N_s k_B T}{V} + \frac{N_s N_w}{V^2} \phi'(N_w/V). \quad (296)$$

Ici $P_w(V, T)$ est la pression du solvant pur. On trouve alors pour l'enthalpie :

$$G = \underbrace{G_w(N_w, V, T)}_{\text{solvant pur}} + \underbrace{G_0(N_s, V, T)}_{\text{gaz parfait}} + N_s \underbrace{\left[\phi(N_w/V) + \frac{N_w}{V} \phi'(N_w/V) \right]}_{\psi(\rho_w = N_w/V)} \quad (297)$$

On dérive maintenant par rapport à N_w à *pression P constante*. Attention, maintenant le volume dépend de N_w :

$$\mu_w(N_w, N_s, T, P) = \frac{\partial G}{\partial N_w} \Big|_P = \mu_w(T, P) + \frac{\partial G_0}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial N_w} \Big|_P + N_s \psi'(\rho_w) \frac{\partial \rho_w}{\partial N_w} \Big|_P \quad (298)$$

Il faut se rappeler qu'on est dans la limite N_s petit. Jusqu'à maintenant, on n'a gardé que les termes d'ordre 1 en N_s , et on va faire de même dans cette expression. Tout d'abord, on explicite l'enthalpie libre du gaz parfait :

$$G_0(N_s, V, T) = N_s \mu_0(N_s, V, T) = N_s k_B T \log \frac{N_s \Lambda_T^3}{V} \Rightarrow \frac{\partial G_0}{\partial V} = -\frac{N_s k_B T}{V}. \quad (299)$$

Le volume et la densité du solvant dépendent a priori de N_s . Mais ils interviennent déjà avec un facteur N_s , donc on va pouvoir les approcher par leurs valeurs à $N_s = 0$. On considère $V = V_w(P)$, le volume du solvant pur à la pression P , et $\rho_w = N_w/V_w(P)$. Alors, on a simplement $\partial V / \partial N_w|_P = V/N_w$, et $\partial \rho_w / \partial N_w|_P = 0$: à une pression donnée, la densité d'un liquide ne dépend pas de la quantité qu'on en a dans le récipient. On obtient alors

$$\mu_w(N_w, N_s, T, P) = \mu_w(T, P) - k_B T \frac{N_s}{N_w} = \mu_w(T, P) - k_B T x_s. \quad (300)$$

On note $x_s = N_s/N_w$ la fraction moléculaire de soluté. Il est frappant que cette expression ne dépend plus de la nature des interactions entre solvant et soluté, mais seulement de la quantité de soluté. C'est le signe d'un effet entropique. Le potentiel chimique du solvant représente la variation d'enthalpie libre de la solution lorsqu'on y ajoute une molécule de solvant (à pression constante). Le terme $-k_B T x_s$ correspond à l'augmentation d'entropie du soluté qui a un plus grand volume accessible quand on ajoute du solvant.

Loi de van't Hoff. On peut maintenant enfin établir la loi de van't Hoff! On avait dans l'état d'équilibre du tube en U

$$\mu_w(T, P_0, c_s = 0) = \mu_w(T, P_0 + \Pi, c_s) \Rightarrow \mu_w(T, P_0) = \mu_w(T, P_0 + \Pi) - k_B T x_s. \quad (301)$$

On peut écrire

$$\mu_w(T, P_0 + \Pi) = \mu_w(T, P_0) + \int_{P_0}^{P_0 + \Pi} dP \left. \frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P} \right|_T \quad (302)$$

On se souvient maintenant de la relation de Gibbs-Duhem. En prenant sa forme différentielle, on a

$$-SdT - VdP + Nd\mu = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = \frac{V}{N}. \quad (303)$$

Donc

$$\mu_w(T, P_0 + \Pi) = \mu_w(T, P_0) + \int_{P_0}^{P_0 + \Pi} dP \frac{V(P)}{N_w} \quad (304)$$

En supposant que la densité du solvant ne dépend pas de la pression dans le domaine de pression considéré,

$$\mu_w(T, P_0 + \Pi) = \mu_w(T, P_0) + \frac{\Pi V}{N_w}. \quad (305)$$

Finalement, la condition d'équilibre s'écrit

$$\mu_w(T, P_0) = \mu_w(T, P_0) + \frac{\Pi V}{N_w} - k_B T x_s, \quad (306)$$

soit

$$\Pi = k_B T \frac{N_s}{V} = k_B T c_s. \quad (307)$$

VI. Mécanique statistique des réactions chimiques

Nous avons vu que les systèmes chimiques en phase gazeuse ou en solution diluée peuvent être bien décrits comme des mélanges de gaz parfaits. Dans ce chapitre, nous allons étendre les résultats du chapitre précédent pour prédire un état d'équilibre chimique à partir de la structure microscopique des molécules en réaction.

1) Gaz parfait et degrés de liberté internes

Nous avons étudié jusqu'à maintenant des gaz parfaits de particules ponctuelles, qui ont pour seuls degrés de liberté leur position et leur vitesse. Mais tous les résultats précédents se généralisent à des entités plus complexes que des particules ponctuelles (typiquement, des molécules), qui, en plus des degrés de liberté de translation, possèdent des degrés de liberté internes. On adoptera souvent une description classique pour les premiers et une description quantique pour les seconds. Le micro-état d'une molécule dans l'ensemble canonique est alors spécifié par la position \mathbf{r} et l'impulsion \mathbf{p} de son centre de masse et par un ensemble de nombres quantiques associés aux degrés de liberté internes, que l'on peut "emballer" dans un seul nombre quantique ℓ pour ne pas perdre en généralité : $\mathcal{C}_1 = (\mathbf{r}, \mathbf{p}, \ell)$. Pour spécifier le micro-état d'un système de N molécules, il faut donner le micro-état de chacune d'entre-elles : $\mathcal{C}_N = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \ell_1, \dots, \ell_N)$.

Le modèle du gaz parfait suppose l'absence d'interaction entre particules. Cela équivaut à dire que l'énergie totale peut s'écrire comme une somme des énergies des particules individuelles :

$$E(\mathcal{C}_N) = \sum_{i=1}^N E(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \ell_i) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + E(\ell_i) \right]. \quad (308)$$

Alors, la fonction de partition canonique du système à N particules peut s'écrire comme le produit de fonctions de partition à une particule :

$$Z_N = \sum_{\mathcal{C}_N} e^{-\beta E(\mathcal{C}_N)} = \frac{1}{N!} \left(\sum_{\mathcal{C}_1} e^{-\beta E(\mathcal{C}_1)} \right)^N = \frac{Z_1^N}{N!} \equiv \frac{z^N}{N!}. \quad (309)$$

Le facteur $1/N!$ vient de l'indiscernabilité des N particules. L'énergie libre s'écrit alors

$$F = -k_B T \log Z_N \quad (310)$$

$$= -Nk_B T \log z + k_B T(N \log N - N) \quad (311)$$

$$= Nk_B T(\log(N/z) - 1), \quad (312)$$

où l'on a utilisé la formule de Stirling à la deuxième ligne. On en déduit le potentiel chimique (quantité cruciale pour la suite) :

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Big|_{V,T} = k_B T \log \frac{N}{z}. \quad (313)$$

On peut maintenant détailler l'expression de z pour séparer la contribution des degrés de liberté de translation (que l'on connaît déjà) et celle des degrés de liberté internes :

$$z = \int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} \sum_{\ell} e^{-\beta(\mathbf{p}^2/(2m) + E(\ell))} \quad (314)$$

$$= \underbrace{\left[\int \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} e^{-\beta(\mathbf{p}^2/(2m))} \right]}_{V/\Lambda_T^3} \underbrace{\sum_{\ell} e^{-\beta E(\ell)}}_{z_{\text{int}}}. \quad (315)$$

La fonction de partition à une particule se factorise donc en une contribution translationnelle pure ($z_{\text{trans}} = V/\Lambda_T^3$, calculée au chapitre précédent) et une contribution des degrés de liberté internes que l'on note z_{int} . Dans le cas d'une solution diluée, z_{int} contient également une contribution due aux interactions avec le solvant (voir calcul de la pression osmotique). On peut alors écrire le potentiel chimique en fonction de la concentration $c = N/V$:

$$\mu = k_B T \log \left(\frac{c}{c^\circ} \right) \quad \text{avec} \quad c^\circ = \frac{z_{\text{int}}}{\Lambda_T^3}. \quad (316)$$

2) Constante d'équilibre chimique

Considérons un mélange de n espèces chimiques A_i , en équilibre par rapport à la réaction

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0, \quad (317)$$

où les coefficients stoechiométriques ν_i sont négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits. Dans le cadre de la mécanique statistique, nous étudions ce système dans l'ensemble de Gibbs, où la température, la pression et les nombres de particules N_i sont fixés. Lorsqu'on met les réactifs en contact, on relâche un contrainte sur les N_i : ils peuvent varier selon $N_i = N_i^0 + \nu_i \xi$, où ξ est l'avancement de la réaction et les N_i^0 sont les nombres de particules initiaux. On cherche à déterminer ξ (et donc les N_i) dans le nouvel état d'équilibre. A T et P constantes, on obtient l'état d'équilibre en minimisant l'enthalpie libre :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = 0. \quad (318)$$

REMARQUE. En réalité, les N_i ne sont pas fixés dans l'état d'équilibre chimique : ils peuvent fluctuer autour de leur valeur moyenne. On choisit cependant de faire les calculs dans l'ensemble de Gibbs où les N_i sont fixés. On obtiendra à la fin une relation entre coordonnées thermodynamiques qui est toujours vraie en vertu de l'équivalence des ensembles.

En partant de la définition thermodynamique $G = U + PV - TS$, on trouve

$$dG = -SdT - VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = -SdT - VdP + \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i d\xi. \quad (319)$$

Donc

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0 \text{ à l'équilibre.} \quad (320)$$

En utilisant l'expression (316) pour le potentiel chimique d'un système de type gaz parfait,

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^n \nu_i k_B T \log \left(\frac{c_i}{c_i^\circ} \right) = 0 \quad (321)$$

$$\Leftrightarrow k_B T \log \left(\frac{\prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i}}{\prod_{i=1}^n (c_i^\circ)^{\nu_i}} \right) = 0 \quad (322)$$

$$\Leftrightarrow \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^n (c_i^\circ)^{\nu_i} \equiv K^\circ(T). \quad (323)$$

On a démontré ainsi la *loi d'action des masses*, qui stipule qu'à l'équilibre chimique $\prod_i c_i^{\nu_i}$ est égal à une constante (la *constante d'équilibre* $K^\circ(T)$) qui ne dépend que de la température. On a également obtenu une expression de la constante d'équilibre en termes des fonctions de partition à une molécule des espèces en réaction :

$$K^\circ(T) = \prod_{i=1}^n \left(\frac{z_i}{V} \right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^n \left(\frac{[z_{\text{int}}]_i}{\Lambda_i^3} \right)^{\nu_i}. \quad (324)$$

REMARQUE. La loi d'action des masses n'est valide que pour des systèmes chimiques pouvant être décrits comme un mélange de gaz parfaits. Si ce n'est pas le cas, on introduit les *activités* des espèces chimiques, qui viennent remplacer les concentrations dans l'Eq. (323).

Pour exploiter cette expression, on doit s'intéresser à la fonction de partition z_{int} associée aux degrés de liberté internes d'une molécule.

3) Fonction de partition interne

Les degrés de liberté internes des molécules sont étudiés en détail dans le cours de Spectroscopie. Ici, on se limitera à des considérations très simples sur les degrés de liberté électroniques, rotationnels et vibrationnels. On négligera les couplages entre vibration et rotation, les rotations internes, ainsi que les effets de spin nucléaire. Dans ce cas, les degrés de liberté se traitent de façon indépendante :

$$z_{\text{int}} = z_{\text{elec}} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{vib}}. \quad (325)$$

a) Cas limites en température

On a vu que, de façon générale, la fonction de partition interne s'écrit

$$z_{\text{int}} = \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}. \quad (326)$$

Ce somme pourra se simplifier dans deux cas limites :

- Si l'écart typique en énergie entre les états ℓ est très grand devant $k_B T$, la somme est dominée par l'état ℓ de plus basse énergie :

$$z_{\text{int}} \approx g_0 e^{-\beta E_0}, \quad (327)$$

où g_0 est la dégénérescence de l'état fondamental.

- Si l'écart en énergie typique entre les états ℓ est très petit devant $k_B T$, on peut approcher la somme par une intégrale :

$$z_{\text{int}} \approx \int_0^{\infty} d\epsilon \rho(\epsilon) e^{-\beta \epsilon}, \quad (328)$$

où $\rho(\epsilon)$ est la densité d'états à l'énergie ϵ .

b) Fonction de partition électronique

Les écarts entre niveaux d'énergie électroniques dans une molécule est de l'ordre de plusieurs dizaines de fois $k_B T$ à température ambiante : nous sommes donc dans le premier cas limite. Par ailleurs, l'état fondamental électronique n'est en général pas dégénéré. Alors,

$$z_{\text{elec}} = e^{-\beta E_0}. \quad (329)$$

REMARQUE. Il y aura une dégénérescence de l'état fondamental pour des molécules ayant des électrons non-appariés : NO, NO₂, O₂, etc.

c) Fonction de partition rotationnelle

On étudiera seulement le cas d'une molécule linéaire pouvant être décrite comme un rotateur rigide, dont les niveaux d'énergie sont donnés par

$$E_\ell = \ell(\ell + 1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}, \quad (330)$$

avec I le moment d'inertie de la molécule et $\ell \in \mathbb{N}$. Chacun des niveaux est $2\ell + 1$ fois dégénéré. La fonction de partition correspondante s'écrit

$$z_{\text{rot}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{-\ell(\ell+1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k_B T}}. \quad (331)$$

Pour simplifier cette expression, on définit la température rotationnelle $\Theta_{\text{rot}} = \hbar^2 / (8\pi^2 I k_B)$. Alors

$$z_{\text{rot}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{-\ell(\ell+1) \Theta_{\text{rot}} / T}. \quad (332)$$

Pour la plupart des molécules, $\Theta_{\text{rot}} \sim 0.1 - 1$ K. Même pour des molécules ayant un petit moment d'inertie, elle reste inférieure à la température ambiante (pour H₂, $\Theta_{\text{rot}} = 87.6$ K). Vu que $k_B \Theta_{\text{rot}}$ représente l'écart en énergie typique entre deux niveaux rotationnels, nous sommes dans le deuxième cas limite et la somme peut être approchée par une intégrale :

$$z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} d\ell (2\ell + 1) e^{-\ell(\ell+1) \Theta_{\text{rot}} / T} \quad (333)$$

$$= \int_0^{\infty} d\ell (2\ell + 1) e^{-(\ell^2 + \ell + 1/4 - 1/4) \Theta_{\text{rot}} / T} \quad (334)$$

$$= e^{\Theta_{\text{rot}} / (4T)} \int_0^{\infty} d\ell (2\ell + 1) e^{-(\ell + 1/2)^2 \Theta_{\text{rot}} / T} \quad (335)$$

$$= e^{\Theta_{\text{rot}} / (4T)} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \int_0^{\infty} d\ell \frac{d}{d\ell} \left[-e^{-(\ell + 1/2)^2 \Theta_{\text{rot}} / T} \right] \quad (336)$$

$$= e^{\Theta_{\text{rot}} / (4T)} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \left[e^{-(\ell + 1/2)^2 \Theta_{\text{rot}} / T} \right]_{+\infty}^0 \quad (337)$$

$$z_{\text{rot}} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}. \quad (338)$$

Pour une molécule linéaire possédant un plan de symétrie (comme H₂, CO₂, C₂H₂) cette expression doit être corrigée par un facteur de symétrie $\sigma = 2$:

$$z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}. \quad (339)$$

Ce résultat ce généralise à une molécule non-linéaire ayant trois axes principaux de rotation A, B et C. On trouve

$$z_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left[\frac{T}{\Theta_{\text{rot},A}} \cdot \frac{T}{\Theta_{\text{rot},B}} \cdot \frac{T}{\Theta_{\text{rot},C}} \right]^{1/2}, \quad (340)$$

où le facteur de symétrie σ dépend du groupe de symétrie ponctuelle de la molécule.

d) Fonction de partition vibrationnelle

Les degrés de liberté vibrationnels d'une molécule se décrivent comme M oscillateurs harmoniques indépendants, chacun ayant sa pulsation propre ω_i . Les niveaux d'énergie correspondants sont

$$E_n^i = \hbar\omega_i \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N}. \quad (341)$$

Pour une molécule constituée de N atomes, le nombre de modes vibrationnels est $M = 3N - 5$ si elle est linéaire et $M = 3N - 6$ si elle n'est pas linéaire. La fonction de partition vibrationnelle s'écrit alors

$$z_{\text{vib}} = \prod_{j=1}^M \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_j(n_j+1/2)}. \quad (342)$$

Comme pour les rotations, on définit une température caractéristique pour chaque mode j : $\Theta_{j,\text{vib}} = \hbar\omega_j/k_B$. Ces températures vibrationnelles peuvent être de l'ordre de la température ambiante, donc on est dans aucun des cas limites. Cependant, les sommes peuvent se calculer directement en reconnaissant une série géométrique :

$$z_{\text{vib}} = \prod_{j=1}^M e^{-\Theta_{j,\text{vib}}/(2T)} \sum_{n_j=0}^{\infty} \left(e^{-\Theta_{j,\text{vib}}/T} \right)^{n_j} \quad (343)$$

$$= \prod_{j=1}^M \frac{e^{-\Theta_{j,\text{vib}}/(2T)}}{1 - e^{-\Theta_{j,\text{vib}}/T}}. \quad (344)$$

4) Exemple : substitution isotopique

Les détails de l'exemple ne sont pas à connaître, mais des raisonnements similaires pourront être demandés à l'examen.

Les résultats ci-dessus permettent en principe de calculer la constante d'équilibre d'une réaction chimique arbitraire à partir de données spectroscopiques. Ils sont particulièrement intéressants dans les cas spéciaux où l'on peut tirer des conclusions qualitatives avec peu de données, comme les réactions d'échange isotopique. Considérons par exemple la réaction en phase gazeuse



A l'équilibre, les concentrations des gaz vérifient

$$\frac{[\text{HD}]^2}{[\text{H}_2][\text{D}_2]} = K^\circ(T). \quad (346)$$

On peut également exprimer la loi d'action des masses en fonction des pressions partielles, obtenues par un gaz parfait A comme $P_A = k_B T[A]$:

$$\frac{P_{\text{HD}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{D}_2}} = K^\circ(T). \quad (347)$$

En vertu de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie de l'état fondamental électronique est la même pour H_2 , D_2 et HD . Les constantes de force associées aux degrés de liberté vibrationnels sont également inchangées. La formule (324) nous donne donc

$$K^\circ(T) = \left(\frac{\Lambda_{\text{H}_2} \Lambda_{\text{D}_2}}{\Lambda_{\text{HD}}^2} \right)^3 \frac{z_{\text{HD,rot}}^2 z_{\text{HD,vib}}^2}{z_{\text{H}_2,\text{rot}} z_{\text{D}_2,\text{rot}} z_{\text{H}_2,\text{vib}} z_{\text{D}_2,\text{vib}}}. \quad (348)$$

On va pouvoir faire un grand nombre de simplifications grâce aux relations simples entre les masses des réactifs et des produits :

$$m_{\text{H}_2} = 2m_{\text{H}}, \quad m_{\text{D}_2} = 4m_{\text{H}}, \quad m_{\text{HD}} = 3m_{\text{H}}. \quad (349)$$

Par ailleurs, pour les masses réduites

$$\mu_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}m_{\text{H}}, \quad \mu_{\text{D}_2} = m_{\text{H}}, \quad \mu_{\text{HD}} = \frac{2}{3}m_{\text{H}}. \quad (350)$$

On en déduit

$$\left(\frac{\Lambda_{\text{H}_2}\Lambda_{\text{D}_2}}{\Lambda_{\text{HD}}^2}\right)^3 = \left(\frac{m_{\text{HD}}^2}{m_{\text{H}_2}m_{\text{D}_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{3^2 m_{\text{H}}^2}{2m_{\text{H}} \cdot 4m_{\text{H}}}\right)^{3/2} = \left(\frac{9}{8}\right)^{3/2}. \quad (351)$$

Pour la contribution rotationnelle,

$$\frac{z_{\text{HD,rot}}^2}{z_{\text{H}_2,\text{rot}}z_{\text{D}_2,\text{rot}}} = \frac{T/\Theta_{\text{HD,rot}}}{(T/(2\Theta_{\text{H}_2,\text{rot}}))(T/(2\Theta_{\text{D}_2,\text{rot}}))} = 4 \frac{\Theta_{\text{H}_2,\text{rot}}\Theta_{\text{D}_2,\text{rot}}}{\Theta_{\text{HD,rot}}}, \quad (352)$$

en prenant bien en compte les facteurs de symétrie. Or la température rotationnelle est inversement proportionnelle au moment d'intertie $I = \mu r^2$, où r est la distance inter-atomique. Donc

$$\frac{z_{\text{HD,rot}}^2}{z_{\text{H}_2,\text{rot}}z_{\text{D}_2,\text{rot}}} = 4 \frac{\mu_{\text{HD}}^2}{\mu_{\text{H}_2}\mu_{\text{D}_2}} = 4 \frac{1/2}{(2/3)^2} = \frac{32}{9}. \quad (353)$$

Pour la contribution vibrationnelle,

$$\frac{z_{\text{HD,vib}}^2}{z_{\text{H}_2,\text{vib}}z_{\text{D}_2,\text{vib}}} = \frac{\left(\frac{e^{-\Theta_{\text{HD,vib}}/(2T)}}{1-e^{-\Theta_{\text{HD,vib}}/T}}\right)^2}{\frac{e^{-\Theta_{\text{H}_2,\text{vib}}/(2T)}}{1-e^{-\Theta_{\text{H}_2,\text{vib}}/T}} \frac{e^{-\Theta_{\text{D}_2,\text{vib}}/(2T)}}{1-e^{-\Theta_{\text{D}_2,\text{vib}}/T}}} \quad (354)$$

$$= \frac{(1-e^{-\Theta_{\text{H}_2,\text{vib}}/T})(1-e^{-\Theta_{\text{D}_2,\text{vib}}/T})}{(1-e^{-\Theta_{\text{HD,vib}}/T})^2} e^{(-\Theta_{\text{HD,vib}}+\Theta_{\text{H}_2,\text{vib}}/2+\Theta_{\text{D}_2,\text{vib}}/2)/T}. \quad (355)$$

Or $\Theta_{\text{vib}} = \hbar\omega/k_{\text{B}} \propto \mu^{-1/2}$, donc $\Theta_{\text{vib,HD}} = (3/4)^{1/2}\Theta_{\text{vib,H}_2}$ et $\Theta_{\text{vib,D}_2} = (1/2)^{1/2}\Theta_{\text{vib,H}_2}$. Par ailleurs, $\Theta_{\text{vib,H}_2} = 6215$ K, donc on peut considérer $1 - e^{-\Theta_{\text{H}_2,\text{vib}}/T} \approx 1$. Finalement,

$$K^{\circ}(T) = 4 \left(\frac{9}{8}\right)^{1/2} e^{-0.013\cdot\Theta_{\text{H}_2,\text{vib}}/T} = 4.24 \times e^{-78/T(\text{K})}. \quad (356)$$

On trouve que la réaction est exothermique (la constante d'équilibre décroît avec la température) du fait de la différence d'énergies de point zéro vibrationnelles entre les réactifs et les produits. La constante d'équilibre est augmentée (facteur 4) du fait de la diminution de symétrie rotationnelle entre les réactifs et les produits.

VII. Mécanique statistique aux interfaces

1) Isothermes d'absorption

a) Définitions

L'adsorption désigne l'accumulation d'une espèce chimique à une interface. Souvent, il s'agit d'une interface solide-liquide et solide-gaz. Dans ce cas, le solide est appelé *adsorbant* et une molécule adsorbée est appelée *adsorbat*. On distingue deux types de phénomènes d'adsorption selon la force de l'interaction adsorbant-adsorbat :

- Si l'adsorbat forme une liaison covalente avec l'adsorbant, l'énergie d'interaction est de l'ordre de plusieurs eV et on parle de *chimisorption*.
- Si l'adsorbat ne forme pas de liaison covalente avec l'adsorbant, l'énergie d'interaction (due principalement aux forces de van der Waals) est de l'ordre de quelques dizaines de meV et on parle de *physisorption*.

Une molécule physisorbée peut en général diffuser sur la surface, alors qu'une molécule chimisorbée reste fixe. Les modèles étudiés dans ce chapitre peuvent s'appliquer à la fois à la chimisorption et à la physisorption.

On caractérise un processus d'adsorption par le nombre N_{ads} de molécules adsorbées pour des valeurs données de température et de pression. La courbe $N_{\text{ads}}(P)$ à T fixée s'appelle une *isotherme d'adsorption*. Il existe trois méthodes principales pour la mesure d'une isotherme d'adsorption :

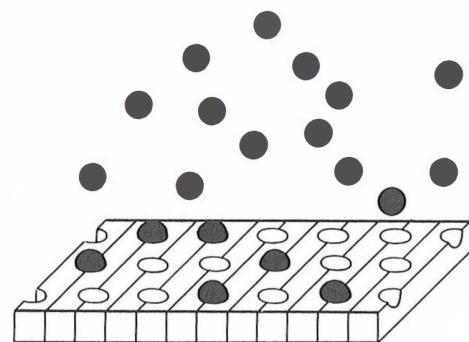


FIGURE 1 – Illustration du processus d'adsorption : un adsorbant solide peut piéger des molécules de gaz à sa surface. Adapté de [DGLR].

- Méthode *gravimétrique* : l'adsorbant est placé sur une balance. On mesure sa variation de masse en fonction de la pression de gaz appliquée.
- Méthode *volumétrique* : l'adsorbant est placé dans une enceinte hermétique. On mesure le volume de gaz qu'il faut y introduire pour obtenir une pression donnée.
- *Microbalance à cristal de quartz* (ou QCM, pour Quartz Crystal Microbalance) : l'adsorbant est placé sur un cristal de quartz piezoélectrique. On mesure la fréquence de résonance du cristal, très sensible à la masse qu'il supporte, en fonction de la pression de gaz appliquée.

La comparaison d'une isotherme d'adsorption expérimentale à un modèle théorique permet de déduire des informations sur la structure de l'adsorbant et les interactions en jeu dans le processus d'adsorption. Une de ces informations est la *surface spécifique* de l'adsorbant, exprimée en m^2/kg : c'est la surface effectivement disponible à l'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (qui se présente souvent sous forme de poudre). C'est une caractéristique très importante pour la catalyse hétérogène : on souhaite en général qu'un catalyseur ait la plus grande surface spécifique possible. Nous allons étudier ci-dessous deux modèles d'adsorption, et voir comment ils peuvent être utilisés pour déterminer une surface spécifique.

b) Modèle de Langmuir

On considère un adsorbant solide en équilibre avec une gaz moléculaire à pression P et température T . On suppose que le solide possède M sites, considérés comme indépendants, chacun susceptible d'adsorber une molécule du gaz. Les molécules adsorbées constituent un système en situation grand-canonical : leur nombre N_a peut fluctuer, mais le gaz avec lequel elles sont en équilibre impose leur température T et le potentiel chimique μ . On cherche à déterminer le nombre moyen de molécules adsorbées, qui s'exprime en fonction de la fonction de partition grand-canonical :

$$\Xi = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N_a(\mathcal{C}))} \Rightarrow \langle N_a \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}. \quad (357)$$

Les sites étant indépendants et discernables, un micro-état du système est déterminé par la donnée des micro-états de chacun des sites : $\mathcal{C} = (n_1, \mathcal{C}_1, \dots, n_M, \mathcal{C}_M)$, où $n_i = 0$ ou 1 selon si une molécule est adsorbée ou non sur le site i et \mathcal{C}_i est le micro-état de la molécule sur le site i , si celle-ci est présente. Les énergies sont également additives entre les sites : $E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^M n_i E(\mathcal{C}_i)$. La grande fonction de partition se factorise donc selon

$$\Xi = \sum_{n_1, \mathcal{C}_1} \dots \sum_{n_M, \mathcal{C}_M} e^{-\beta \sum_{i=1}^M n_i (E(\mathcal{C}_i) - \mu)} = \sum_{n_1, \mathcal{C}_1} e^{-\beta n_1 (E(\mathcal{C}_1) - \mu)} \dots \sum_{n_M, \mathcal{C}_M} e^{-\beta n_M (E(\mathcal{C}_M) - \mu)} \equiv \xi^M, \quad (358)$$

où l'on a noté ξ la grande fonction de partition d'un site. Sans perte de généralité, on peut adopter une description quantique pour les degrés de liberté de la molécule adsorbée : son micro-état est représenté par une nombre quantique ℓ et l'énergie correspondante est E_ℓ . La fonction de partition d'un site s'écrit alors

$$\xi = \sum_{n=0,1} \sum_{\ell} e^{-\beta n (E_\ell - \mu)} = 1 + e^{\beta \mu} \sum_{\ell} e^{-\beta E_\ell} \equiv 1 + e^{\beta \mu} z_a(T), \quad (359)$$

où l'on a défini la fonction de partition canonique d'un adsorbat, $z_a(T)$. Nous pouvons ainsi calculer la fraction adsorbée $\theta \equiv \langle N_a \rangle / M$:

$$\theta = \frac{1}{\beta M} \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \xi}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta \mu} z_a(T)}{1 + e^{\beta \mu} z_a(T)}. \quad (360)$$

On se souvient maintenant que le potentiel chimique d'un gaz parfait moléculaire s'écrit

$$\mu = k_B \log \left(\frac{c}{c^\circ} \right) = k_B T \log \left(\frac{N \Lambda_T^3}{V z_{\text{int}}(T)} \right) = k_B T \log \left(\frac{P}{k_B T} \frac{\Lambda_T^3}{z_{\text{int}}(T)} \right), \quad (361)$$

où z_{int} est la fonction de partition interne d'une molécule. On obtient alors l'isotherme de Langmuir :

$$\theta(P) = \frac{PK_L}{1 + PK_L}, \quad \text{avec} \quad K_L = \frac{\Lambda_T^3}{k_B T} \frac{z_a(T)}{z_{\text{int}}(T)}. \quad (362)$$

L'expression de K_L n'est pas à connaître par coeur, mais il faut savoir la redémontrer. On observe que :

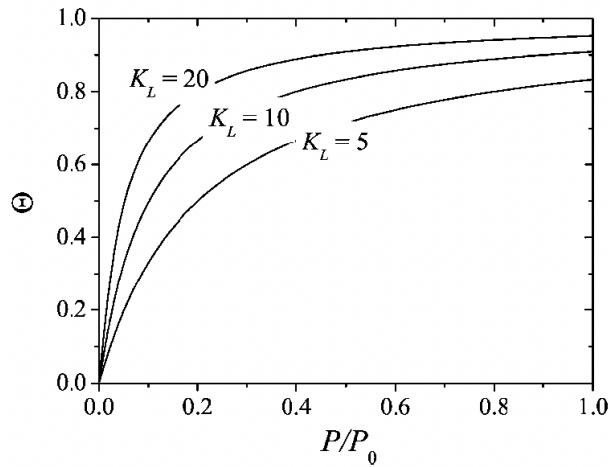


FIGURE 2 – Isothermes d'adsorption de Langmuir pour différentes valeurs de K_L . Ici K_L est normalisée par $P_0^{-1} = K_L^0$. Adapté de [BGK].

- A basse pression, on a une relation linéaire entre fraction adsorbée et pression : $\theta \approx PK_L$. C'est en fait le résultat donné par un modèle plus simple – celui de Henry.
- Il y a une saturation à haute pression ($\theta \approx 1$), car tous les sites sont alors occupés.
- La constante de Langmuir K_L peut-être approximativement reliée à la *chaleur d'adsorption* Q_a , c'est-à-dire la différence entre l'énergie moyenne ϵ_g d'une molécule de gaz et l'énergie ϵ_a d'une molécule adsorbée, qui est une quantité accessible expérimentalement. On suppose pour cela que les degrés de liberté internes (vibrations, rotations) d'une molécule ne sont pas affectés par le processus d'adsorption, ou alors qu'ils contribuent suffisamment peu à la fonction de partition pour pouvoir écrire $z_a(T) \approx z_{\text{int}}(T)z^{-\beta\epsilon_a}$, où ϵ_a est l'énergie d'interaction entre la molécule et l'adsorbant. Dans ce cas, on a

$$K_L = K_L^0 e^{\beta Q_a}, \quad (363)$$

avec $K_L^0 = \beta \Lambda_T^3 e^{\beta \epsilon_g}$. Plus la chaleur d'adsorption est élevée (l'adsorption est énergétiquement favorable), plus la constante de Langmuir est grande et plus la fraction adsorbée est grande à une pression donnée.

c) Modèle BET et surface spécifique

Le modèle de Langmuir est attrayant par sa simplicité, mais il est souvent insuffisant pour décrire les expériences. En effet, il ne prend pas en compte la possibilité pour les molécules de former plusieurs couches à la surface de l'adsorbant. Une telle possibilité est introduite dans le modèle développé par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 : ils ont donné leurs noms à l'isotherme BET dont nous établissons maintenant l'expression.

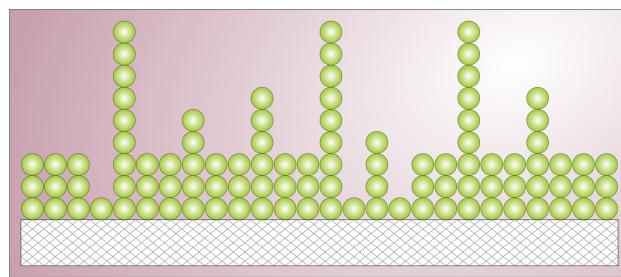


FIGURE 3 – Schéma du modèle BET, autorisant la formation de plusieurs couches adsorbées. Source : Wikipédia.

Le modèle BET est en fait une extension directe du modèle de Langmuir. La grande fonction de partition

de la phase adsorbée s'écrit toujours

$$\Xi = \xi^M, \quad (364)$$

où ξ est la fonction de partition d'un site. Cependant, un site peut désormais accueillir un nombre arbitraire de molécules :

$$\xi = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{\beta \mu n} Z_n(T), \quad (365)$$

où $Z_n(T)$ est la fonction de partition canonique d'une "chaîne" de n molécules adsorbées. BET supposent que ces n molécules sont indépendantes :

$$Z_n(T) = \prod_{i=1}^n z_a^i(T), \quad (366)$$

où $z_a^i(T)$ est la fonction de partition d'un molécule dans la $i^{\text{ème}}$ couche adsorbée. Ils supposent par ailleurs que les fonctions de partition moléculaires sont identiques à partir de la deuxième couche adsorbée : en effet, à partir de la deuxième couche, un adsorbat n'est en contact qu'avec d'autres adsorbats. Alors

$$Z_n(T) = z_a^1(T)[z_a^2(T)]^{n-1} \quad (367)$$

Ainsi, on peut calculer la grande fonction de partition en sommant la série géométrique, supposant qu'elle converge :

$$\xi = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} e^{\beta \mu n} z_a^1(T)[z_a^2(T)]^{n-1} \quad (368)$$

$$= 1 + e^{\beta \mu} z_a^1(T) \sum_{n=1}^{\infty} e^{\beta \mu(n-1)} [z_a^2(T)]^{n-1} \quad (369)$$

$$= 1 + e^{\beta \mu} z_a^1(T) \sum_{n=0}^{\infty} (e^{\beta \mu} z_a^2(T))^n \quad (370)$$

$$= 1 + \frac{e^{\beta \mu} z_a^1(T)}{1 - e^{\beta \mu} z_a^2(T)}. \quad (371)$$

On en déduit $\theta = \langle N_a \rangle / M$, qui correspond ici au nombre de molécules adsorbées normalisé par le nombre maximal de molécules pouvant être contenu dans une monocouche :

$$\theta = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \xi}{\partial \mu} = \frac{z_a^1 e^{\beta \mu}}{(1 - e^{\beta \mu} z_a^2)(1 + e^{\beta \mu} (z_a^1 - z_a^2))}. \quad (372)$$

Le calcul est à savoir refaire jusqu'à ce point. Si nécessaires, les expressions des constantes C et P_0 seront données.

On reprend maintenant l'expression (361) du potentiel chimique du gaz parfait :

$$\mu = k_B T \log \left(\frac{P}{k_B T} \frac{\Lambda_T^3}{z_{\text{int}}(T)} \right) \Rightarrow e^{\beta \mu} = \frac{P}{k_B T} \frac{\Lambda_T^3}{z_{\text{int}}(T)}. \quad (373)$$

Il fait alors sens de poser

$$P_0 = \frac{z_{\text{int}}(T)}{z_a^2(T)} \frac{k_B T}{\Lambda_T^3} \quad \text{et} \quad C = \frac{z_a^1(T)}{z_a^2(T)}, \quad (374)$$

et on obtient ainsi l'expression de l'isotherme BET :

$$\theta(P) = \frac{C}{(1 - P/P_0)(1 + (C - 1)P/P_0)} \frac{P}{P_0}. \quad (375)$$

L'expression de l'isotherme BET n'est pas à connaître par cœur, mais il faut savoir commenter l'expression et la signification des paramètres. On voit que $\theta(P)$ diverge quand $P = P_0$: c'est cohérent avec la condition de convergence de la série géométrique qui peut s'exprimer comme $P/P_0 < 1$. Physiquement, quand $P = P_0$, le gaz se condense sous forme d'un liquide à la surface du solide : P_0 correspond donc à la pression de vapeur saturante du liquide adsorbé. Sous les mêmes hypothèses que dans le paragraphe précédent,

la constante C peut s'exprimer en fonction de quantités thermodynamiques : la chaleur d'adsorption Q_a et la chaleur de condensation de l'adsorbant Q_c :

$$C = e^{\beta(Q_a - Q_c)}. \quad (376)$$

La chaleur de condensation correspond à la différence d'énergie moyenne entre une molécule de gaz et une molécule du liquide adsorbé (molécule adsorbée dans la deuxième couche ou au-delà). Pour $C > 1$, l'isotherme BET est concave : la première couche s'adsorbe facilement mais les couches suivantes s'adsorbent difficilement. Pour $C < 1$, l'isotherme BET est convexe, car l'adsorption des couches de liquide est alors plus facile que l'adsorption de la première couche.

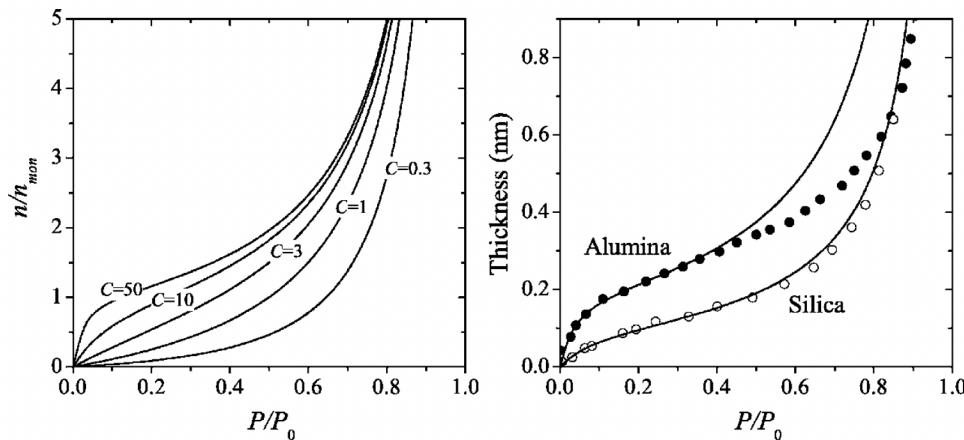


FIGURE 4 – Isothermes BET pour différentes valeurs de C , et comparaison à des données expérimentales d'adsorption de l'eau sur l'alumine et la silice. Source : [BGK].

En ajustant une isotherme d'adsorption expérimentale avec le modèle BET, on obtient donc de nombreuses informations sur les interactions microscopiques des molécules avec l'adsorbant et entre elles. L'une de ces informations est la surface spécifique de l'adsorbant – très utile en pratique – nous explicitons donc ici comment l'obtenir. Avec nos notations, la surface spécifique est $\Sigma = M\sigma^2/m$, où σ^2 est la surface occupée par une molécule adsorbée et m est la masse d'adsorbant. La donnée obtenue dans une expérience n'est pas directement θ , mais plutôt le volume V_a de gaz adsorbé en fonction de la pression. On a $\theta = V_a/V_m$, où V_m est le volume d'une monocouche de gaz adsorbé. On peut alors réarranger l'équation BET pour obtenir

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}. \quad (377)$$

La courbe représentant la quantité dans le membre de gauche en fonction de P/P_0 est une droite dont le pente est $(C - 1)/(V_m C)$ et l'ordonnée à l'origine est $1/(V_m C)$ – on peut donc l'ajuster pour déterminer V_m et C . On détermine ensuite le nombre de molécules dans une monocouche d'adsorbant par $M = V_m/v$, où v est le volume moléculaire du gaz, et enfin la surface spécifique selon

$$\Sigma_{\text{BET}} = \frac{V_m \sigma^2}{v m}. \quad (378)$$

2) Tension de surface

La tension de surface est une coordonnée thermodynamique que l'on peut définir pour tout système possédant une interface. C'est une notion cruciale pour l'étude des émulsions, poudres, milieux poreux, ainsi que de tous les systèmes impliquant des gouttes : surfaces déperlantes, impression, etc.

a) Définition et origine

Pour un système possédant une interface (comme ceux étudiés au paragraphe précédent), l'aire A de cette interface est une coordonnée thermodynamique. On définit la force conjuguée de A selon

$$\gamma = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{T,V,N}. \quad (379)$$

γ est la *tension de surface* ou *tension superficielle* associée à l'interface considérée. La différentielle de l'énergie libre s'écrit alors

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + \gamma dA. \quad (380)$$

γdA représente donc le coût en énergie (libre) pour augmenter l'aire de l'interface de dA à volume fixé. γ est une énergie par unité de surface. Dans tous les cas pratiques, il y a bien un coût énergétique à créer une interface. En effet, une interface sépare en général une phase gazeuse d'une phase condensée (solide ou liquide), ou alors deux phases condensées. Les particules d'une phase condensée ont des interactions attractives avec leurs plus proches voisines. En créant de l'interface, on amène des particules qui étaient dans le volume en surface, où elles ont moins de voisines de la même phase – on déstabilise donc énergétiquement le système. Si la création d'une interface entre deux phases abaisse l'énergie libre du système, les deux phases sont miscibles et il ne peut y avoir d'interface.

Pour formaliser cet argument, considérons deux verres de volume $V/2$ remplis de liquide, dont les surfaces libres, chacune d'aire A , sont exposées à l'air, alors qu'une surface d'aire A' est en contact avec le verre. Leur énergie libre totale vaut

$$F_2 = 2(F(N/2, V/2, T) + \gamma_{LA}A + \gamma_{SL}A'), \quad (381)$$

où F est l'énergie libre du liquide sans interface, et γ_{LA} et γ_{SL} sont respectivement les tensions de surface liquide-air et verre-liquide. Si maintenant on "fusionne" les deux verres pour former une enceinte fermée de volume V , l'énergie libre vaut

$$F_1 = F(N, V, T) + 2\gamma_{SL}A' = 2F(N/2, V/2, T) + 2\gamma_{SL}A', \quad (382)$$

par extensivité de l'énergie libre ; on en déduit que $F_2 - F_1 = 2\gamma_{LA}A$.

Par ailleurs, on peut écrire qu'en fusionnant les deux verres, on a gagné l'énergie d'interaction entre les molécules de liquide qui étaient auparavant en contact avec l'air :

$$F_2 - F_1 \approx U_2 - U_1 \approx \frac{A}{\sigma^2} \epsilon \quad (383)$$

où σ est une taille moléculaire et ϵ l'énergie d'interaction typique entre deux molécules : A/σ^2 représente alors le nombre de molécules à l'interface. On en déduit, en ordre de grandeur,

$$\gamma_{LA} \sim \frac{\epsilon}{2\sigma^2}. \quad (384)$$

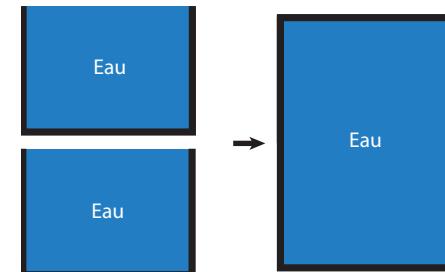


FIGURE 5 – "Fusion" de deux verres d'eau.

➤ La taille d'une molécule d'eau est $\sigma \sim 0.3$ nm et l'énergie de cohésion moléculaire peut être estimée comme $\epsilon \sim k_B T_{\text{vap}}$ avec $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$. On estime alors la tension de surface eau-air à $\gamma \sim 100$ mN/m, ce qui est très proche de la valeur mesurée $\gamma = 72$ mN/m.

➤ Le raisonnement en ordre de grandeur est toujours valide pour une interface solide-air. L'estimation quantitative dépend alors fortement du type de solide. Pour des solides dont la cohésion est assurée par des liaisons ioniques, covalentes ou métalliques, $\epsilon \sim 1$ eV et $\gamma \sim 500 - 5000$ mN/m : on parle de surfaces de haute énergie. Pour des solides dont la cohésion est assurée par des interactions de van der Waals (tels que les matériaux polymères), $\epsilon \sim k_B T$ et $\gamma \sim 10 - 50$ mN/m. On parle de surfaces de basse énergie.

Pourquoi parle-t-on de *tension de surface* ? On peut en fait interpréter γ comme une force par unité de longueur (ce qui explique aussi le choix des N/m plutôt que J/m² comme unité conventionnelle). Pour le voir, on peut imaginer une expérience où l'on maintient en équilibre un film liquide de accroché à un barreau cylindrique de longueur L (Fig. 7), et on suppose qu'il

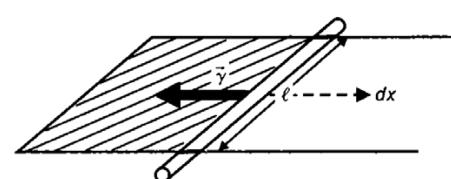


FIGURE 6 – Etirement d'un film liquide. 58/74

faut lui appliquer pour cela une force $\mathbf{K} = K\mathbf{e}_x$. Lorsqu'on augmente la longueur du film de dx , on incrémente les aires de chacune des interfaces par Ldx , et donc l'énergie libre varie de $dF = 2\gamma Ldx$. Or, à température constante, on a aussi que $dF = dU - TdS$ (comme $F = U - TS$). Par ailleurs, le premier principe donne

$$dU = \delta W + \delta Q = Kdx + TdS \quad (385)$$

si l'on suppose la transformation réversible. En regroupant, on obtient la force appliquée par l'opérateur :

$$K = 2\gamma L. \quad (386)$$

Une interface tire donc sur ses frontières latérales avec une force par unité de longueur γ : l'interface se comporte véritablement comme une membrane élastique sous tension. Une première conséquence est que des objets suffisamment légers (comme les araignées d'eau) peuvent flotter sur l'eau sans percer la surface. Considérons en effet pour simplifier une boule de rayon R et de masse m posée sur une surface d'eau. Son poids mg lui fait déformer la surface, qui résiste avec une force qui est au maximum de l'ordre de $2\pi R\gamma$. Il y a donc flottaison tant que

$$\frac{mg}{R} \lesssim 2\pi\gamma. \quad (387)$$

Pour une araignée d'eau, $R \sim 0.1$ mm et $m \sim 5$ mg, ce qui donne $mg/R \sim 500$ mN/m – pile à la limite de flottaison.

b) Mouillage et capillarité

On parle de mouillage pour désigner la façon dont se comporte une goutte de liquide L déposée à la surface d'un solide S . On distingue deux situations :

- Mouillage total : le liquide s'étale complètement jusqu'à former un film d'épaisseur moléculaire.
- Mouillage partiel : la goutte se stabilise avec un *angle de contact* θ non nul.

La transition entre ces deux comportements est déterminée par le *coefficent d'étalement*

$$S = \gamma_{SA} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LA}), \quad (388)$$

qui correspond à la différence d'énergie libre par unité de surface entre un solide sec et un solide recouvert d'un film liquide. Il y a mouillage total pour $S > 0$ et mouillage partiel pour $S < 0$. Souvent, il y a mouillage total pour les surfaces de "haute énergie" définies plus haut (comme les surfaces métalliques) et mouillage partiel pour les surfaces de "basse énergie".

Dans le cas de mouillage partiel, l'angle de contact est déterminé par l'équilibre des forces agissant sur la ligne de contact. Ces forces sont les trois tensions de surface qui tirent sur leurs interfaces respectives. En projetant le long de l'interface, on obtient la **loi de Young-Dupré** :

$$\gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}. \quad (389)$$

On peut la réécrire en fonction du coefficient d'étalement

$$S = \gamma_{LA}(\cos \theta - 1), \quad (390)$$

et on voit alors que l'angle de contact ne peut être défini que si $S < 0$ ($S = 0$ correspond à $\theta = 0$).

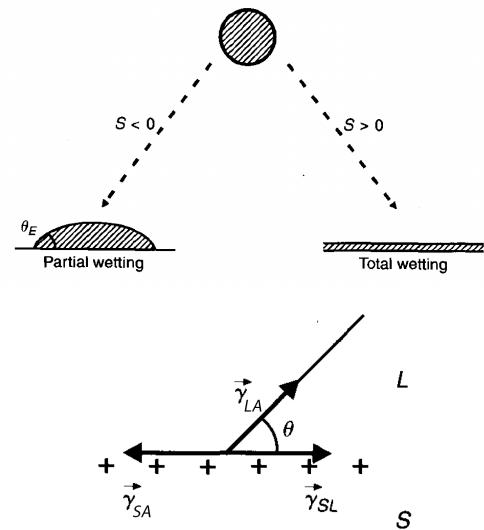


FIGURE 7 – Mouillage total, partiel et angle de contact.

On caractérise les solides selon l'angle de contact adopté par une goutte d'eau à leur surface :

- Si $\theta < \pi/2$, on parle d'un solide *hydrophile*. Cela correspond en effet à $\gamma_{SA} > \gamma_{SL}$: le solide abaisse son énergie de surface dans la région couverte par le liquide.
 - Si $\theta > \pi/2$, on parle d'un solide *hydrophobe*. Cela correspond en effet à $\gamma_{SA} < \gamma_{SL}$: le solide paye un coût en énergie de surface dans la région couverte par le liquide.
- Par abus de langage, on utilise souvent les termes hydrophile et hydrophobe même si le liquide n'est pas l'eau.

Les gouttes ont des formes de calottes sphériques si elles sont suffisamment petites pour que leur poids soit négligeable devant les forces de tension de surface (aussi appelées forces capillaires). Au-delà d'une certaine taille ℓ_c , les gouttes sont aplatis sous l'effet de leur poids. Pour une goutte de rayon R d'un liquide de masse volumique ρ , l'énergie potentielle de pesanteur est de l'ordre de $\rho R^3 g R$, alors que l'énergie de surface est de l'ordre de γR^2 ($\gamma = \gamma_{LA}$). Si les énergies de pesanteur et de surface sont du même ordre de grandeur pour $R \sim \ell_c$, on trouve

$$\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}. \quad (391)$$

ℓ_c s'appelle la **longueur capillaire**. Pour l'eau à température ambiante, $\ell_c = 2.7$ mm.

Au contact d'une paroi solide verticale, un liquide forme un *ménisque* : le ménisque monte si la paroi est hydrophile et descend si la paroi est hydrophobe. On peut montrer que la taille typique du ménisque est donnée par la longueur capillaire. Lorsqu'on plonge dans un liquide un tube fait en matériau hydrophile, le liquide remonte dans le tube. C'est le phénomène d'**ascension capillaire**, qui permet notamment la montée de la sève jusqu'au feuillage des arbres. On peut déterminer la hauteur de montée h dans un tube de rayon R en minimisant l'énergie libre du système par rapport à h . On a

$$F(h) - F(0) = \underbrace{A(h) \cdot (\gamma_{SL} - \gamma_{SA})}_{\text{gain d'énergie de surface}} + \underbrace{m(h) \cdot g \cdot \frac{h}{2}}_{\text{énergie de pesanteur}}, \quad (392)$$

où $A(h)$ est l'aire de l'interface solide-liquide et $m(h)$ la masse de liquide dans le tube (dont le centre de gravité se trouve en $h/2$). On a $A(h) = 2\pi Rh$ et $m(h) = \rho\pi R^2 h$, où ρ est la masse volumique du liquide. Finalement,

$$F(h) - F(0) = 2\pi Rh \cdot (\gamma_{SL} - \gamma_{SA}) + \frac{1}{2}\rho\pi R^2 h^2, \quad (393)$$

et la condition $\partial F / \partial h = 0$ à l'équilibre nous donne

$$h = \frac{2(\gamma_{SA} - \gamma_{SL})}{\rho R g} = \frac{2\gamma_{LA} \cos \theta}{\rho R g}. \quad (394)$$

Ce résultat s'appelle la **loi de Jurin** de l'ascension capillaire. Elle dit que la hauteur de montée est d'autant plus importante que le tube est fin et que sa paroi est hydrophile. A noter, cependant, que même si la paroi est complètement mouillante, le liquide ne monte pas à l'infini : on a alors $\theta = 0$ et $h = 2\gamma_{LA}/(\rho R)$.

c) Tensioactifs et micelles

La tension de surface est donc une propriété très importante pour un liquide, qui contrôle les effets de mouillage et de capillarité. Comment peut-on la contrôler ? Nous avons deux principaux leviers à disposition :

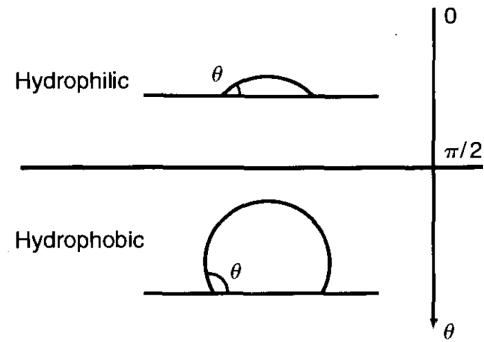


FIGURE 8 – Surfaces hydrophiles et hydrophobes.

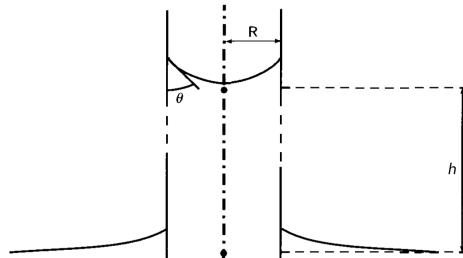


FIGURE 9 – Ascension capillaire d'un liquide dans un tube de rayon R .

- La température. En général, une tension de surface liquide-air diminue quand la température augmente.
- La composition chimique. Lorsqu'on ajoute un soluté à un solvant, la solution résultante peut avoir une tension de surface plus ou moins élevée que le solvant pur, selon le soluté. Par exemple, un mélange eau-éthanol a une tension de surface plus faible que l'eau pure.

Les *tensioactifs* ou *surfactants* (surfactants en anglais) sont des molécules très efficaces pour réduire la tension de surface d'une solution aqueuse. Ce sont des molécules *amphiphiles*, c'est-à-dire qu'elles une tête hydrophile et une queue (chaîne carbonée) hydrophobe (Fig. 13). Ces molécules ont un avantage énergétique considérable à se placer à l'interface eau-air (par rapport à une dissolution complète dans l'eau) : en effet, elles peuvent alors avoir leur tête qui pointe dans l'eau et leur queue qui pointe dans l'air.

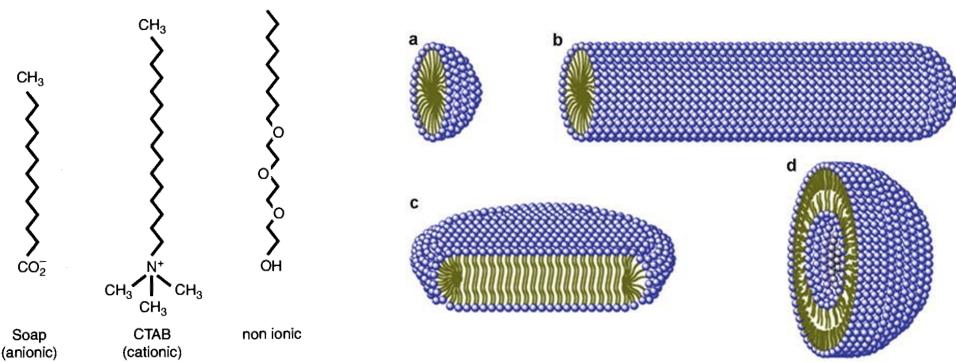


FIGURE 10 – Quelques structures moléculaires de tensioactifs et quelques formes possibles de micelles.

Nous allons déterminer l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactif en solution. On l'obtient simplement à partir de la relation de Gibbs-Duhem pour la surface, mais encore faut-il savoir ce que l'on entend par "surface". Microscopiquement, à une interface liquide-gaz, la densité ne change pas de façon abrupte : on passe de la densité du liquide à sa vapeur sur une échelle de quelques tailles moléculaires. Cependant, on peut placer une séparation imaginaire à une côte arbitraire $z = z_G$. Cette surface s'appelle la *séparatrice de Gibbs* (Gibbs dividing surface). On définit le nombre de molécules en surface pour une espèce chimique i comme

$$N_i^s = N_i - N_i^l - N_i^g, \quad (395)$$

où N_i^l (N_i^g) est le nombre de molécules qu'aurait un liquide (gaz) homogène s'étendant jusqu'à $z = z_G$. Plus simplement, c'est le nombre de molécules de i "en trop" à droite de z_G moins le nombre de molécules "manquantes" à gauche de z_G . Selon le choix de z_G , ce nombre peut être positif ou négatif. On définit également l'*excès de surface* $\Gamma_i = N_i/A$. Avec ces définitions, on peut traiter l'interface comme tout autre système thermodynamique et écrire sa relation de Gibbs-Duhem :

$$U = TS + \gamma A + \mu_s N_s + \mu_w N_w, \quad (396)$$

où μ_s et μ_w sont les potentiels chimiques du tensioactif et du solvant et N_s , N_w sont les nombres de molécules en surface respectifs. Par rapport à la version en volume, le terme $-PV$ est remplacé par γA (le signe change car la pression "pousse", alors que la tension de surface "tire"). On sait par ailleurs (identité thermodynamique fondamentale), que

$$dU = TdS + \gamma dA + \mu_s dN_s + \mu_w dN_w. \quad (397)$$

Donc, en différentiant l'Eq. (396), on obtient

$$0 = Ad\gamma + N_s d\mu_s + N_w d\mu_w, \quad (398)$$

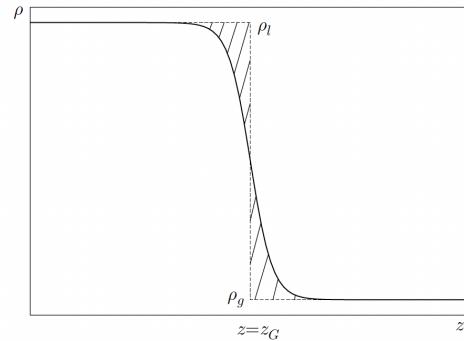


FIGURE 11 – Séparatrice de Gibbs.

soit, en introduisant les excès de surface $\Gamma_i = N_i/A$,

$$-d\gamma = \Gamma_s d\mu_s + \Gamma_w d\mu_w. \quad (399)$$

Ce résultat est vrai peu importe la position z_G de la séparatrice de Gibbs. On peut donc fixer z_G de façon à ce que l'excès de surface du solvant soit nul : $\Gamma_w = 0$. On a alors $d\gamma = -\Gamma_s d\mu_s$. Or, le potentiel chimique du tensioactif en surface doit être égal à son potentiel chimique en solution. Pour une solution suffisamment diluée, ce potentiel chimique a une expression du type gaz parfait :

$$\mu_s = k_B T \log(c_s/c^\circ). \quad (400)$$

On en déduit

$$\left. \frac{\partial \gamma}{\partial \log c_s} \right|_{T,P} = -k_B T \Gamma_s. \quad (401)$$

Cette équation, qui donne la variation de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactif, s'appelle l'isotherme de Gibbs. Elle dit bien que, si le tensioactif a un excès de surface positif (il a une affinité pour la surface), on diminue la tension de surface en augmentant sa concentration.

REMARQUE. Il ne faut pas oublier que ce résultat repose sur une position particulière de z_G , donc sur une définition bien précise de Γ_s .

Les détails du calcul qui suit ne sont pas exigibles, mais il faudra savoir expliquer qualitativement l'effet de la formation des micelles sur la tension de surface. Il nous reste à déterminer l'excès de surface Γ_s : il s'agit en fait d'étudier l'adsorption du tensioactif à la surface, pour laquelle on pourrait adopter un modèle de type Langmuir, par exemple. En fait, si l'affinité du tensioactif pour la surface est suffisamment forte, celle-ci est rapidement saturée en tensioactif et Γ_s est une constante. C'est ce que l'on observe expérimentalement dans des mesures de tension de surface d'une solution aqueuse en fonction de la concentration de phospholipides (Fig. 12) : γ est une fonction affine de $\log c_s$. Mais on observe aussi une rupture de pente à une concentration particulière c^* : pour $c > c^*$, la tension de surface ne dépend quasiment plus de la concentration de tensioactif. Que se passe-t-il ?

Les tensioactifs ont une affinité particulière pour la surface, mais ils ont aussi une affinité entre eux. Ils vont donc avoir tendance à former des agrégats appelés *micelles*. La micellisation est associée à un gain énergétique, vu que les têtes polaires sont en contact avec l'eau, alors que les queues apolaires ne sont en contact qu'entre elles. Selon la chimie (et surtout, en fait, la forme géométrique) des tensioactifs, les micelles peuvent être soit sphériques, soit cylindriques, soit avoir des formes plus complexes. On va voir que la rupture de pente correspond à la *concentration micellaire critique* (CMC) où les micelles commencent à se former. En présence de micelles, la tension de surface est toujours déterminée par

$$d\gamma = -\Gamma_s d\mu_s \equiv -\Gamma_s d\mu_1, \quad (402)$$

où $\mu_s \equiv \mu_1$ est le potentiel chimique du *tensioactif monomère* en solution (les micelles ne peuvent pas s'adsorber en surface). La solution de monomère peut toujours être considérée diluée :

$$\mu_1 = k_B T \log(c_1/c^\circ). \quad (403)$$

Notre problème est donc de déterminer c_1 en fonction de la concentration totale de tensioactif introduit c_s . On considère pour cela l'équilibre chimique entre une micelle de taille α et le tensioactif monomère :

$$\alpha M = M_\alpha. \quad (404)$$

A l'équilibre,

$$\frac{n_\alpha}{(N_1)^\alpha} = \frac{z_\alpha}{(z_1)^\alpha}, \quad (405)$$

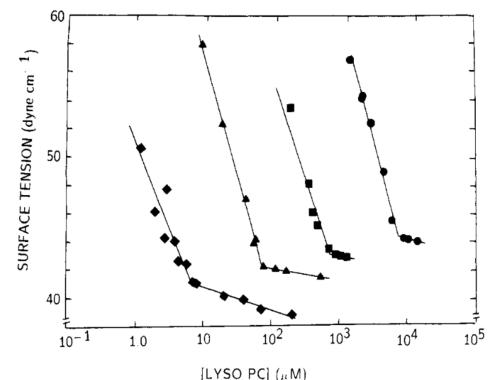


FIGURE 12 – Tension de surface d'une solution de phospholipides en fonction de sa concentration. Les différents symboles correspondent à des longueurs différentes des chaînes carbonées. Repris de Stafford *et al.*, *Biochemistry* 28, 5113 (1989).

où N_1 est le nombre de monomères, z_1 est la fonction de partition moléculaire d'un monomère, n_α est le nombre de micelles de taille α et z_α est la fonction de partition moléculaire d'une micelle de taille α . On note N_α le nombre de monomères contenus dans une micelle de taille α ($N_\alpha = \alpha n_\alpha$) et on introduit les fractions moléculaires N_α/N_{tot} , où N_{tot} est le nombre total de molécules (solvant et soluté). On peut alors écrire

$$\frac{1}{\alpha} \frac{x_\alpha}{x_1^\alpha} = N_{\text{tot}}^{\alpha-1} \frac{z_\alpha}{(z_1)^\alpha}. \quad (406)$$

On sépare maintenant les parties translationnelles des fonctions de partition moléculaires :

$$z_\alpha = \frac{V}{\Lambda_\alpha^3} z_{\alpha,\text{int}} = \frac{V}{\Lambda_\alpha^3} e^{-\beta \alpha f_{\alpha,\text{int}}}, \quad (407)$$

où l'on a défini l'énergie libre interne par particule dans une micelle de taille α , f_α . Enfin, on réarrange ces expressions pour obtenir

$$x_\alpha = \alpha x_1^\alpha e^{\alpha(\epsilon_1 - \epsilon_\alpha)/k_B T} \equiv K_\alpha x_1^\alpha, \quad (408)$$

avec

$$\epsilon_\alpha = f_{\alpha,\text{int}} + \frac{k_B T}{\alpha} \log(\rho \Lambda_\alpha^3), \quad (409)$$

où $\rho = N_{\text{tot}}/V$ est la densité moyenne de la solution. Dans le cas de tensioactifs de forme "conique" qui forment des micelles sphériques, une taille de micelle est souvent beaucoup plus favorable que tous les autres (un des ϵ_α est beaucoup plus négatif que les autres). Alors la conservation de la matière s'écrit

$$x_s = x_1 + x_\alpha, \quad (410)$$

où x_s est la fraction moléculaire totale de tensioactif (sous forme de micelles ou non). En remplaçant dans (408), on obtient

$$x_s = x_1 + K_\alpha x_1^\alpha. \quad (411)$$

On définit la concentration micellaire critique c^* comme la concentration totale pour laquelle le nombre de monomères libres est égal au nombre de monomères dans les micelles. La fraction moléculaire correspondante est $x^* = (K_\alpha)^{1/(1-\alpha)}$ et donc

$$c^* = \rho (K_\alpha)^{1/(1-\alpha)}. \quad (412)$$

On voit que pour $x_1 \ll 1$, on a $x_s \approx x_1$: tout le tensioactif est présent sous forme de monomères. Mais pour $x > x^*$ le terme en $K_\alpha x_1^\alpha$ devient dominant et on a $x_1 \approx (x_s/K_\alpha)^{1/\alpha}$. Comme α est de l'ordre de 10 – 100, x_1 croît très lentement en fonction de x_s : la concentration de monomère augmente très peu par rapport à la CMC.

Finalement, on a les expressions approchées suivantes pour le potentiel chimique du monomère en fonction de la concentration totale introduite :

$$\begin{cases} c_s < c^* : & \mu_1 \approx k_B T \log(c_s/c^\circ) \\ c_s > c^* : & \mu_1 \approx k_B T \log \left[\frac{\rho}{c^\circ} \left(\frac{c_s \rho}{K_\alpha} \right)^{1/\alpha} \right] \end{cases} \quad (413)$$

Vu que $d\gamma = -\Gamma_s d\mu_1$, on en déduit

$$\begin{cases} c_s < c^* : & \frac{\partial \gamma}{\partial \log c_s} \Big|_{T,P} = -k_B T \Gamma_s \\ c_s > c^* : & \frac{\partial \gamma}{\partial \log c_s} \Big|_{T,P} = -k_B T \Gamma_s / \alpha \end{cases} \quad (414)$$

Au delà de la CMC, on s'attend à ce que γ en fonction de $\log c_s$ soit toujours une droite, mais dont la pente est divisée par α .

La formation de micelles limite le pouvoir nettoyant d'un savon. Le pouvoir nettoyant est déterminé par la concentration de tensioactif libre (qui peut servir à solubiliser des particules hydrophobes de saleté). Il ne sert donc à rien d'ajouter du savon à une concentration plus grande que la CMC – il ne nettoiera pas mieux ! Les CMC sont plutôt faibles pour les tensioactifs usuels (10 μM – 10 mM).

d) Écoulements de Marangoni

La possibilité de moduler la tension de surface implique l'existence de systèmes avec une tension de surface non-homogène. On peut créer un gradient de tension de surface à une interface eau-air par exemple en la chauffant localement, ou en créant un gradient de concentration de tensioactif. S'il y a un gradient de tension de surface, l'interface "tire" plus fort d'un côté que de l'autre, ce qui induit un écoulement de liquide, des tensions de surface faibles vers les tensions de surface élevées. Cet écoulement s'appelle un *écoulement de Marangoni*.

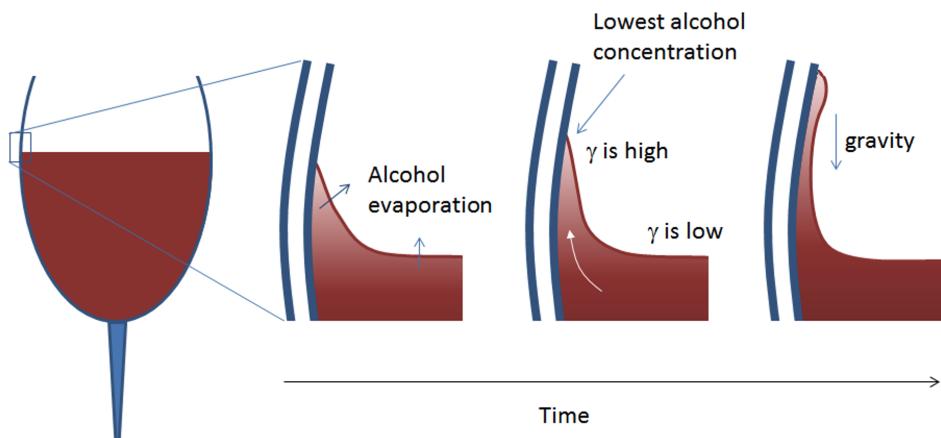


FIGURE 13 – Processus de formation des larmes de vin.

L'effet Marangoni est connu pour être responsable de la formation des larmes de vin. Le verre contenant le vin étant hydrophile, il y a formation d'un ménisque ascendant au niveau de la paroi. L'alcool du vin s'évapore plus vite que l'eau, et sa concentration dans le vin diminue plus vite en haut du ménisque (où il y a moins de volume disponible pour repeupler l'interface en alcool). Or le vin moins concentré en alcool a une tension de surface plus élevée : il y a donc un gradient de tension de surface, qui induit un écoulement de Marangoni qui remonte le long de la paroi du verre. L'écoulement résulte en une accumulation de vin en haut du ménisque, qui retombe sous l'effet de la gravité en formant des gouttes.

Dans l'industrie, l'effet Marangoni est utilisé dans le processus de séchage des wafers en silicium. Il est également utilisé pour contrôler l'effet "tâche de café", important à éviter dans l'impression à jet d'encre, par exemple.

VIII. Systèmes en interaction

Nous avons étudié jusqu'à maintenant des systèmes de particules indépendantes. Or, les interactions entre particules sont à l'origine des véritables comportements collectifs tels que les transitions de phase, dont les changements d'état de la matière. Cependant, le calcul de la fonction de partition est bien plus difficile pour des particules en interaction. Nous allons voir dans ce chapitre des méthodes permettant de lever cette difficulté, ainsi que des exemples de comportements collectifs dûs aux interactions.

1) Nature des interactions

Pour N particules sans interaction, l'énergie d'un micro-état est la somme des énergies cinétiques des N particules :

$$E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (415)$$

On dit qu'il y a interaction entre les particules si l'énergie d'un micro-état comprend également un terme d'énergie potentielle, qui dépend des positions des particules :

$$E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (416)$$

Dans la plupart des cas, cette énergie potentielle s'écrit comme la somme des énergies d'interaction de toutes les paires de particules :

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} \mathcal{V}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (417)$$

A quoi ressemble le potentiel d'interaction \mathcal{V} ? Pour des particules non chargées, il est attractif à longue distance du fait des forces de van der Waals. A courte distance, il est répulsif à cause du principe de Pauli : deux particules (molécules) ne peuvent pas s'interpénétrer. Une modélisation souvent utilisée pour le potentiel d'interaction intermoléculaire est celle de Lennard-Jones :

$$\mathcal{V}_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (418)$$

A longue distance, il varie en $-1/r^6$, qui est la loi de puissance attendue pour une interaction de van der Waals. Le choix du comportement en $1/r^{12}$ à courte distance est arbitraire : il rend compte d'une répulsion très forte pour des distances $r \lesssim \sigma$.

On peut également considérer des interactions entre d'autres types de degrés de liberté, par exemple des spins, qui occupent des positions fixes sur un réseau. Un micro-état d'un système de N spins $1/2$ est spécifié par la donnée du nombre quantique $m_S = \pm 1/2$ pour chacun des spins. De façon équivalente, on peut spécifier une variable binaire $S_i = 2m_{S_i} = \pm 1$ pour chacun des spins : $\mathcal{C} = (S_1, \dots, S_N) = \{S_i\}$. Les interactions magnétiques entre les spins ont tendance à les aligner, et elles sont à relativement courte portée. On modélise cela par une énergie du type

$$E(\{S_i\}) = -J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j. \quad (419)$$

Ici J est ce que l'on appelle une constante de couplage, et la notation $\langle i, j \rangle$ signifie que l'on somme sur toutes les paires de proches voisins sur le réseau. La présence d'un champ magnétique externe h peut être modélisée par

$$E(\{S_i\}) = -J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (420)$$

Les variables binaires S_i peuvent être utilisées pour décrire autres chose que des spins : elles peuvent correspondre par exemple à la présence ou l'absence d'une particule. Cette versatilité fait que les modèles de spins sur réseau sont utilisés dans de nombreux domaines.

2) Méthodes de calcul de la fonction de partition

La fonction de partition canonique d'un système de N particules en interaction est donnée par une intégrale multiple de la forme

$$Z(N, V, T) = \int \frac{\prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{N! h^{3N}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i < j} \mathcal{V}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right]. \quad (421)$$

En l'absence d'interaction on pouvait calculer cette intégrale en la factorisant en N intégrales indépendantes : $Z = z^N / N!$, avec

$$z = \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{h^3} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / (2m)}. \quad (422)$$

Avec le terme d'interaction, une telle factorisation est impossible, et on devra employer des méthodes spécifiques pour calculer ce qu'une approximation de la fonction de partition.

1. **Développement perturbatif.** Il s'agit de traiter l'interaction comme un petit paramètre, par rapport auquel on peut faire un développement limité de la fonction de partition :

$$Z(N, V, T) = \int \frac{\prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{N! h^{3N}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] \left(1 - \beta \sum_{i < j} \mathcal{V}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \dots \right) \quad (423)$$

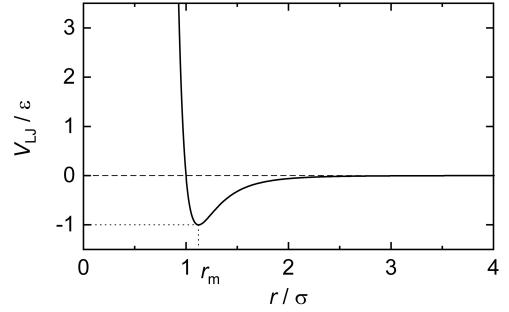


FIGURE 14 – Potentiel de Lennard-Jones.

Les termes ce développement ne sont toujours pas factorisables, mais ils peuvent être plus faciles à calculer que la fonction de partition en entier. On n'abordera pas en détails les calculs perturbatifs de fonctions de partition dans ce cours.

2. **Approximation de champ moyen.** Il s'agit de remplacer l'interaction par une interaction moyenne de façon autocohérente : on verra ce que cela signifie précisément dans la suite. L'approximation de champ moyen est un outil spécifique au problème à N corps, et utilisé dans de nombreux domaines. Par exemple, la méthode Hartree-Fock en chimie quantique et la théorie de Poisson-Boltzmann en électrochimie reposent sur cette approximation. On en étudiera plusieurs exemples dans ce cours.
3. **Solution exacte.** Dans certains cas particuliers, il est possible d'évaluer exactement la fonction de partition, malgré le terme d'interaction. On en verra un exemple avec le modèle d'Ising 1D.
4. **Simulation numériques.** On peut bien sûr calculer numériquement la fonction de partition. Cependant, celle-ci contient un nombre de termes qui est de l'ordre de e^N , avec $N \sim 10^{23}$ pour un échantillon macroscopique. On ne peut donc résoudre numériquement que des systèmes de taille limitée, qui ne vont pas toujours donner une idée du comportement dans la limite thermodynamique. Les simulations sont donc un outil précieux, mais qui ne remplace pas les méthodes analytiques.

3) Condensation en champ moyen

Nous étudions dans ce paragraphe un premier exemple de système en interaction résolu en champ moyen. Nous verrons comment les interactions entre particules d'un gaz font qu'en-dessous d'une certaine température, celui-ci se condense pour former un liquide.

Les détails du calcul qui suit ne sont pas exigibles, mais il faut savoir expliquer les principales étapes et hypothèses. Il faut savoir tracer qualitativement et interpréter les courbes $f(\rho)$ et $P(V)$ au-dessus et en-dessous de la température critique.

a) Approximation du potentiel d'interaction

Nous étudions donc un système de N particules en interaction dans l'ensemble canonique, et la fonction de partition à calculer est

$$Z(N, V, T) = \int_{V^N} \frac{\prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{N! h^{3N}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i < j} \mathcal{V}_{\text{LJ}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right]. \quad (424)$$

La notation V^N signifie que l'intégrale sur chacune des positions a pour domaine le volume du système. Nous allons commencer par décomposer le potentiel d'interaction \mathcal{V} en deux parties. La répulsion à courte distance étant très forte, on peut considérer que le potentiel est infini lorsque la séparation entre les particules est inférieure à r_0 , le diamètre d'une particule. On approche en fait le potentiel de Lennard-Jones par

$$\tilde{\mathcal{V}}_{\text{LJ}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{pour } r < r_0 \\ -u_0(r_0/r)^6 \equiv v(\mathbf{r}) & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (425)$$

où u_0 est une énergie bien choisie. Les régions où le potentiel d'interaction est infini imposent des contraintes sur les positions $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: les configurations où deux particules sont distantes de moins que r_0 donnent une contribution nulle à l'intégrale. On peut donc définir un domaine d'intégration contraint $\tilde{V}(N)$ qui exclut ces configurations, et écrire

$$Z(N, V, T) = \int_{\tilde{V}(N)} \frac{\prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{N! h^{3N}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right]. \quad (426)$$

L'intégrale sur les impulsions peut, par ailleurs, être calculée de façon indépendante pour donner

$$Z(N, V, T) = \int_{\tilde{V}(N)} \frac{\prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i}{N! \Lambda_T^{3N}} \exp \left[-\beta \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right]. \quad (427)$$

b) Approximation de champ moyen

On fait maintenant l'approximation de champ moyen à proprement parler : on remplace le terme d'interaction par sa valeur moyenne. On peut le réécrire en introduisant la densité $\rho(\mathbf{r})$ du système :

$$\left\langle \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (428)$$

Si l'on **néglige les corrélations de densité** et que l'on **suppose le système homogène**, alors

$$\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}_1) \rangle \langle \rho(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^2 = (N/V)^2 \quad (429)$$

On en déduit

$$\left\langle \sum_{i < j} v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 v(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (430)$$

$$= \frac{N^2}{2V} \underbrace{\int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})}_{\equiv -uv_m} = -\frac{uv_m N^2}{2V}. \quad (431)$$

On n'a pas cherché à calculer cette dernière intégrale et on l'a simplement noté $-uv_m$, où $u \sim r_0^3$ est le volume moléculaire et $u \propto u_0$ est une énergie moléculaire. Nous avons finalement à calculer

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! \Lambda_T^{3N}} \exp \left[\frac{\beta uv_m N^2}{2V} \right] \int_{\tilde{V}(N)} \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i \quad (432)$$

c) Volume exclu

Il nous reste à calculer l'intégrale sur les positions, qui ne donne pas simplement V^N , comme il y a une contrainte de "volume exclu" sur le domaine d'intégration. En fait, on peut calculer les N intégrales l'une après l'autre. On peut toujours choisir la position de la particule 1 sans contrainte. Une fois la particule 1 placée, la particule 2 est contrainte à un volume $V - v_m$. Une fois la particule 2 placée, la particule 3 est contrainte à un volume $V - 2v_m$, etc. Mathématiquement,

$$\int_{\tilde{V}(N)} \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i = \int_{V-(N-1)v_m} d\mathbf{r}_N \cdots \int_{V-v_m} d\mathbf{r}_2 \int_V d\mathbf{r}_1 \quad (433)$$

$$= (V - (N-1)v_m) \cdots (V - v_m) V \approx (V - Nv_m/2)^N \quad (434)$$

La dernière égalité est vraie dans la limite de faible densité $Nv_m \ll V$. En effet

$$\log \prod_{n=0}^{N-1} (V - nv_m) = \sum_{n=0}^{N-1} \log \left[V \left(1 - \frac{nv_m}{V} \right) \right] \approx \sum_{n=0}^{N-1} (\log V - nv_m/V) \quad (435)$$

$$\approx N \log V - \frac{N^2}{2} \frac{v_m}{V} \approx N \log(V - Nv_m/2). \quad (436)$$

Finalement, on obtient la fonction de partition dans l'approximation de champ moyen :

$$Z(N, V, T) \approx \frac{(V - Nv_m/2)^N}{N! \Lambda_T^{3N}} \exp \left[\frac{\beta uv_m N^2}{2V} \right]. \quad (437)$$

d) Energie libre et stabilité

En faisant, comme d'habitude, l'approximation de Stirling, on obtient l'énergie libre en fonction de la densité $\rho = N/V$:

$$f \equiv \frac{F}{V} = -\frac{k_B T}{V} \log Z = k_B T \left[\rho \log \frac{\rho \Lambda_T^3}{1 - b\rho} - \rho \right] - a\rho^2, \quad (438)$$

avec $a = uv_m/2$ et $b = v_m/2$. Si $a = 0$ et $b = 0$ (pas d'interactions et pas de volume exclu) on retrouve l'énergie libre du gaz parfait. Mais nous devons encore vérifier l'autocohérence de notre approximation de champ moyen.

Nous avons supposé une densité uniforme pour faire le calcul. L'énergie libre obtenue correspond-elle bien à une densité uniforme ? A haute température, f est une fonction convexe de ρ . Mais en-dessous d'une température T_c (on peut trouver $T_c = (8/27)u/k_B$), $f(\rho)$ présente une portion concave : $f''(\rho) < 0$ (Fig. 15). Le système est alors instable : en effet,

$$\rho^2 f''(\rho) = -\frac{1}{V} \frac{\partial P}{\partial V}. \quad (439)$$

Si $f''(\rho) < 0$, alors $\partial P/\partial V > 0$. Un système dont la pression augmente quand on augmente son volume est instable. Cela veut dire que, si un système a une densité moyenne dans la portion concave, celle-ci ne peut être uniforme. Une façon pour le système de redevenir stable est de se séparer en une phase de haute densité (ρ_l , liquide) et une phase de basse densité (ρ_g , gazeuse). Si elles sont en équilibre, les deux phases doivent avoir le même potentiel chimique. Comme $\mu = \partial F/\partial N|_{V,T} = f'(\rho)$, cela implique $f'(\rho_l) = f'(\rho_g)$. Par ailleurs, si l'on note x la fraction volumique de gaz, par extensivité de l'énergie libre on a

$$f(\rho) = x f(\rho_g) + (1-x) f(\rho_l), \quad (440)$$

avec

$$\rho = x \rho_g + (1-x) \rho_l \quad (441)$$

On trouve alors

$$f(\rho) = f(\rho_g) + \frac{\rho - \rho_g}{\rho_l - \rho_g} (f(\rho_l) - f(\rho_g)). \quad (442)$$

C'est l'équation de la droite qui passe par les points $(\rho_l, f(\rho_l))$ et $(\rho_g, f(\rho_g))$. Le système est bien stable sur cette droite car $f''(\rho) = 0$. Le potentiel chimique du système diphasé doit être égal au potentiel chimique de chacune des phases, donc la pente de la droite que l'on vient de trouver doit être égale à $f'(\rho_l) = f'(\rho_g)$. Les densités des deux phases peuvent donc être déterminées graphiquement en traçant la *double tangente* à la courbe $f(\rho)$ (une tangente qui touche la courbe en deux points). L'énergie libre du système diphasé est donnée par cette double tangente : en se séparant en deux phases, le système a "convexifié" son énergie libre.

Dans le système diphasé, la pression est donnée par

$$P = -\left. \frac{\partial[Vf(\rho)]}{\partial V} \right|_{T,N} \quad (443)$$

avec

$$Vf(\rho) = V \left[f(\rho_g) - \frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g} (f(\rho_l) - f(\rho_g)) \right] + \frac{N}{\rho_l - \rho_g} (f(\rho_l) - f(\rho_g)), \quad (444)$$

donc

$$P = f(\rho_g) - \frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g} (f(\rho_l) - f(\rho_g)). \quad (445)$$

Lorsque le système est séparé en deux phases, la pression est indépendante du volume total. Cette pression est appelée la *pression de vapeur saturante*.

e) Equation d'état de van der Waals et diagramme de phase

On visualise mieux le comportement du système que l'on vient de résoudre en observant les isothermes $P(V)$. En calculant $P = -\partial F/\partial V$ à partir de l'expression (438) de l'énergie libre, on trouve

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (446)$$

C'est l'équation d'état du gaz de van der Waals que vous avez vue en cours de thermodynamique. Ses isothermes $P(V)$ sont décroissantes pour $T > T_c$, mais présentent une région croissante ($\partial P/\partial V > 0$) pour $T < T_c$. Cette région correspond aux densités moyennes instables identifiées à partir de l'énergie libre. On peut montrer que la pression de vapeur saturante peut être identifiée à partir de la construction de Maxwell : les aires de l'isotherme au-dessus et en-dessous de cette pression sont égales.

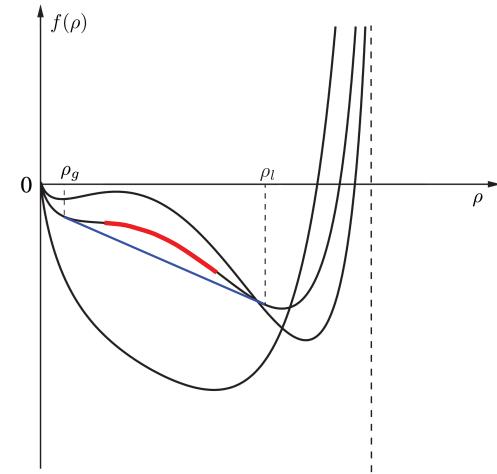


FIGURE 15 – Courbes $f(\rho)$ pour différentes températures. Pour l'une des courbes, la portion instable est indiquée en rouge et la double tangente en bleu. Par rapport à l'Eq. (438), on a soustrait une fonction affine pour mieux voir la forme des courbes. (441)

Donc, quand on compresse un gaz de particules en interaction, il n'y a pas de transition de phase si $T > T_c$: le système reste dans un même état dit "supercritique". Par contre pour $T < T_c$ passé un certain volume le gaz commence à se condenser en liquide (la pression est alors constante) jusqu'à devenir complètement liquide (la pression peut alors continuer à augmenter).

L'approximation de champ moyen pour un système de particules en interaction reproduit donc un grand nombre de caractéristiques d'un corps pur réel, visualisées dans un diagramme (P, T). Notre solution décrit :

- L'existence d'une phase liquide à basse température et d'une phase gazeuse à haute température.
- L'absence de distinction entre ces phases au-delà d'une température T_c ($T_c = 374^\circ\text{C}$ pour l'eau).
- Le fait que la pression est imposée à une température donnée s'il y a équilibre entre un liquide et sa vapeur.

Le modèle que nous avons étudié ne décrit cependant pas la phase solide. Cela est dû au fait que nous avons négligé les corrélations de densité, qui sont clairement présentes dans un solide ordonné.

REMARQUE. Sur les isothermes de la figure 16, on voit que la pression est égale à la pression de vapeur saturante même en dehors de la région instable, de façon à ce que la pression soit continue en fonction du volume. Le système pourrait en fait continuer à suivre l'isotherme initiale jusqu'à la région instable : il serait dans ce cas dans un état métastable, qui se séparerait en deux phases sous l'effet de la moindre perturbation extérieure. L'eau surfondue (liquide en-dessous de 0°C) est un exemple d'état métastable.

REMARQUE. A faible densité, l'équation d'état de van der Waals se réduit à la loi de gaz parfaits. On peut développer la pression en puissances de la densité (développement du viriel) pour obtenir les premières corrections à la loi des gaz parfaits comme on avait fait pour le gaz quantique :

$$P = \rho k_B T \left[1 + \frac{\rho v_m}{2} \left(1 - \frac{u}{k_B T} \right) + O(\rho^2) \right] \quad (447)$$

Le signe de la première correction à la pression dépend de la force de la partie attractive du potentiel intermoléculaire, comparée à $k_B T$.

4) Modèle d'Ising en champ moyen

Nous étudions maintenant un autre modèle, dont la solution en champ moyen rend compte de la transition ferromagnétique-paramagnétique dans un aimant : le fameux modèle d'Ising. Fameux, car il s'applique en fait à bon nombre d'autres systèmes.

Un aimant perd son aimantation au-delà d'une température T_c , appelée température de Curie. L'aimantation d'un aimant vient du fait que tous ses spins électroniques pointent dans la même direction (état ferromagnétique), ce qui est énergétiquement favorable : les interactions magnétiques ont tendance à aligner les spins entre eux. Mais au-delà de T_c l'agitation thermique désaligne les spins, qui pointent dans des directions aléatoires (état paramagnétique), et l'aimantation moyenne est alors perdue.

On peut rendre compte de cette transition par un modèle élémentaire où les N spins sont des variables binaires $S_i = \pm 1$ placées sur un réseau, que l'on ne spécifie pas pour l'instant. Comme vu plus haut, l'énergie d'un micro-état du système est donnée par

$$E(\{S_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (448)$$

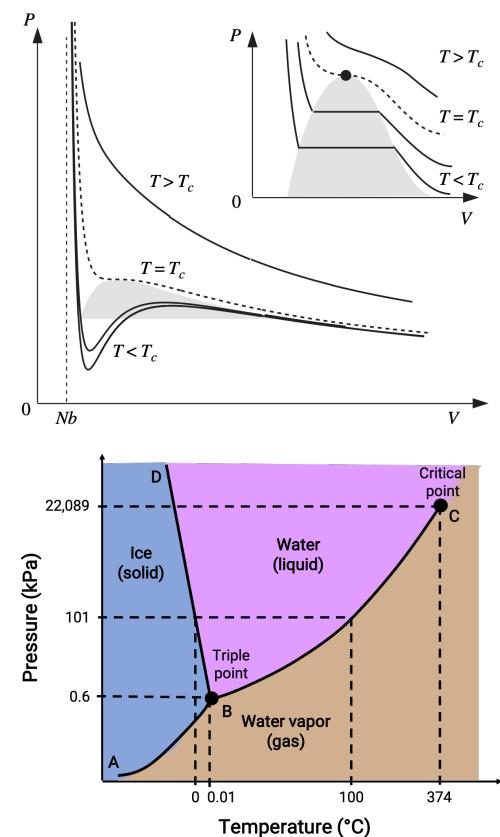


FIGURE 16 – Isothermes $P(V)$ du gaz de van der Waals et diagramme de phase simplifié de l'eau dans le plan (P, T).

où J est une constante de couplage, positive car l'énergie est abaissée si deux spins voisins s'alignent. La fonction de partition associée s'écrit :

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \right], \quad (449)$$

où $\sum_{\{S_i\}}$ signifie que l'on somme sur $S_i = \pm 1$ pour chacun des S_i . Cette somme est a priori impossible à calculer : nous allons donc procéder à une approximation de champ moyen. Pour cela, on écrit que $S_i = \langle S_i \rangle + \delta S_i$ et on suppose que les fluctuations δS_i sont petites devant la valeur moyenne. Alors

$$S_i S_j = (\langle S_i \rangle + \delta S_i)(\langle S_j \rangle + \delta S_j) \quad (450)$$

$$= \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle + \delta S_i \langle S_j \rangle + \delta S_j \langle S_i \rangle + \delta S_i \delta S_j \quad (451)$$

$$\approx m^2 + m(\delta S_i + \delta S_j) \quad (452)$$

$$= m^2 + m(S_i + S_j - 2m) = -m^2 + m(S_i + S_j), \quad (453)$$

où l'on a défini l'aimantation moyenne $m = \langle S_i \rangle$, indépendante du site considéré. On peut écrire alors

$$Z \approx \sum_{\{S_i\}} \exp \left[-N\beta J m^2 q/2 + \frac{\beta J m}{2} \sum_{i=1}^N S_i \sum_{j \text{ voisin de } i} 1 + \frac{\beta J m}{2} \sum_{j=1}^N S_j \sum_{i \text{ voisin de } j} 1 \right] \quad (454)$$

$$= \sum_{\{S_i\}} \exp \left[-N\beta J m^2 q/2 + \beta J q m \sum_{i=1}^N S_i \right], \quad (455)$$

où l'on a défini la coordination q du réseau, ie le nombre de voisins d'un site. Le facteur $1/2$ vient du fait qu'avec le réarrangement de la somme, on a compté chaque paire de voisins deux fois : il y a $Nq/2$ paires de voisins. On voit ici pourquoi en supposant les fluctuations petites on a fait une approximation de champ moyen : cela revient en fait à supposer que chaque spin subit le champ local moyen exercé par ses voisins ($h_{\text{loc}} = qJm$).

Le calcul de la fonction de partition se réduit alors au calcul de la fonction de partition d'un seul spin :

$$Z = \sum_{\{S_i\}} e^{-N\beta J q m^2/2} \exp \left[\beta J q m \sum_{i=1}^N S_i \right] = e^{-N\beta J m^2} \left[\sum_{S=\pm 1} e^{\beta J q m S} \right]^N \quad (456)$$

$$= \left[2e^{-\beta J q m^2/2} \cosh(\beta J q m) \right]^N, \quad (457)$$

et on en déduit l'énergie libre

$$F = -k_B T \log Z = N J q m^2 / 2 - N k_B T \log [2 \cosh(\beta J q m)]. \quad (458)$$

On a donc l'énergie libre en fonction de m , mais on ne connaît pas m . On détermine m en rendant l'approximation de champ moyen auto-cohérente – on calcule l'aimantation moyenne dans le cadre de l'approximation :

$$m = \langle S_k \rangle = \sum_{\{S_i\}} S_k \frac{e^{-\beta E(\{S_i\})}}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_{\{S_i\}} S_k \exp \left[-N\beta J m^2 q/2 + \beta J q m \sum_{i=1}^N S_i \right] \quad (459)$$

$$= \frac{\left[\sum_{S=\pm 1} e^{\beta J q m S} \right]^{N-1}}{\left[2 \cosh(\beta J q m) \right]^N} \sum_{S_k=\pm 1} S_k e^{\beta J q m S_k} \quad (460)$$

$$= \frac{\sinh(\beta J q m)}{\cosh(\beta J q m)} = \tanh(\beta J q m). \quad (461)$$

La solution complète du problème est donc donnée par :

$$\begin{cases} F = N J q m^2 / 2 - N k_B T \log [2 \cosh(\beta J q m)] \\ m = \tanh(\beta J q m) \end{cases}. \quad (462)$$

L'équation pour m n'a pas de solution explicite, mais son comportement se comprend qualitativement grâce à une construction graphique. Elles sont en effet données par les abscisses m^* des intersections entre la courbe $y = m$ et $y = \tanh(\beta Jqm)$. On a $\tanh(x) \rightarrow \pm 1$ quand $x \rightarrow \pm\infty$ et $\tanh x \sim x$ quand $x \rightarrow 0$. Donc au voisinage de $m = 0$, $y = \tanh(\beta Jqm)$ est une droite de pente βJq . Si $\beta Jq < 1$, ie $T > T_c = Jq/k_B$, les deux courbes ont une seule intersection en $m = 0$. Mais pour $T < T_c$, les courbes ont trois intersections, en 0 et $\pm m^*(T)$. La forme de l'énergie libre nous indique que pour $T < T_c$, la solution $m = 0$ est instable : elle correspond à un maximum de l'énergie libre alors que $\pm m^*(T)$ sont des minima.

Notre solution rend donc compte de la transition paramagnétique-ferromagnétique. L'aimantation est nulle en moyenne au-dessus d'une température de Curie, et elle acquiert une valeur moyenne non-nulle en-dessous. Qu'avons-nous perdu dans l'approximation de champ moyen ? En fait, nous avons négligé les fluctuations du champ local appliqué sur chaque spin, ou, de façon équivalente, les corrélations entre les spins voisins. Cette approximation est d'autant meilleure que le nombre q de voisins d'un spin est grand (le champ est "automoyenné" par les voisins), donc que la dimension de l'espace est grande. En effet, un spin a 2 voisins sur un réseau linéaire, 4 sur un réseau carré, 6 sur un réseau cubique, etc. On peut montrer que l'approximation de champ moyen est exacte au voisinage de la température critique en dimension d'espace supérieure à 4. Elle est en revanche qualitativement fausse en dimension 1, où il n'y a en fait pas de transition de phase comme on verra dans la suite.

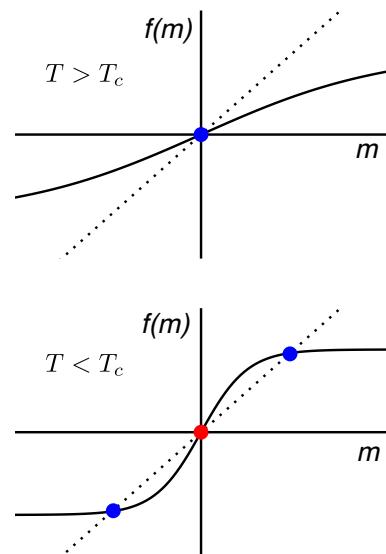


FIGURE 17 – Solution graphique de l'équation autocohérente pour m , au-dessus et en-dessous de la température critique.

5) Classification des transitions de phase

a) Ordre d'une transition de phase

Nous avons étudié deux transitions de phase, chacune représentative des deux grandes classes de transitions de phase qui existent dans la nature. Dans tous les cas, une transition de phase est caractérisée par le changement abrupt d'une coordonnée thermodynamique que l'on appelle *paramètre d'ordre*. Dans le cas de la condensation, le paramètre d'ordre est la densité ρ , dans le cas du modèle d'Ising, c'est l'aimantation m .

- Les transitions de phase du **premier ordre** sont caractérisées par une discontinuité du paramètre d'ordre. Elles peuvent donner lieu à une coexistence des deux phases et elles possèdent une chaleur latente : pour faire passer le système d'une phase à l'autre, il faut lui fournir de la chaleur alors que la température ne varie pas. La transition liquide-gaz est un exemple de transition de phase du premier ordre. Nous avons vu qu'en cas de coexistence entre un liquide et sa vapeur, la pression est fixée pour une température donnée. De façon équivalente, la température est fixée pour une pression donnée, d'où l'existence d'une chaleur latente.
- Les transitions de phase du **second ordre** sont caractérisées par un paramètre d'ordre continu à la transition. Cependant, des dérivées secondes du potentiel thermodynamique peuvent être discontinues, voire diverger à la transition. Par exemple, la susceptibilité magnétique diverge à la température de Curie. Une transition du second ordre n'a pas de chaleur latente. La transition ferromagnétique-paramagnétique est un exemple de transition de phase du second ordre.

C'est une grande force de la mécanique statistique que de pouvoir prédire de telles caractéristiques générales du comportement collectif d'un système à partir de ses interactions microscopiques.

b) Premier ordre : transition brutale ou coexistence ?

Une transition de phase du premier ordre peut soit donner lieu à une coexistence de deux phases, soit se faire brutalement, selon les contraintes imposées au système. Nous avons étudié la transition liquide-gaz d'un système fermé (nombre de particules fixé). Sa densité moyenne est alors imposée par les contraintes (pression ou volume, et température), et nous avons vu qu'il y a coexistence pour certaines valeurs de densité moyenne. En revanche, dans un système ouvert (où le nombre de particules peut varier) la densité moyenne n'est pas imposée par les contraintes : le système va donc adopter la densité qui minimise son grand potentiel et il y aura une transition abrupte.

Considérons en effet un gaz de particules en interaction en situation grand-canonique (μ, V, T) fixés. Sa grande fonction de partition peut s'écrire

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(N, V, T), \quad (463)$$

où $Z(N, V, T)$ est la fonction de partition canonique de ce même gaz à (N, V, T) fixés, que nous avons calculée plus haut :

$$Z(N, V, T) = \exp[-\beta F(N, V, T)] = \exp \left[-N \log \frac{\rho \Lambda_T^3}{1 - b\rho} + N + \beta a N \rho \right] \equiv \exp[N\beta g(\rho)]. \quad (464)$$

On a donc

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta(\mu + g(\rho = N/V))} \quad (465)$$

On voit que les quantités sommées sont exponentielles en N . Par la méthode du col, la somme est égale à son plus grand terme dans la limite thermodynamique, et le grand potentiel vaut donc

$$Y = -k_B T \log \Xi = -\max_N [N(\mu + g(N/V))], \quad (466)$$

et comme $Y = -PV$ on obtient la pression selon

$$P = \max_{\rho} [\rho(\mu + g(\rho))]. \quad (467)$$

La fonction $\rho(\mu + g(\rho))$ a un seul maximum local pour $T > T_c$ et deux maxima locaux pour $T < T_c$: le système va donc "choisir" la maximum global parmi ces deux maxima locaux. La hauteur relative des deux maxima locaux varie en fonction de μ : il y a donc une valeur de μ critique pour laquelle le système change brutalement de densité. C'est ce qu'il se passe dans la condensation capillaire (voir Série 12).

c) Second ordre : exposants critiques

On touche ici à la notion d'exposant critique, très utilisée dans la théorie des transitions de phase, sur l'exemple de la susceptibilité magnétique dans le modèle d'Ising en champ moyen. En présence d'un champ magnétique (voir Série 12) l'équation autocohérente pour l'aimantation s'écrit

$$m = \tanh[\beta(Jqm + h)]. \quad (468)$$

On se place à $T > T_c$ en supposant h suffisamment petit pour que $\beta(Jqm + h) \ll 1$. Alors, on peut utiliser le fait que pour $x \ll 1$, $\tanh(x) \approx x$ pour écrire

$$m \approx \beta Jqm + \beta h = m \frac{T_c}{T} + \frac{h}{k_B T}. \quad (469)$$

En réarrangeant, on obtient la sensibilité magnétique à champ nul

$$\chi_m = \frac{\partial m}{\partial h}(h=0) = \frac{1}{k_B(T - T_c)}. \quad (470)$$

On voit donc que la susceptibilité magnétique diverge quand T s'approche de T_c comme $1/(T - T_c)^\gamma$ avec $\gamma = 1$. γ s'appelle un *exposant critique*. On peut déterminer de tels exposants pour toutes les quantités physiques qui ont un comportement singulier au voisinage de la transition de phase. Par exemple, juste en-dessous de la température critique, l'aimantation croît comme $(T_c - T)^\beta$ avec $\beta = 1/2$ (β est une notation conventionnelle pour cet exposant, à ne pas confondre avec l'inverse de la température). La donnée des exposants critiques détermine complètement le comportement d'un système au voisinage d'une transition de phase du second ordre. Des systèmes microscopiquement très différents peuvent avoir les mêmes exposants critiques : on dit alors qu'ils appartiennent à la même *classe d'universalité*. Si l'on arrive à identifier a priori à quelle classe d'universalité appartient un système, on peut déterminer un grand nombre de ses propriétés sans calcul.

6) Solution exacte du modèle d'Ising 1D

On peut calculer exactement la fonction de partition du modèle d'Ising sur un réseau 1D ou 2D. Nous allons faire ici le calcul en 1D ; en 2D, le calcul est beaucoup plus compliqué (il a valu à Onsager le prix Nobel de chimie en 1968). Les solutions exactes sont très importantes car elles permettent d'être sûr du résultat : si l'on arrive à ramener la description d'un système à un modèle exactement soluble, on peut prédire son comportement avec certitude. Dans les cas où il n'y a pas de solution exacte, les approximations que l'on peut faire sont souvent non contrôlées. Avec les approximations de champ moyen, par exemple, on obtient un résultat, mais on peut difficilement savoir s'il est très différent du résultat exact ou non. Le seul moyen de juger de la pertinence du résultat est de le confronter à des observations expérimentales.

On considère donc un modèle d'Ising de N spins, à température T et en présence d'un champ magnétique h , sur une réseau unidimensionnel. On supposera en fait que les spins sont disposés sur un cercle (conditions aux limites périodiques). Alors, l'énergie d'un micro-état $\{S_i\} = (S_1, \dots, S_M)$ peut s'écrire

$$E(\{S_i\}) = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - h \sum_{i=1}^N S_i, \quad (471)$$

avec $S_{N+1} \equiv S_1$.

REMARQUE. On pourrait aussi considérer des spins disposés sur une ligne, mais cela particulariserait le premier et le dernier spin, rendant le calcul légèrement plus compliqué, pour un même résultat dans la limite thermodynamique.

Nous avons donc à calculer la fonction de partition

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} + \beta h \sum_{i=1}^N S_i \right], \quad (472)$$

que l'on peut aussi écrire

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left[\beta J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} + \frac{1}{2} \beta h \sum_{i=1}^N (S_i + S_{i+1}) \right], \quad (473)$$

On peut introduire la notation suivante :

$$Z = \sum_{S_1=-1,1} \sum_{S_2=-1,1} \dots \sum_{S_N=-1,1} T(S_1, S_2) T(S_2, S_3) \dots T(S_N, S_1), \quad (474)$$

avec

$$T(S_i, S_j) = \exp [\beta J S_i S_j + \beta h (S_i + S_j)/2]. \quad (475)$$

On définit maintenant la matrice \mathbb{T} , appelée **matrice de transfert** selon

$$\mathbb{T} = \begin{bmatrix} T(-1, -1) & T(-1, 1) \\ T(1, -1) & T(1, 1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{\beta(J-h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J+h)} \end{bmatrix}. \quad (476)$$

On peut aussi noter \mathbb{T}_{ij} les éléments de la matrice \mathbb{T} , avec $i, j = 1$ ou 2 . Par exemple $T_{12} = T(-1, 1)$. On peut donc réécrire la fonction de partition en termes des éléments de la matrice de transfert :

$$Z = \sum_{i_1=1,2} \sum_{i_2=1,2} \dots \sum_{i_N=1,2} \mathbb{T}_{i_1 i_2} \mathbb{T}_{i_2 i_3} \dots \mathbb{T}_{i_N i_1}. \quad (477)$$

Examinons le cas $N = 3$, en ayant en tête la formulé générale pour le produit de deux matrices en fonction de leurs coefficients $(A \cdot B)_{ij} = \sum_k A_{ik} B_{kj}$:

$$Z_{N=3} = \sum_{i_1=1,2} \sum_{i_2=1,2} \sum_{i_3=1,2} \mathbb{T}_{i_1 i_2} \mathbb{T}_{i_2 i_3} \mathbb{T}_{i_3 i_1} \quad (478)$$

$$= \sum_{i_1=1,2} \sum_{i_3=1,2} (\mathbb{T}^2)_{i_1 i_3} \mathbb{T}_{i_3 i_1} \quad (479)$$

$$= \sum_{i_1=1,2} (\mathbb{T}^3)_{i_1 i_1} = \text{Tr}(\mathbb{T}^3), \quad (480)$$

où l'on a introduit la trace (Tr) d'une matrice – la somme de ses éléments diagonaux. De la même façon, on obtiendra dans le cas général

$$Z = \text{Tr}(\mathbb{T}^N). \quad (481)$$

La matrice \mathbb{T} est à symétrique réelle, elle est donc diagonalisable. Il existe une matrice de passage P et des valeurs propres λ_+, λ_- telles que

$$\mathbb{T} = PDP^{-1} \quad \text{avec} \quad D = \begin{bmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{bmatrix}. \quad (482)$$

Comme la trace est invariante par permutation circulaire ($\text{Tr}(ABC) = \text{Tr}(CAB) = \text{Tr}(BCA)$), on a

$$\text{Tr}(\mathbb{T}^N) = \text{Tr}(D^N) = \lambda_+^N + \lambda_-^N. \quad (483)$$

On détermine les valeurs propres de \mathbb{T} en résolvant l'équation caractéristique $\det(\mathbb{T} - \lambda I_N) = 0$, soit

$$\begin{vmatrix} e^{\beta(J-h)} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J+h)} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (484)$$

C'est une équation du second degré pour λ :

$$(e^{\beta(J-h)} - \lambda)(e^{\beta(J+h)} - \lambda) - e^{-2\beta J} = 0 \quad (485)$$

$$\iff \lambda^2 - 2\lambda e^{\beta J} \cosh(\beta h) + 2\sinh(2\beta J) = 0 \quad (486)$$

$$\iff \lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left(\cosh(\beta h) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right). \quad (487)$$

Il faut savoir refaire la construction de la matrice de transfert, mais le calcul explicite de ses valeurs propres ne sera pas demandé en question de cours. On trouve que les valeurs propres sont bien réelles, comme il se doit pour une matrice symétrique, et $\lambda_+ > \lambda_-$. On a alors

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N \left(1 - \frac{\lambda_-^N}{\lambda_+^N} \right) \underset{N \rightarrow \infty}{\sim} \lambda_+^N. \quad (488)$$

Seule la plus grande valeur propre compte dans la limite thermodynamique. On a donc le résultat final pour la fonction de partition *exacte* du modèle d'Ising 1D :

$$Z = e^{N\beta J} \left(\cosh(\beta h) + \sqrt{\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right)^N. \quad (489)$$

A partir de la définition (472) de la fonction de partition, on voit que l'aimantation est donnée par

$$m = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N S_i \right\rangle = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial \log Z}{\partial h}. \quad (490)$$

On peut calculer cette dérivée peu sympathique pour obtenir

$$m = \sinh(\beta h) \frac{1 + \cosh(\beta h) \left(\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J) \right)^{-1/2}}{\cosh(\beta h) + \left(\cosh^2(\beta h) - 2e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J) \right)^{1/2}}. \quad (491)$$

On voit que l'aimantation moyenne est toujours nulle en l'absence de champ ($h = 0$) : le modèle d'Ising 1D ne présente pas de transition de phase paramagnétique-ferromagnétique. Par ailleurs, m est toujours une fonction continue de h , peu importe la température : il n'y a jamais de changement brutal de l'aimantation en fonction du champ comme dans la solution champ moyen (voir Série 12). Il faudrait résoudre le modèle en dimension plus grande que 1 pour avoir une transition de phase.

La méthode de la matrice de transfert est en fait très puissante : elle peut-être généralisée pour calculer exactement la fonction de partition d'un système 1D avec n'importe quel type d'interaction (pas seulement des interactions entre proches voisins). Ces solutions par matrice de transfert sont utilisées notamment pour décrire le comportement d'électrolytes dans des milieux poreux.