

Introduction

Le but de la physique statistique est de relier les équations microscopiques de la physique (telles que l'équation de Schrödinger ou la relation de Newton) aux situations observées macroscopiquement, telles que les lois de la thermodynamique classique, ce qui permettra de valider les deux modèles, ou de calculer des quantités ou paramètres manquants à partir d'expériences ou de considérations fondamentales. Historiquement, Boltzmann a ainsi pu faire de grandes avancées dans la démonstration de la vraisemblance de l'hypothèse atomique, non prouvée expérimentalement à son époque.

Au delà de deux particules considérées, les équations microscopiques ne sont pas en général solubles mathématiquement, et très difficilement solubles sur un ordinateur numérique ; les situations sont dites « ergodiques » ou chaotiques, c'est à dire que le comportement de chaque atome ou particule composant le système est pratiquement imprévisible, bien que les équations qui le décrivent soient déterministes dans le cas de la mécanique classique; cependant ces équations sont instables, et la moindre perturbation dans l'état initial du système résulte en une divergence complète des solutions (« effet papillon ») qui, finalement, explorent de façon aléatoire toutes les possibilités laissées par les lois de conservation telles que la loi de conservation de l'énergie. L'idée est alors de faire de cette faiblesse une force, et de calculer des grandeurs moyennes macroscopiques en supposant que les grandeurs microscopiques sont aléatoires. Pour cela, il nous faut commencer par quelques rappels de probabilités qui nous permettront de calculer des valeurs moyennes (ou espérances), technique essentielle à retenir dans ce cours avec les lois de probabilités usuelles de la physique (Boltzmann, Poisson, Gauss, Fermi-Dirac, Bose-Einstein) dont nous allons successivement établir les expressions.

Ce cours très résumé (en particulier en termes d'exemples en magnétisme et physique du solide, traités dans d'autres cours) a été établi à partir des sources suivantes, sans compter les ressources en ligne surtout disponibles en anglais :

B.Diu D.Lederer B.Roulet Physique Statistique (Editions Hermann)

P.Atkins Chimie Physique (Editions de Boeck)

J.Rossel Précis de physique expérimentale et théorique (Editions du Griffon Neuchâtel)

R.Balescu Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics (Wiley)

1. *Rappels de probabilités*

La probabilité P est définie dans la tradition française comme la limite de la fréquence d'un événement pour un nombre infini d'essais

$$P = \frac{\bar{w}}{\bar{\Omega}} \quad ; \quad \bar{w} = \text{nombre des cas favorables}$$

$$\bar{\Omega} = \text{nombre des cas possibles}$$

on distingue deux cas :

*premier cas : cas dénombrable où $\bar{\Omega} = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_{\bar{\Omega}})$

*deuxième cas : cas indénombrable où la variable x est aléatoire, dans ce cas $P(X \leq x) = F(x)$

telle que $f(x) = \frac{dF(x)}{dx}$ où $F(x)$ est la cumulative

$$P(x \in E) = \int_{x \in E} dF(x) = \int_{x \in E} f(x) dx$$

Dans la tradition anglo-saxonne (Bayésienne) la probabilité d'un événement est sa vraisemblance a priori. Ce type d'approche est plutôt réservée au traitement du signal.

1.1 *Loi des grands nombres *

-L'espérance $E(X)$ des observations tend vers la moyenne des valeurs. C'est la somme des valeurs pondérées par leurs probabilités.

$$\bar{X}_n = \frac{1}{n} (X_1 + X_2 + \dots + X_n) \quad \text{Valeur moyenne des observations dans le cas d'équiprobabilité}$$

$$E(X) = \int X dF(X) \quad \text{dans le cas continu}$$

$E(X) = \sum_i x_i f(x_i)$ en revenant au cas discret (par un peigne de Dirac) ; on retrouve la « formule de la moyenne »

Exemple 1

Chercher l'espérance $E(X)$ d'un dé

$$E(X) = \left(\frac{1}{6} + \frac{2}{6} + \frac{3}{6} + \frac{4}{6} + \frac{5}{6} + \frac{6}{6} \right) = 3,5$$

Exemple 2

Chercher l'espérance $E(X)$ d'une roulette qui rapporte « 36 fois la mise » (la mise unité + 35 fois celle ci...le gain n'est donc que de 35 dans le cas favorable, et il y a un zéro qui rajoute une possibilité)

$$E(X) = \left(\frac{-1 * 36}{37} + \frac{35}{37} \right) = -\frac{1}{37} \quad \text{donc plus on joue, plus on est sûr de perdre son argent}$$

La variance (écart type) est définie par

$$V(X) = E(X^2) - (E(X))^2$$

1.2 *Distribution binômiale *

Soit n expériences donnant un résultat « oui » ou « non » avec la probabilité p .

Exemple

Considérons n lancers de dé. On veut compter le nombre de 1 avec $p = \frac{1}{6}$ par exemple.

soit $f(k, n, p)$ la probabilité d'avoir k succès de probabilité p (« oui ») ET $n-k$ échecs de probabilité $1-p$. L'ordre de ces succès n'a pas d'influence sur le résultat puisque l'addition est commutative ; on peut par exemple avoir un « 1 » sur le premier jet OU sur le dernier pour la même somme.

La probabilité composée (avec un 'ET') est le produit des probabilités de chaque événement s'ils sont indépendants (pour avoir k succès sur n lancers indépendants).

Dans le cas d'un 'OU' cette probabilité est la somme des probabilités de chaque événement : on regroupe les différentes possibilités par le facteur

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \text{ nombre de combinaisons} = \text{nombre de façons d'avoir } k \text{ succès pour } n \text{ essais sans}$$

tenir compte de l'ordre. Finalement en multipliant les éléments du « et » (succès au premier ET au deuxième essai par exemple) et en additionnant les éléments du « ou » (succès au premier ET au deuxième essai OU au deuxième et au troisième OU au premier et au dernier...etc)

$$f(k, n, p) = C_n^k p^k (1-p)^{n-k}$$

Cette distribution est dite binômiale car elle rappelle le développement de $(a+b)^n$

Exercice

Calculer l'espérance $E(X)$ de cette distribution.

$$E(X) = \sum_{k=0}^n k f(k, n, p)$$

$$E(X) = \sum_{k=0}^n k C_n^k p^k (1-p)^{n-k}$$

$$E(X) = \sum_{k=0}^n \left(\frac{k n! p^k (1-p)^{n-k}}{(n-k)! k!} \right)$$

$$E(X) = \sum_{k=0}^n \left(\frac{n! p^k (1-p)^{n-k}}{(n-k)! (k-1)!} \right)$$

$$E(X) = np \sum_{k=1}^n \left(\frac{(n-1)! p^{(k-1)} (1-p)^{(n-k)}}{(n-k)!(k-1)!} \right) = np \sum_{k=0}^{n-1} \left(\frac{(n-1)! p^{(k)} (1-p)^{(n-k-1)}}{(n-k-1)!(k)!} \right)$$

en utilisant la formule du binôme

$$(a+b)^n = \sum_k C_n^k a^k b^{(n-k)}$$

en remarquant donc que

$$1 = 1^{(n-1)} = (p + (1-p))^{(n-1)} = \sum_{k=0}^{n-1} \left(\frac{(n-1)! p^{(k)} (1-p)^{(n-k-1)}}{(n-k-1)!(k)!} \right)$$

on obtient

$$E(X) = np$$

formule à retenir pour la suite.

Calculons désormais à titre d'exercice

$$E(X^2) = \sum k^2 f(k, n, p)$$

on pose $m = n-1$ et $k = s+1$

et avec un raisonnement similaire on obtient

$$E(X^2) = np((n-1)p + 1) - (np)^2$$

La variance vaut donc

$$V(X) = E(X^2) - (E(X))^2 = np((n-1)p + 1) - (np)(np) = np(1-p)$$

1.3 *Approximation normale*

$f(k, n, p) = C_n^k p^k (1-p)^{n-k}$ avec k désormais supposé être une variable réelle proche de la valeur np (espérance)

On cherche le maximum de f ou de façon équivalente (le logarithme étant monotone) de $\ln(f)$

$$\ln(f) = \ln(C_n^k) + k \ln(p) + (n-k) \ln(1-p)$$

puisque $C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$ et la formule de Stirling (pour le logarithme de la factorielle) donne approximativement $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$ alors

$$\frac{d \ln(f)}{d k} = \ln(n-k) - \ln(k) + \ln(p) - \ln(1-p)$$

si $k = np$ alors $\frac{d \ln(f)}{d k} = 0$

donc $k = np$ correspond au maximum de $\ln(f)$. En développant au deuxième ordre autour de la valeur np

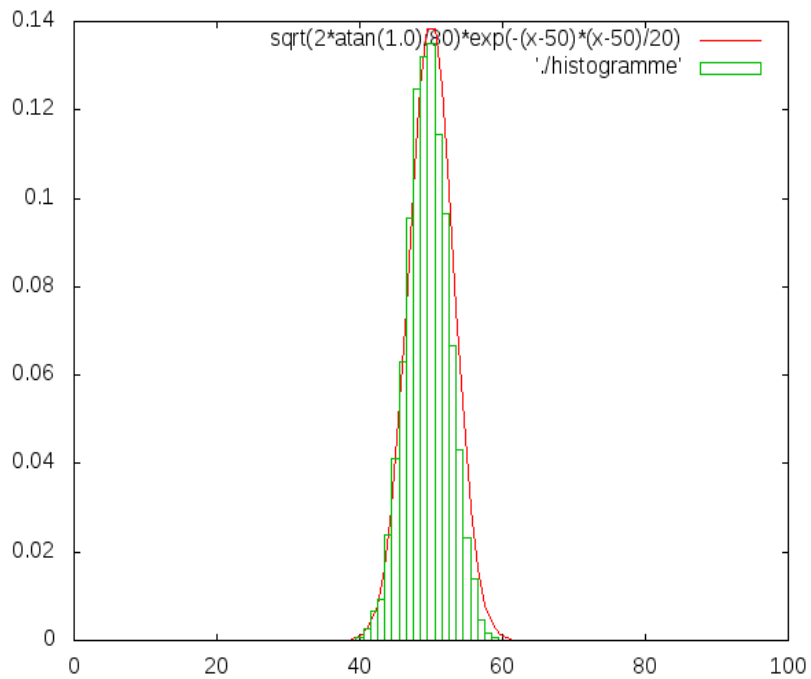
$$\ln(f(k)) = \ln(f(np)) + \frac{(k-np)^2}{2!} \frac{d^2 \ln(f(np))}{d k^2}$$

$$\frac{d^2 \ln(f(k))}{d k^2} = -\frac{1}{k} - \frac{1}{n-k}$$

si $k = np$

$$\frac{d^2 \ln(f(k))}{d k^2} = -\frac{1}{np(1-p)} = -\frac{1}{\text{Var}(X)}$$

donc $f(k, n) = f(np) e^{\frac{-(k-np)^2}{2 \text{Var}(X)}}$ ce qui constitue l'approximation dite « normale » (courbe de Gauss).



Comparaison de l'histogramme calculé avec des « tiroirs » de taille 1, et obtenu pour la somme de 100 nombres aléatoires entre 0 et 1 (expérience répétée sur ordinateur 10000 fois) et l'approximation normale, qui avec une variance de 10 coïncide avec le résultat de l'expérience. En effet, l'addition étant commutative, le résultat de cette expérience de moyenne évidemment égale à 50 est bien décrit par la distribution binômiale (l'ordre des facteurs n'importe pas).

1.4 * Loi de Poisson *

Reprenons $f(k, n) = C_n^k p^k (1-p)^{n-k}$ et supposons désormais $p \ll 1$ et $n \gg 1$ (événement de faible probabilité, et expérience répétée un grand nombre de fois : par exemple, nombre de coups de pied de cheval reçus par des soldats dans l'armée prussienne, premier exemple historique d'application de cette loi, ou exemple de la désintégration radioactive).

Alors :

$$\frac{f(k, n)}{f(k-1, n)} = \frac{C_n^k p^k (1-p)^{n-k}}{C_n^{k-1} p^{k-1} (1-p)^{n-k+1}} = \frac{p(n-k+1)}{k(1-p)}$$

si $p \ll 1$ et $k \ll n$: $\frac{f(k, n)}{f(k-1, n)} = \frac{pn}{k}$

or on a montré que l'espérance $E = np$ alors $\frac{f(k, n)}{f(k-1, n)} = \frac{E}{k}$

par conséquent $\frac{f(k-1, n)}{f(k-2, n)} = \frac{E}{k-1}$

or $f(0, n) = (1-p)^n$ et donc $f(k, n) = \frac{E^k (1-p)^n}{k!}$ (1)

d'autre part nous avons supposé que $p \ll 1$ alors $f(0, n) = (1-p)^n \approx 1 - np$

or $(1 - np) \approx e^{-E}$ alors $(1-p)^n \approx e^{-E}$ (2)

les deux équations (1) et (2) conduisent à :

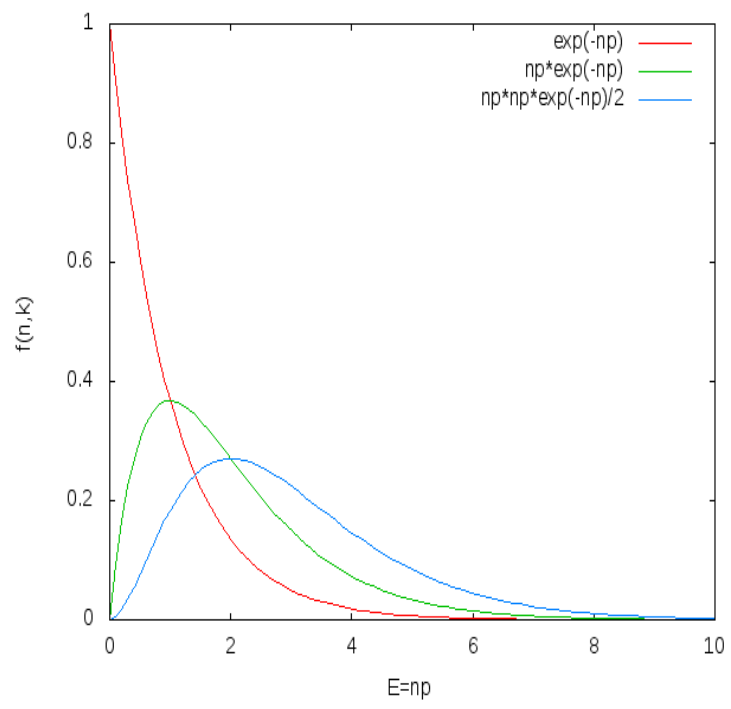
$$f(k, n) = \frac{E^k e^{-E}}{k!} \text{ nommée distribution de Poisson}$$

or $e^E = 1 + E + \frac{E^2}{2!} + \dots + \frac{E^k}{k!} + \dots$

$$\sum_{k=0}^{\infty} f(n, k) = e^E e^{-E} = 1 \quad \text{: la condition de normalisation est satisfaite}$$

La distribution de Poisson nous donne donc la probabilité que k événements se produisent par exemple pendant un certain intervalle de temps où l'espérance d'un événement est E . On comprend bien que la probabilité que 0 événements se produisent décroisse rapidement avec le temps, que la probabilité que 1 événement se produise est faible pour les temps courts, augmente pour les temps proches de l'intervalle considéré, et diminue pour les temps plus longs alors que la probabilité d'en avoir plus de 1 augmente à son tour, etc.

représentation graphique de $f(k, n)$ en fonction de k



2. *Distribution d'états micro-canonique*

Nous allons commencer par considérer une situation microscopique isolée, traitée d'abord en mécanique quantique, mais en supposant que les atomes ou molécules constituant le système sont certes identiques, mais « discernables » (Boltzmannions) dans le sens où on peut les suivre au cours du temps et les identifier individuellement (pas de recouvrement des fonctions d'onde quantiques).

On considère donc N atomes, molécules ou particules dont l'énergie totale E est fixée à dE près.

Ces N molécules identiques mais discernables sont distribuées par paquets de n_i sur des niveaux quantifiés d'énergie ϵ_i avec par convention $\epsilon_0=0$. Par conséquent

$$N = \sum_i n_i \quad \text{et} \quad E = \sum_i n_i \epsilon_i$$

-On suppose que les n_i sont à l'équilibre (ne changent pas au cours du temps) ou proches de l'équilibre (petites fluctuations).

-On suppose que toutes les distributions donnant une même énergie E sont équiprobables.

On définit le poids W d'une distribution des molécules sur les niveaux : $W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots}$.

Le lecteur est encouragé à prendre l'exemple de quelques petits systèmes (2 atomes sur 3 niveaux, 3 atomes sur 2 niveaux, etc) pour se convaincre de la validité de cette formule dans le cas de particules identiques mais discernables.

Cherchons la configuration dominante, ce qui correspond au maximum de W et donc au maximum de $\ln(W)$. Comme

$$\ln(W) = \ln(N!) - \sum_i \ln(n_i!)$$

d'après la formule de Stirling pour le logarithme :

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N$$

On a alors: $\ln(W) = N \ln(N) - \sum_i n_i \ln(n_i)$ puisque $N = \sum_i n_i$

L'extrémum serait a priori donné par $d \ln(W) = \left(\sum_i \partial \ln \frac{W}{\partial n_i} d n_i \right) = 0$

On ne peut pas écrire directement que chacune des dérivées partielles est nulle car les dn_i ne sont pas indépendants (la somme des n_i est fixée à N , et de plus $E = \sum_i n_i \epsilon_i$). On utilise donc la théorie des multiplicateurs de Lagrange, qui permet, en différenciant chacune de ces deux contraintes, en les multipliant par les facteurs α et β d'obtenir des variations indépendantes des n_i en les rajoutant à l'équation de départ, soit

$$d \ln(W) = 0 \quad \text{alors} \quad d \ln(W) = \left(\sum_i \partial \ln \frac{W}{\partial n_i} d n_i \right) + \alpha d n_i - \beta \epsilon_i d n_i = 0$$

$$\sum_i \partial \left(\frac{N \ln(N) - n_i \ln(n_i) + \alpha - \beta \epsilon_i}{\partial n_i} \right) d n_i = 0$$

alors: $-\ln\left(\frac{n_i}{N}\right) + \alpha - \beta \epsilon_i = 0 \implies \ln\left(\frac{n_i}{N}\right) = \alpha - \beta \epsilon_i$

donc $\frac{n_i}{N} = e^{\alpha - \beta \epsilon_i}$

et comme $\sum_i n_i = N$ on a donc $\sum_i N e^{\alpha - \beta \epsilon_i} = N$

soit $e^\alpha \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = 1$ ce qui fixe le premier multiplicateur de Lagrange $e^\alpha = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$

Donc la probabilité P_i de trouver le système sur le niveau i est : $P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$

C'est l'état le plus probable du système à l'équilibre. On reconnaît une distribution de Boltzmann déjà vue en théorie cinétique des gaz (distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses).

On définit la fonction de partition q (parfois notée z par :

$$q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

avec la probabilité $P_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q}$. Nous verrons plus tard en comparant certains résultats avec ceux

de la thermodynamique classique que $\beta = \frac{1}{k_b T}$ avec: k_b : constante de Boltzmann égale au rapport de la constante des gaz parfaits et du nombre d'Avogadro, et T la température absolue (en Kelvin)

Exemple 1

Soit un système à deux niveaux d'énergie $\epsilon_0 = 0$ et $\epsilon_1 = \epsilon$, calculer la probabilité $P(\epsilon_0)$ et $P(\epsilon_1)$ de trouver le système dans chacun des deux niveaux.

Solution

La fonction de partition de ce système est : $q(\epsilon) = 1 + e^{-\beta \epsilon}$

alors la probabilité vaut $P(\epsilon_i) = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q} \implies P(\epsilon_0) = \frac{e^{-\beta \epsilon_0}}{1 + e^{-\beta \epsilon}} \implies P(\epsilon_0) = \frac{1}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$

et $P(\epsilon_1) = \frac{e^{-\epsilon_1}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}$. La somme des probabilités est bien égale à 1.

Exemple 2

Chercher la fonction de partition d'un oscillateur harmonique quantique en fixant le premier niveau à 0 (en principe $\epsilon_i = \hbar \omega (i + \frac{1}{2})$, mais on prendra $\epsilon_i = i\epsilon$).

Solution

La fonction de partition d'un oscillateur harmonique est :

$q = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\beta\epsilon}$ On peut remarquer que c'est une suite géométrique de raison $r = e^{-\beta\epsilon}$ et de premier terme égal à 1

d'où $q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}}$: fonction de partition d'un oscillateur harmonique

Exemple 3

Calculer l'énergie moyenne \bar{E} d'un oscillateur harmonique quantique

Solution:

$$\bar{E} = \sum_{i=0}^{\infty} E_i \cdot P_i \quad (\text{espérance de l'énergie})$$

$$\text{or } P_i = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{q} \quad \text{et } E = \epsilon_i \quad \text{alors } \bar{E} = \frac{1}{q} \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

$$\text{On remarque que } \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i} = -\frac{d e^{-\beta\epsilon_i}}{d\beta} \implies \bar{E} = -\frac{1}{q} \frac{dq}{d\beta} \quad \text{d'où } \bar{E} = -\frac{d \ln(q)}{d\beta}$$

On a la fonction de partition d'un oscillateur harmonique: $q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}}$ déterminée précédemment

Donc, pour N oscillateurs harmoniques $\bar{E} = -N \frac{d \ln(q)}{d\beta}$

donc l'énergie moyenne d'un système de N oscillateurs harmoniques vaut : $\bar{E} = \frac{N\epsilon e^{-\beta\epsilon}}{1 - e^{-\beta\epsilon}}$. On peut remarquer qu'à basse température (grand β) cette énergie moyenne se concentre sur le premier niveau.

2.1*Étude d'un gaz parfait*

On néglige les interactions entre les particules, alors l'énergie totale est purement cinétique. Pour une particule confinée dans une boîte de taille l par un potentiel infini le Hamiltonien vaut

$$H = T = \frac{P^2}{2m} \text{ avec } P \text{ sa quantité de mouvement}$$

*A une dimension

Posons l'équation de Schrödinger stationnaire

$$H \psi = E \psi \quad ; \text{ avec } E = \frac{P^2}{2m} \text{ et } P = -i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \implies H \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi$$

-Les conditions aux limites fixes sont :

$$\psi(x=0)=0 \quad \text{et} \quad \psi(x=l)=0$$

La solution de l'équation (1) s'écrit sous la forme: $\psi = A \sin(Kx + \phi)$

La première condition aux limites $\psi(x=0)=0$ donne $\phi=0$

La deuxième condition aux limites $\psi(x=l)=0$ donne $Kl = n\pi$

Condition de normalisation :

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$$

alors

$$\psi = A \sin(Kx + \phi) = A \sin(Kx) \quad \text{car} \quad \phi=0$$

On a donc en réinjectant dans l'équation de Schrödinger $E = \frac{\hbar^2}{2m} K^2 \implies E = \frac{n^2 \hbar^2}{8m l^2}$ et nous remarquons que l'énergie est quantifiée.

A trois dimensions

Le hamiltonien H s'écrit sous la forme $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$

La fonction d'onde $\psi = \psi_x \cdot \psi_y \cdot \psi_z$ peut être séparée suivant les trois directions de l'espace car l'équation est linéaire

L'énergie du système s'écrit $E = \frac{\hbar^2}{8m l^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

L'équation $E = \frac{\hbar^2}{8m l^2} n^2$ donne que l'énergie du gaz parfait unidimensionnel peut se mettre, en décalant l'indice d'un cran pour partir de 0, sous la forme:

$$\epsilon_n = (n^2 - 1) \epsilon \quad \text{avec} \quad \epsilon_1 = 0$$

la fonction de partition du gaz parfait vaut donc $q = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n}$

En supposant que l'énergie ϵ varie d'une façon continue (ce qui est acceptable pour les grandes énergies) alors: $q \approx \int_1^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} dn \implies q = \int_1^{\infty} e^{-\beta(n^2-1)\epsilon} dn$

$$\implies q = \int_0^{\infty} e^{-\beta n^2 \epsilon} dn$$

or $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ donc par symétrie (fonction paire) $q = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta \epsilon}}$

D'autre part on a $\epsilon = \frac{h^2}{8ml^2} \implies q = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta h^2}} = \frac{l}{\Lambda}$ avec $\Lambda = h \sqrt{\frac{\beta}{2m\pi}} = h \sqrt{\frac{1}{2\pi m k_b T}}$

Λ est dite longueur d'onde thermique de de Broglie. Remarquons que cette longueur est caractéristique du côté quantique du système : pour un système de grandes dimensions par rapport à elle, le système est classique. Ceci se produit pour des petites valeurs de h , des grandes masses ou des températures élevées.

Généralisation à 3 dimensions

La fonction de partition vaut $q = \frac{V}{\Lambda^3}$ à partir de la forme de l'équation de Schrödinger.

Remarquons par exemple pour l'argon dans les conditions normales de température et de pression que cette longueur d'onde de de Broglie est très faible devant les distances moyennes interatomiques, donc les atomes d'argon dans ces conditions peuvent être traités par la mécanique classique. Par contre, pour l'hélium, plus léger, aux basses températures, ou pour des électrons d'un solide à température ambiante, confinées dans une maille cristalline, la longueur d'onde de de Broglie est plus grande que les dimensions caractéristiques du problème, ce qui implique un traitement purement quantique.

Calcul de l'énergie moyenne d'un gaz parfait

En utilisant les formules vues précédemment

$$\sum n_i \epsilon_i = \bar{E}$$

$$\bar{E} = N \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_i P_i$$

$$\bar{E} = \frac{N}{q} \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\bar{E} = -\frac{N}{q} \frac{dq}{d\beta}$$

$$\bar{E} = -N \frac{d \ln(q)}{d \beta}$$

or $q = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{V}{h^3 \left(\frac{\beta}{2m\pi}\right)^{\frac{3}{2}}}$ alors $\ln(q) = \ln(V) - \frac{3}{2}(\ln(\beta) - 2\ln(h) + \ln(2m\pi))$. En dérivant seul subsiste le terme en β donc

donc $\bar{E} = \frac{3}{2} N k_b T$ avec N le nombre de particules.

-Pour n moles, le nombre de particules est $N = n N_A$ avec $N_A k_B = R$.

- la capacité calorifique vaut donc $c_V = \left(\frac{d \bar{E}}{dT}\right)_V = \frac{3}{2} R$ pour le gaz monoatomique ce qui correspond à un résultat connu en thermodynamique classique. C'est un premier argument pour identifier le paramètre β avec la température thermodynamique T
- pour le gaz diatomique nous verrons à la fin du cours que $c_V = \frac{5}{2} R$

2.2 Pression du gaz parfait en théorie cinétique

Dans un volume V égal à l'unité le nombre d'atomes de gaz parfait supposés obéir à la mécanique classique et ayant une vitesse comprise entre V_x et $V_x + dV_x$ est proportionnel au facteur de Boltzmann suivant

$$dn \propto e^{-\beta\epsilon} \text{ avec } \epsilon = \frac{1}{2} m V_x^2 \implies \epsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 \implies dn = C e^{-\beta\epsilon} \text{ et donc } dn = C e^{-\frac{1}{2} \frac{m V_x^2}{k_b T}} dV_x$$

ou $dn = C' e^{-\frac{1}{2} \frac{p_x^2}{m k_b T}} dp_x$ si on préfère exprimer en fonction des impulsions, la constante de normalisation étant différente (distribution de Maxwell-Boltzmann, établie au départ par Maxwell avec des arguments différents).

Soit N le nombre d'atomes présents dans le volume considéré

$N = \int_{-\infty}^{+\infty} dn$ et on trouve que $C' = \frac{N}{\sqrt{2\pi m k_b T}}$ en employant $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$, formule à retenir.

Considérons désormais une paroi orthogonale à l'axe Ox et comptons le nombre de chocs atomiques sur cette paroi, comme la quantité de mouvement transférée par chaque choc :

$\Delta \vec{p}_x = 2p_x$ par la règle du parallélogramme. Comme la relation de Newton s'exprime sous la forme

$$\vec{F} = m \vec{a} \text{ avec } \vec{a} = \frac{d\vec{V}}{dt}, \text{ ou } \vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

$$\vec{F} \simeq \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$$

La pression P qui s'exerce sur la paroi est la force moyenne par unité de surface. Seules les particules allant vers les x positifs vont frapper la paroi, à qui elles vont donc transférer par unité de temps Δt la quantité de mouvement $\Delta \vec{p} = 2p_x$ et donc la force \vec{F} .

Par ailleurs, le nombre de chocs dz est proportionnel à la surface considérée, plus précisément au nombre de particules présent dans un petit volume de surface ΔS et de longueur $V_x \Delta t = \frac{p_x}{m}$

Finalement

$$P = \int_0^{+\infty} -\frac{F_x}{\Delta S} dz = \int_0^{+\infty} -\frac{F_x}{\Delta S} \frac{p_x}{m} \Delta S \Delta t dn \text{ soit}$$

$$P = \int_0^{+\infty} \frac{2p_x^2}{m} \frac{N}{\sqrt{2\pi m k_b T}} e^{-\frac{1}{2} \frac{p_x^2}{m k_b T}} dp_x$$

or on sait que $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

et en dérivant par rapport à α $\int_0^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{3}{2}}$

donc
$$P = \frac{2N}{m \sqrt{2\pi m k_B T}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{1}{2 m k_B T}\right)^{\frac{-3}{2}} = \frac{2N}{m (2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} (2 m k_B T)^{\frac{3}{2}}$$
 ce qui conduit à

$$P = N k_B T = \frac{n}{V} RT$$
 pour un volume arbitraire et on retrouve bien la relation des gaz parfaits, ce qui est un deuxième argument pour justifier la valeur de $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

2.3 *Entropie dans l'ensemble microcanonique *

L'entropie, d'abord définie par Carnot et Clausius dans la première partie du XIX^{ème} siècle, est une quantité qui permet de prévoir le sens d'une réaction spontanée, par exemple le sens du transfert de chaleur entre deux objets à température différente mis en contact.

Soit S cette fonction d'état ; dans un transfert thermique cette grandeur varie de $dS \geq \frac{dQ}{T}$ (voir le cours de thermodynamique). Par exemple, lorsque deux corps à température différente sont mis en contact, ces températures s'égalisent et l'entropie totale augmente bien que le bilan des chaleurs échangées soit nul ; au passage, le désordre a augmenté.

$$dS \geq \frac{dQ}{T_1} - \frac{dQ}{T_2}$$

La théorie de Boltzmann permet de faire le lien entre l'entropie et le désordre.

A l'équilibre on définit $S = k_B \ln \Omega$ avec Ω nombre d'états accessibles au système ou encore

$S = k_B \ln W$ avec W poids de la configuration la plus probable vue au chapitre précédent. On définit encore $S = \pm k_B \sum_i P_i \cdot \ln P_i$

avec P_i probabilité de trouver le système dans l'état i

Ici S représente la néguentropie (ou entropie avec le signe -) d'information, qui permet d'évaluer la quantité de désordre du système. Cette quantité est par exemple employée en traitement du signal, ou dans les logiciels de compression de données pour en évaluer l'efficacité.

Si le système est ordonné on a par exemple un premier état

$$P_1 = 1 \quad P_i = 0 \quad \text{si } i > 1 \quad \text{donc} \quad S = 0$$

Si le système est parfaitement désordonné toutes les probabilités sont égales et $P_i = \frac{1}{\Omega}$

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad \text{et on retrouve la définition de Boltzmann.}$$

Essayons de relier ces définitions entre elles : définition de thermodynamique classique, et définition de Boltzmann, par les résultats des chapitres précédents.

On avait trouvé pour l'énergie interne $U = U(0) + \sum_i n_i \epsilon_i$ avec l'énergie « de point zéro » $U(0)$ constante.

$$\sum_i n_i \epsilon_i = \bar{E} \quad \text{et donc} \quad dU = \sum_i n_i d\epsilon_i + \sum_i \epsilon_i dn_i$$

Le premier terme $\sum_i n_i d\epsilon_i$ permet de changer les valeurs des niveaux à populations constantes (typiquement en changeant la taille de la boîte de confinement pour un gaz parfait, par exemple revoir le résultat obtenu ci dessus $\epsilon_i = \frac{h^2}{8ml^2} i^2$), donc d'apporter de l'énergie sans modifier le désordre.

Par identification avec le premier principe cette quantité correspond à du travail ordonné $\delta W = -PdV$ en présence de forces de pression uniquement

Le deuxième terme $\sum_i \epsilon_i dn_i$ permet de changer les populations à niveaux constants (changement d'énergie sans travail, donc uniquement thermique) correspondant à la quantité classique $\delta Q = TdS$ dans le cas réversible.

Finalement $dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\sum_i \epsilon_i dn_i}{T}$ on pose $\beta = \frac{1}{k_B T}$ donc $dS = \sum_i k_B \beta \epsilon_i dn_i$

A partir de la définition de Boltzmann, par ailleurs

$$dS = d(k_B \ln W)$$

Rappelons nous que $W = \frac{N!}{\prod_i n_i}$ comme démontré dans le chapitre précédent.

donc $\ln(W) = \ln(N!) - \sum_i \ln n_i!$

d'après la formule de Stirling pour le logarithme :

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N \quad \text{et} \quad \ln(n_i!) = n_i \ln(n_i) - n_i$$

On a alors

$$S = k_B \ln W = k_B (\ln N! - \sum_i \ln n_i!) \simeq k_B (N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i)$$

donc puisque $N = \sum_i n_i = \text{fixe}$

$$S = k_B \ln(W) = k_B (N \ln(N) - \sum_i n_i \ln(n_i))$$

et comme $\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \epsilon_i = 0$

comme établi précédemment, donc

$$dS = k_B d(\ln W) = k_B \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} dn_i \right) = \sum_i -k_B (\alpha - \beta \epsilon_i) dn_i \quad \text{avec} \quad N = \sum_i n_i = \text{fixe} \quad \text{et}$$

$$E = \sum_i \epsilon_i n_i = \text{fixe}$$

on a bien: $dS = \sum_i k_B \beta \epsilon_i dn_i$

Si nous reprenons la définition de l'entropie d'information

$$S = -k_B \sum_i P_i \cdot \ln P_i$$

comme $P_i = \frac{n_i}{N}$

or $N = \sum_i n_i \implies S = k_B N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$ on retrouve encore une fois le résultat donc les définitions sont cohérentes.

D'autre part nous avons démontré que

$$P_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q} \quad \text{donc} \quad S = -k_B N \sum_i \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q} (-\beta \epsilon_i - \ln q)$$

$$S = k_B N \ln q + N \beta k_B \sum_i -\epsilon_i P_i \quad \text{avec} \quad P_i = \frac{n_i}{N} \quad \text{et} \quad \sum_i n_i \epsilon_i = U - U(0) = \bar{E}$$

$$\text{soit} \quad S = k_B N \ln q + \beta k_B \bar{E}$$

ou encore

$$S = k_B N \ln q + \beta k_B (U - U(0)) \quad \text{avec} \quad U - U(0) = -\frac{N}{q} \left(\frac{dq}{d\beta} \right)$$

Remarquons que les quantités thermodynamiques S et $U - U(0)$ peuvent être calculées à partir de la fonction de partition ; nous verrons que les autres quantités usuelles (pression, énergie libre...) pourront aussi être calculées à partir de cette même fonction.

Exemple: prenons le cas de l'oscillateur harmonique puis déterminons-en l'entropie

$$P_i = \frac{e^{-\beta_i \epsilon}}{q} \quad q = \frac{1}{1 - e^{-\beta_i \epsilon}}$$

$$S = k_B N \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \right) + \beta k_B N \frac{\partial}{\partial R} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}} \quad \text{car} \quad U - U(0) = -\frac{N}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right) = N \frac{\partial \ln q}{\partial \beta}$$

$$S = -k_B N \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) + \beta k_B N \epsilon \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}}$$

$$S = k_B N \left(\frac{\beta \epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) \right)$$

ce qui nous permet d'étudier la variation de l'entropie en fonction de la température. On voit que lorsque celle-ci tend vers 0, l'entropie tend également vers 0.

3.*Ensemble Canonique*

Le système appelé précédemment ensemble microcanonique (dont l'énergie est fixée à une petite variation près) ne nous permet pas facilement d'étudier les effets de la température sur les fonctions thermodynamiques. Cet ensemble correspond, en thermodynamique classique, à « l'univers ». Dans la plupart des cas usuels, il vaut mieux considérer un système bien plus petit, inclus dans le précédent, dont l'énergie totale n'est pas fixée mais la température l'est à une fluctuation près : un système thermostaté, inclus dans un grand thermostat isolé, dont l'énergie totale est fixée, et la taille suffisamment grande pour absorber les fluctuations de température du système. Cet ensemble, en physique statistique, est dit ensemble canonique.

Le coup de génie de **Gibbs** a ainsi été de considérer un ensemble imaginaire de répliques d'un système en interaction (d'où le nom d'« ensemble ») qui peuvent échanger entre eux par exemple de l'énergie (ici l'énergie de chaque réplique n'est pas fixée mais celle de l'ensemble des répliques l'est, formant ainsi un système de grande taille, cette fois ci considéré comme un système microcanonique).

Soient des répliques constituées de N particules et un ensemble de \tilde{N} répliques formant un système micro-canonique, le poids d'une configuration est donc donné par la relation suivante:

$$\omega = \frac{\tilde{N}!}{n_0! n_1! n_2! \dots!}$$
 avec n_i nombre de répliques qui ont une énergie E_i , comme vu dans le chapitre sur l'ensemble microcanonique.

La probabilité de trouver la réplique dans l'état i est de même $P_i = \frac{n_i}{\tilde{N}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$ avec E_i l'énergie de la réplique i et $Q = \sum e^{-\beta E_i}$ fonction de partition canonique obtenue en sommant sur les répliques et non plus sur les états possibles d'une particule individuelle.

On suppose l'équipartition de l'énergie entre les répliques. En notant $\bar{E} = \frac{\xi}{\tilde{N}}$ alors l'énergie interne moyenne d'une réplique vaut $U = U(0) + \frac{\xi}{\tilde{N}}$

$$U = U(0) + \sum P_i E_i$$

$$U = U(0) + \sum E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$$
 résultat assez similaire à celui obtenu dans le chapitre précédent.

De la même façon admettons pour le moment $\omega = W^{\tilde{N}}$

pour l'entropie d'une réplique nous avons $S = k_B \ln W$ ou $S = k_B \frac{\ln \omega}{\tilde{N}}$

dans le chapitre précédent nous avons établi l'expression de l'entropie ; en reprenant pour \tilde{N} systèmes on obtient $S = k_B \beta (U - U(0)) + \tilde{N} k_B \ln q$

soit $S = \frac{U-U(0)}{T} + k_B \ln Q$ en admettant de même que $Q = q^{\tilde{N}}$. On peut donc utiliser les formules pour énergie et entropie dans l'ensemble canonique en oubliant toute mention du nombre de répliques \tilde{N} .

Pour N particules composant la réplique son énergie E_i vaut, en sommant sur les niveaux :

$$E_i = \epsilon_i(1) + \epsilon_i(2) + \dots + \epsilon_i(N)$$

donc

$$Q = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i(1) + \epsilon_i(2) + \dots + \epsilon_i(N))} \quad \text{en sommant sur les } \tilde{N} \text{ répliques}$$

$$Q = \sum_i e^{-\beta\epsilon(1)} \cdot e^{-\beta\epsilon(2)} \dots e^{-\beta\epsilon(N)}$$

Mais comme chaque particule visite tous les états (ergodicité) on peut permuter la somme sur les répliques et le produit sur les niveaux (pour s'en convaincre, prendre un exemple de 2 niveaux et 3 répliques par exemple, comme nous le ferons dans le chapitre sur les statistiques quantiques)

$$Q = \left(\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}\right) \cdot \left(\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}\right) \dots \left(\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}\right) \implies Q = q^N$$

Dans le cadre de particules identiques mais obéissant à la mécanique classique nous verrons rigoureusement dans le chapitre sur les statistiques quantiques que $Q = \frac{q^N}{N!}$

Exemple: prenons le gaz parfait à N particules

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \text{fonction de partition d'une particule}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad \text{fonction de partition pour N particules indiscernables}$$

$$\text{l'entropie vaut donc} \quad S = \frac{U-U(0)}{T} + k_B \ln Q$$

$$S = \frac{3}{2} k_B TN \cdot \frac{1}{T} + N k_B \ln q - k_B (N \ln N - N) \quad \text{avec la formule de Stirling}$$

$$S = \frac{3}{2} nR + nR \left(\ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln(nN_A + 1) \right)$$

$$\text{si on pose } \frac{3}{2} = \ln e^{\frac{3}{2}} \quad S = nR \ln \frac{e^{\frac{3}{2}} V}{\Lambda^3 nN_A}$$

Pour un gaz parfait $PV = nRT$ donc $S = nR \ln \frac{e^{\frac{3}{2}} k_B T}{P \Lambda^3}$ constituant la formule de Sackur-Tetrode qui donne l'entropie absolue d'un gaz parfait.

Si on passe d'un volume V_1 à un volume V_2 à T constante, on a :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

On peut également résoudre ce problème à l'aide du premier principe de la thermodynamique.

$$dU = dQ + dW = nC_V dT$$

$$dU = 0 \text{ car } T \text{ est constante} \quad \text{donc} \quad dQ = -dW \text{ et } dQ = PdV$$

$$\text{soit } dQ = nRT \frac{dV}{V}$$

$$\text{Or } dQ = TdS$$

$$\text{donc } dS = nR \frac{dV}{V} \text{ et } S = nR \ln \frac{dV}{V}$$

On obtient également $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ ce qui nous rassure sur la cohérence de la physique statistique et de la thermodynamique classique. Remarquons que sans le terme en $N!$ dans la fonction de partition des particules indiscernables nous n'aurions pas eu ce résultat.

4.*Approche semi-classique*

Dans l'espace des phases une particule est définie par deux coordonnées généralisées (q_i, \dot{q}_i) (positions et vitesses), et dans l'approche de Hamilton par ses positions et impulsions généralisées (q_i, p_i) . Pour N particules dans l'espace tridimensionnel usuel, nous avons donc affaire à un espace à $6N$ dimensions, la seule certitude étant que si le système est isolé (invariant par translation dans le temps) l'énergie totale E est fixée. On peut également, au cas par cas, rencontrer des quantités conservées liées à d'autres invariances, comme l'invariance par rotation qui va faire apparaître la conservation du moment cinétique total, par exemple.

Exemple: Oscillateur harmonique à 1D

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 = \bar{E}$$

A partir de l'équation ci-dessus on déduit que l'espace des phases est une ellipse définie par

$\frac{X^2}{a^2} + \frac{Y^2}{b^2} = 1$ avec $a^2 = \frac{1}{2mE}$ et $b^2 = \frac{1}{2E}$. Dans le cas d'un système multidimensionnel ou à plusieurs particules, l'espace des phases sera un produit cartésien de ces ellipses, formant une sorte de tore dans l'espace à $6N$ dimensions. Si il y a le moindre terme de couplage entre les équations du mouvement de chacune des particules, donnant lieu à des trajectoires chaotiques, ces ellipses vont se remplir, et chaque zone de l'espace des phases respectant la conservation de l'énergie sera parcourue par le système.

Ainsi toute cellule d'aire dS va être parcourue au bout d'un temps fini ; si on veut calculer la moyenne temporelle d'une quantité physique en utilisant

$$\bar{b} = \frac{1}{T} \int_0^T b(q_i(t), p_i(t)) dt$$

on pourra transformer cette moyenne temporelle en moyenne spatiale

sur l'espace des phases selon $\int F(q_i, p_i) \cdot b(q_i, p_i) dq_i dp_i$ avec F le poids de la zone (q_i, p_i) , et en intégrant sur l'espace des phases. C'est toute l'idée de la physique statistique, comme présenté dans l'introduction.

Cependant, l'inégalité de Heisenberg dit que l'incertitude sur les positions et les impulsions conjuguées est telle que $\Delta q_i \cdot \Delta p_i \geq h$

Dans l'approche dite semi-classique on suppose que l'incertitude est également répartie, et on définit des cellules de l'espace des phases de volume (dans l'espace tridimensionnel) $d\omega = h^{3N}$. Boltzmann avait eu l'intuition de ce résultat sans connaître la mécanique quantique ; en posant

$$S = k_B \ln \Omega$$

$\Omega = \frac{dV}{h^{3N}}$ avec V = volume accessible au système de l'espace des phases moyennant la conservation de l'énergie. Ainsi dans l'ensemble micro-canonique l'énergie E est fixée à dE près ce qui va définir le volume accessible au système.

Exemple du gaz parfait en mécanique quantique

nous avons déjà démontré que $k^2 = \pi^2 \left(\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} \right)$

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

Calculons le nombre de triplets fournissant une énergie inférieure à E et $n_1, n_2, n_3 \geq 0$. Ce nombre de triplets est approché par $1/8$ du volume de l'ellipsoïde correspondant dans l'espace des phases

$$n_k = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi k^3}{3} \cdot \frac{l_1 \cdot l_2 \cdot l_3}{\pi^3} \quad \text{avec} \quad V = l_1 \cdot l_2 \cdot l_3$$

$$n_k = \frac{V}{6\pi^2}$$

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{\frac{1}{2}}$$

Le nombre d'états à la surface de l'ellipsoïde (donc pour une énergie définie à dE près) vaut donc

$$\frac{dn}{dE} = \frac{dn}{dk} \cdot \frac{dk}{dE}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{V}{6\pi^2} \cdot 3k^2 \cdot \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \cdot \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E}$$

D'où $dn = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} dE$ nombre d'états accessibles au système entre E et $E + dE$

En semi-classique on s'intéresse au nombre de cellules entre E et $E + dE$

$$dn = V \frac{dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z}{h^3}$$

Si on a un gaz parfait, les particules sont libres et indépendantes, donc on a une sphère dans l'espace des phases.

$dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z = dp^3 = p^2 \sin(\theta) dp d\theta d\phi = 4\pi p^2 dp$ car on a invariance par rotation et que l'on peut donc intégrer sur les deux angles polaires

donc le nombre d'états à la surface de la sphère dans l'espace des phases vaut $dn = \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi p^2 dp$

or $E = \frac{p^2}{2m}$ donc $p = \sqrt{2mE}$ et $dp = \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} dE$

Donc:

$$dn = \frac{V}{h^3} \cdot 4\pi \cdot 2mE \cdot \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}} dE$$

$$dn = \frac{V}{h^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} dE \quad \text{avec} \quad h = 2\pi \hbar$$

$dn = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} \cdot (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} dE$ on retrouve la même expression que dans l'approche quantique, qui doit cependant être multipliée par $2S + 1$ pour tenir compte du spin.

5.*L'ensemble grand canonique*

Dans l'ensemble grand canonique, μ (potentiel chimique), volume et température sont fixés. Le nombre de particules est par contre variable : on peut voir cet ensemble comme une inclusion d'un tube à essai ouvert à l'intérieur d'un système fermé et thermostaté (ensemble canonique), lui-même inclus dans un univers à énergie conservée (ensemble micro-canonique).

Soit V le volume du système thermostaté traité dans l'ensemble canonique, composé du système grand-canonique étudié, de volume V_1 supposé petit. Alors en notant V_2 le volume du reste du système on a

$$V_1 + V_2 = V$$

De même pour le nombre de particules

$$N = N_1 + N_2$$

Soit P_1 la probabilité de trouver le système grand canonique dans l'état considéré. Cette probabilité est proportionnelle au nombre d'états accessibles au système, en étudiant l'ensemble microcanonique dans lequel il est inclus. Alors

$$P_1 \propto e^{\frac{S}{k_B}}$$

en inversant la formule de Boltzmann pour l'entropie S de ce système microcanonique. Etudions $S = S(E, N)$ à V constant. Un développement autour de la valeur de référence du système canonique nous donne

$$S = S_0 - E_1 \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{(N, V)} - N_1 \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{(E, V)}$$

Calculons les deux dérivées partielles séparément.

Par le premier principe $dE = dQ + dW = dQ = TdS$ à V constant et N constant

donc $\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{(N, V)} = \frac{1}{T}$ dans ces conditions.

A V constant, E constante et N variable de même par définition du potentiel chimique

$$dE = 0 = dQ + dW_{\text{autre que pression}} = TdS + dW_{\text{autre que pression}} = TdS - \mu dN$$

donc $dS = \frac{\mu}{T} dN_1$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{(E, V)} = \frac{\mu}{T}$.

Finalement

$$S = S_0 - \frac{E_c}{T} + \mu \frac{N_1}{T} \quad \text{et} \quad P_1 \propto e^{\frac{1}{k_B} \left(S_0 - \frac{E_c}{T} + \mu \frac{N_1}{T} \right)}$$

On introduit la grande fonction de partition Ξ afin de calculer la constante de

proportionnalité par normalisation des probabilités :

$$\Xi = \sum e^{-\left(\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}\right)} \quad P = \frac{e^{-\left(\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T}\right)}}{\Xi} \quad \text{avec} \quad \sum_i P_i = 1$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\beta \mu N} \cdot \sum_{E, N \text{ fixé}} e^{-\beta E}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\beta \mu N} \cdot Q_N \quad \text{avec} \quad Q_N \text{ fonction de partition canonique}$$

ou encore $\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} z^N \cdot Q_N$ avec $z = e^{\beta \mu}$ fugacité de la molécule.

Pour un gaz parfait $z = 1$

Dans le chapitre sur l'entropie on a montré que :

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q$$

Si nous calculons l'énergie libre de Gibbs par la relation

$$F = U - TS$$

nous obtenons donc

$$F = -k_B T \ln Q$$

or nous avons le résultat classique

$$dF = dU - TdS$$

ou encore par le premier principe

$$dF = dW + dQ - TdS \quad \text{or} \quad dQ = TdS \implies dF = dW = -PdV$$

Donc $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T=constant}$ et encore une fois il est possible de calculer une grandeur supplémentaire (la pression) à partir de la fonction de partition.

Si on connaît P on peut déduire l'enthalpie H et l'enthalpie libre G à partir des équations suivantes:

$$H = U + PV \quad \text{et} \quad G = F + PV$$

Si maintenant on définit le grand potentiel à partir de la grande fonction de partition par $\Omega = -k_B T \ln \Xi$

calculons le nombre de particules moyen dans l'ensemble grand-canonique

$$\bar{N} = \sum N \cdot P(N) = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{N e^{-\beta(E - \mu N)}}{\Xi}$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{\mathcal{E}} \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta(E - \mu N)}$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{E} \cdot \frac{1}{\mathcal{E}}$$

$$\bar{N} = k_B T \cdot \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{E}$$

$\bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ et on obtient donc facilement le nombre moyen de particules à partir du grand potentiel. Nous verrons que cette formule trouve son utilité dans l'étude de l'adsorption de molécules sur un catalyseur par exemple, comme dans l'étude des statistiques quantiques du chapitre suivant.

6.*Statistiques quantiques*

6.1 Généralités

En mécanique quantique, on étudie typiquement la probabilité de présence $\rho(x)dx$ d'une particule entre x et $x+dx$. La densité de probabilité de présence est calculée en représentation x par

$\rho = |\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x)$ avec Ψ vecteur d'onde complexe et, ρ ayant un sens physique.

De façon plus formelle on introduit un vecteur d'onde abstrait (indépendant de la représentation) $|\Psi\rangle$ qui peut par exemple décrire plusieurs particules simultanément.

Par exemple pour deux particules 1 et 2 la fonction d'onde permettant de calculer la probabilité de trouver la particule 1 en \vec{r}_1 et en même temps la particule 2 en \vec{r}_2 n'est pas forcément un produit des fonctions d'ondes individuelles : il peut y avoir corrélation ou anticorrélation des particules, qui ne sont pas forcément indépendantes, a fortiori s'il existe une interaction entre celles-ci, comme l'interaction coulombienne entre électrons :

$$|\Psi\rangle = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle \neq |\Psi_1(\vec{r}_1)\rangle \cdot |\Psi_2(\vec{r}_2)\rangle$$

On comprend donc que cet aspect quantique va modifier la façon de compter le poids de chaque configuration en physique statistique.

Ainsi ces deux particules peuvent-être soit:

-différentes (par exemple un électron et un proton, ...) on pourra utiliser les statistiques de Boltzmann telles que vues dans les chapitres précédents

-identiques (par exemple : deux électrons)

Dans ce cas, il y a deux possibilités, soit les particules sont:

-discernables, comme par exemple des boules de loto numérotées, ou deux électrons nettement séparés (à distance suffisamment grande pour que leurs fonctions d'onde ne se recouvrent pas en pratique)

-indiscernables; comme par exemple deux électrons suffisamment proches à l'instant initial pour qu'ils se recouvrent, et donc qu'on ne puisse savoir lequel est lequel.

On introduit l'opérateur permutation P_{12} des deux électrons, sous l'effet duquel la densité de probabilité de présence ne doit pas changer si les particules sont indiscernables.

$$P_{12}\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Pour la fonction d'onde cela donne donc $P_{12}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$ ou $P_{12}|\Psi\rangle = +|\Psi\rangle$ car en appliquant deux fois l'opérateur on doit retrouver la situation initiale $P_{12}P_{21}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$

Le signe « - » définit les fermions et « + » les bosons

Théorème spin-statique

Il se trouve que le spin (moment de rotation intrinsèque) des particules élémentaires est quantifié : entier , ou demi-entier (par quanta de \hbar ou $\frac{1}{2}\hbar$).

Le spin entier correspondant aux bosons et le demi-entier aux fermions.

Par exemple, comme médiateurs des interactions fondamentales, nous avons dans le « modèle standard » de la physique des particules :

-Spin « 0 »: les photons

-Spin « 1 »: les médiateurs de l'interaction nucléaires faible (bosons W et Z) et forte (gluons)

-Spin « 2 »: graviton (médiateur de la gravitation, non encore mis en évidence expérimentalement).

Et comme particules, nous avons:

Spin « 1/2 »:

-les baryons (neutrons et protons)

-les leptons (électrons)

Il est à noter qu'on peut associer des particules qui vont à leur tour composer leurs spins ; ainsi, en associant des fermions (typiquement deux électrons dans le cas de la supraconductivité, ou un noyau ayant un certain nombre de hadrons associés à un certain nombre d'électrons périphériques comme dans le cas du rubidium) on peut obtenir un boson.

6.2 Fonction de partition et facteur quantique

Considérons une fonction d'onde bâtie à partir de deux fonctions d'onde individuelles :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_1(\vec{r}_1)\rangle \cdot |\Psi_2(\vec{r}_2)\rangle - |\Psi_1(\vec{r}_2)\rangle \cdot |\Psi_2(\vec{r}_1)\rangle)$$

Attention : cette fonction d'onde ainsi composée, sans pour autant forcément décrire exactement la réalité, n'est donc pas un produit de fonctions d'onde individuelles qui serait une approximation encore plus mauvaise ! Pour plus de détails, se référer aux chapitres concernant la méthode de Hartree-Fock et ses extensions dans le cours de physique/chimie quantique ou de modélisation microscopique de la matière.

Soit P_{12} : fonction de permutation

on a donc: $P_{12}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$.

Si on considère deux niveaux (2 électrons)

si $|\Psi_1\rangle = |\Psi_2\rangle$ alors $|\Psi\rangle = 0$ ce qui est inacceptable vu l'exigence de normalisation des probabilités de présence dans l'espace entier.

C'est le principe de Pauli, qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper la même configuration quantique (si on tient compte des spin $+1/2$ et $-1/2$).

On peut établir l'expression du poids W d'une conformation en tenant en plus compte de la dégénérescence éventuelle g_i d'un niveau (c'est à dire qu'on peut classer les niveaux par « numéro », mais regrouper les niveaux de même énergie sous la même étiquette ; dans le cas de l'atome d'hydrogène, en première approximation, le niveau n_i est dégénéré $2n_i^2$ fois.

-Dans le cas des Boltzmannions (particules discernables)

l'expression du poids W s'écrit :
$$W = \frac{\prod_i g_i^{n_i} N!}{\prod_i n_i!}$$

-Dans le cas des Fermions l'expression du poids W s'écrit :
$$W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

-Dans le cas des Bosons l'expression du poids W s'écrit :
$$W = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

Considérons l'exemple de deux particules à répartir sur deux configurations quantiques d'énergie 0 et ϵ non dégénérées.

. Dans le cas des Boltzmannions, toutes les possibilités sont autorisées, et il y a deux façons, les

particules étant discernables, d'obtenir l'énergie ϵ , et une seule façon d'obtenir les énergies 0 et ϵ .

Dans le cas des Fermions, une seule possibilité est autorisée si on ne veut pas que deux particules soient sur le même niveau. Pour les Bosons, toutes les possibilités sont autorisées mais les particules étant indiscernables il n'y a qu'une seule façon d'obtenir l'énergie ϵ . Résumons les valeurs de la fonction de partition Q dans ces trois cas :

<u>Deux boltzmannions</u>	<u>Deux fermions</u>	<u>Deux bosons</u>
$W = \frac{N!}{\pi \cdot n_\alpha!}$ $Q = 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}$ $Q = (1 + e^{-\beta\epsilon})^2 = q^2$ <p><u>dans ce seul cas la factorisation est possible</u></p>	$Q = e^{-\beta\epsilon}$ $Q \neq (1 + e^{-\beta\epsilon})^2$	$Q = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}$ <p>ici $Q \neq (1 + e^{-\beta\epsilon})^2$</p>

Formule générale

Pour les Boltzmannions $Q = \sum_{n_\alpha} \frac{N!}{\pi_\alpha \cdot n_\alpha!} \cdot e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha \epsilon_\alpha}$

$Q = [\sum_\alpha e^{-\beta \epsilon_\alpha}]^N$ comme déjà vu et constaté sur l'exemple.

Pour les Fermions ou les Bosons la fonction de partition canonique est difficilement exprimable sous forme de produit, mais en passant dans l'ensemble grand canonique la grande fonction de partition vaut

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n_\alpha} e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha \epsilon_\alpha} \quad \text{avec} \quad N = \sum_\alpha n_\alpha$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_\alpha} \pi_\alpha (ze^{-\beta \epsilon_\alpha})^{n_\alpha} \quad \text{en permutant somme et produit}$$

$$\Xi = \pi_\alpha \sum_{N=0}^{\infty} (ze^{-\beta \epsilon_\alpha})^{n_\alpha}$$

Dans le cas des bosons

n_α va de 0 à l'infini puisque toutes les conformations quantiques sont autorisées.

$$\Xi = \pi_\alpha \cdot \frac{1}{1 - ze^{-\beta \epsilon_\alpha}} \quad (\text{on reconnaît la somme d'une progression géométrique.})$$

Le nombre moyen de particules vaut $\bar{N} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln(\Xi)$ comme vu dans le chapitre sur le grand-canonique

$$\text{donc } \bar{N} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \left(\pi_\alpha \cdot \frac{1}{1 - z e^{-\beta \epsilon_\alpha}} \right) \text{ et } \bar{N} = -z \frac{\partial}{\partial z} \sum_{n_\alpha} \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon_\alpha})$$

$$\text{d'où } \bar{N} = \sum_{\alpha} \left(\frac{z e^{-\beta \epsilon_\alpha}}{1 - z e^{-\beta \epsilon_\alpha}} \right)$$

Dans le cas des fermions

n_α ne peut valoir que 0 ou 1 vu le principe d'exclusion de Pauli donc la fonction de partition s'écrit sous la forme : $\Xi = \pi_\alpha \cdot (1 + z e^{-\beta \epsilon_\alpha})$

Par conséquent le nombre moyen de particules est : $\bar{N} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln(\pi_\alpha \cdot (1 + z e^{-\beta \epsilon_\alpha}))$

$$\bar{N} = z \frac{\partial}{\partial z} \sum_{n_\alpha} \ln(1 + z e^{-\beta \epsilon_\alpha}) \text{ d'où } \bar{N} = \sum_{\alpha} \left(\frac{z e^{-\beta \epsilon_\alpha}}{1 + z e^{-\beta \epsilon_\alpha}} \right)$$

Le nombre moyen de particules sur un niveau est donné par: $\bar{n}_\alpha = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n_\alpha} n_\alpha e^{-\beta n_\alpha \epsilon_\alpha}$

$$\bar{n}_\alpha = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_\alpha} \ln \Xi$$

Dans le cas des fermions on a $\bar{n}_\alpha = \frac{z e^{-\beta \epsilon_\alpha}}{1 + z e^{-\beta \epsilon_\alpha}}$ et dans le cas des bosons on a $\bar{n}_\alpha = \frac{z e^{-\beta \epsilon_\alpha}}{1 - z e^{-\beta \epsilon_\alpha}}$. En

factorisant on obtient le facteur quantique : $f(\epsilon_\alpha) = \frac{1}{\frac{1}{z} e^{\beta \epsilon_\alpha} \pm 1}$ ou $f(\epsilon_\alpha) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} \pm 1}$

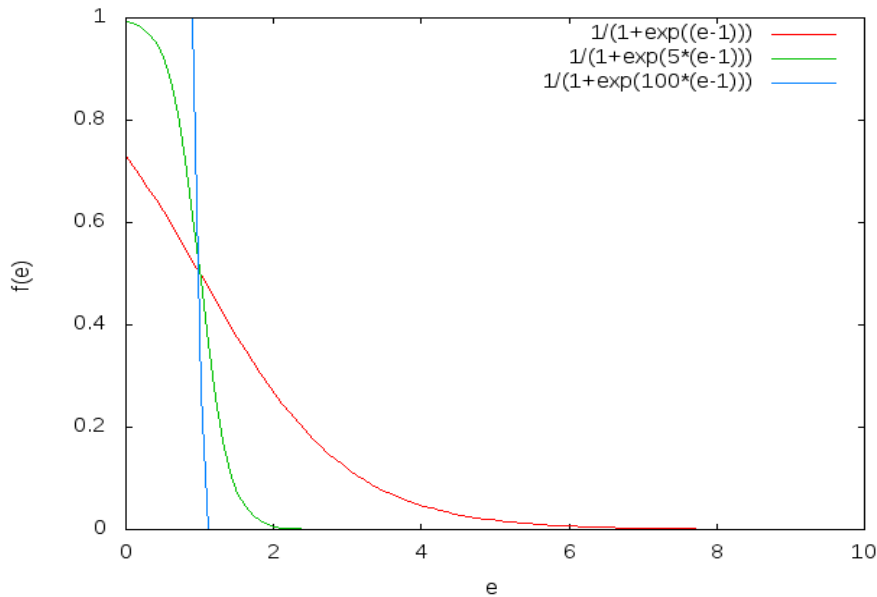
« + » dans le cas des fermions et « - » dans celui des bosons

-Dans le cas des bosons on parle de la distribution de Bose-Einstein (1924)

-Dans le cas des fermions on parle de la distribution de Fermi-Dirac (1926)

si $1 \ll e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)}$ alors le facteur quantique vaut environ $f(\epsilon_\alpha) \approx e^{\beta \mu} e^{-\beta \epsilon_\alpha}$
donc on retrouve la distribution de Boltzmann dans les deux cas.

Dans le cas de la distribution de Fermi-Dirac le facteur quantique peut également s'écrire sous la forme $f(\epsilon_\alpha) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon_\alpha - \epsilon_F)}}$ avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et ϵ_F appelé « Energie de Fermi », identifiée au potentiel chimique, et correspondant à l'énergie du dernier électron « empilé » à température nulle.



- Représentation de la variation du facteur quantique de Fermi-Dirac en fonction de ϵ_α pour différentes températures (ou valeurs de β) pour une énergie de Fermi de 1 en unités arbitraires. On voit qu'aux basses températures on passe rapidement d'un facteur 1 à un facteur 0 autour de l'énergie de Fermi, et qu'aux températures élevées on se rapproche d'un facteur de Boltzmann (exponentielle décroissante)

Dans le cas où les particules sont des bosons le facteur quantique s'écrit sous la forme :

$$f(\epsilon_\alpha) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1}$$

Pour les fermions, si la température $T \rightarrow 0$ alors $\beta \rightarrow \infty$ donc: si $\epsilon_\alpha < \epsilon_F : f(\epsilon_\alpha) \rightarrow 1$

$$\epsilon_\alpha > \epsilon_F : f(\epsilon_\alpha) \rightarrow 0$$

On a défini la fugacité de la molécule par $z = e^{\beta\mu}$

si $z \ll 1$ alors $\frac{1}{z} \gg 1$ et $f(\epsilon_\alpha) \approx z e^{-\beta\epsilon_\alpha}$ On retrouve la distribution de Maxwell-Boltzmann

Le nombre moyen des particules s'écrit: $\bar{N} = \sum_\alpha \bar{n}_\alpha = z \sum_\alpha e^{-\beta\epsilon_\alpha} = z q$

Pour le gaz parfait, la fonction de partition microcanonique q vaut:

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \text{avec} \quad \Lambda = h \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{longueur d'onde de de Broglie comme déjà vu.}$$

alors : $\bar{N} = \frac{zV}{\Lambda^3}$

$$z = \frac{\bar{N} \Lambda^3}{V} = n \Lambda^3 \quad \text{avec} \quad n \quad \text{densité volumique de particules}$$

La condition $z \ll 1$ donne $n \Lambda^3 \ll 1$

On définit la température de dégénérescence par : $n \Lambda^3 = 1$ avec $\Lambda = h \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$

$$n h^3 \left(\frac{\beta}{2m\pi} \right)^{\frac{3}{2}} = 1 \implies 2m\pi k_B T = (n h^3)^{\frac{2}{3}} \text{ d'où } T = \frac{h^2 n^{\frac{2}{3}}}{2m\pi k_B}$$

Exemple

On considère le cas de l'hélium dont le paramètre de maille est $a = 4 \text{ \AA}$. On trouve que la température de dégénérescence vaut $T \approx 3 \text{ K}$ et la longueur d'onde thermique $\Lambda \approx 5 \text{ \AA}$

La grande fonction de partition vaut $\Xi = \sum_{N=0}^{+\infty} z^N \cdot Q_N$ avec Q_N fonction de partition dans l'ensemble canonique.

On suppose que $N \approx \bar{N}$ soit $\ln(\Xi) = \ln(Q_N) + N \ln(z)$

$$\text{et } \ln(Q_N) = \ln(\Xi) - N \beta \mu = \pm \sum_{\alpha} \ln(1 \pm z e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}) - N \beta \mu$$

avec (+) dans le cas des fermions et (-) dans le cas des bosons

On suppose que $z \ll 1$ d'où $\ln(Q_N) = \pm \sum_{\alpha} (\pm z e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}) - N \beta \mu = \sum_{\alpha} (z e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}) - N \beta \mu$
en développant le logarithme au premier ordre

$$\text{Or } q = \sum_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} \text{ donc } \ln(Q_N) = z q - N \beta \mu$$

d'autre part $N = \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = \sum_{\alpha} z e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} = z q$ donc $\ln(Q_N) = N - N \beta \mu$ or

$$z = e^{\beta \mu} \rightarrow \beta \mu = \ln(z) \text{ donc } \ln(Q_N) = N - N \ln(z)$$

$$\text{comme } z = \frac{N}{q}$$

$$\ln(Q_N) = N - N \ln N + N \ln q$$

d'où $\ln(Q_N) = N - N \ln(N) + N \ln(q) = \ln(N!) + \ln(q^N)$ et donc $Q_N = \frac{q^N}{N!}$ comme annoncé dans le chapitre sur l'ensemble canonique. Q_N diminue du fait que les particules sont indiscernables

En poursuivant le développement du logarithme de la grande fonction de partition :

$$\ln(\Xi) = \pm \sum_{\alpha} \ln(1 \pm z e^{-\beta \epsilon_{\alpha}}) = \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l+1} \frac{z^l}{l} \sum_{\alpha} e^{-\beta l \epsilon_{\alpha}}$$

avec (+) pour les fermions et (-) pour les bosons

Dans le cas du gaz parfait $\sum_{\alpha} e^{-\beta l \epsilon_{\alpha}} = \frac{V}{l^2 \Lambda^3}$ en reprenant le calcul de la fonction de partition avec un l supplémentaire dans l'intégrale.

Nous obtenons pour le nombre moyen de particules $\bar{N} = z \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial z}$

6.3 Gaz parfait quantique

Pour le gaz parfait en calculant la densité numérique on obtient

$$\rho = \frac{\bar{N}}{V} = \frac{1}{\Lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} (\pm 1)^{l+1} \frac{z^l}{l^2}$$

En s'arrêtant à l'ordre $l=1$ de ces développements (pour $\ln \Xi$ et pour sa dérivée) on obtient

$$\rho = \frac{z}{\Lambda^3} \quad \text{et} \quad \ln(\Xi) = z q = \frac{zV}{\Lambda^3} \quad \text{Donc}$$

$z = \rho \Lambda^3$ et $\ln(\Xi) = \rho V$ or $\ln(\Xi) = \frac{PV}{k_B T}$ par définition de la pression dans l'ensemble grand-canonique.

$$\text{Finalement } \frac{PV}{k_B T} = \rho V \quad \text{alors} \quad P = \rho k_B T \quad P = N_A N k_B \frac{T}{V} = \frac{NRT}{V}$$

N nombre de moles

Donc $PV = NRT$ à l'ordre 1, on retrouve la relation des gaz parfaits.

A l'ordre $l=2$

$$\rho = \frac{1}{\Lambda^3} \left(z \pm \frac{z^2}{2} \right) V \quad \text{donc} \quad \rho V = zq = \frac{zV}{\Lambda^3} = \frac{PV}{k_B T} \quad \text{d'où} \quad z = \frac{\Lambda^3 P}{k_B T}$$

$$\text{Donc} \quad \frac{PV}{k_B T} = \frac{1}{\Lambda^3} \left(\frac{\Lambda^3 P}{k_B T} \pm \frac{\Lambda^6 P^2}{k_B^2 T^2 2} \right) = \rho \pm \frac{\rho^2 \Lambda^3}{2} \quad \text{et} \quad \frac{PV}{\rho k_B T} = 1 \pm \frac{\rho \Lambda^3}{2}$$

(+) pour les fermions et (-) pour les bosons.

Si les particules sont quantiques, il y a une correction de la pression par rapport à la loi usuelle des gaz parfaits classiques, même dans le cas d'un gaz parfait quantique. On retrouve une répulsion des fermions et une attraction des bosons.

Pour un système dégénéré, il faut tenir compte de la densité d'état : $g(\epsilon)$

$$\text{Le nombre de particules total vaut donc} \quad N = \int_0^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

Pour un gaz parfait non-relativiste, nous avons vu que la densité d'état est donnée par

$$g(\epsilon) = \frac{(2s+1)}{h^3} \cdot 2\pi V \sqrt{\epsilon} (2m)^{\frac{3}{2}} \quad \text{avec} \quad s \quad \text{le spin de la particule et} \quad \epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

Généralisation de l'expression de $f(\epsilon)$

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + b} \quad b=0 : \text{Maxwell Boltzmann} \quad b=1 : \text{Fermi - Dirac} \quad b=-1 : \text{Bose- Einstein}$$

Pour les **électrons** (fermions) à température nulle (où le potentiel chimique s'identifie à l'énergie de Fermi) on trouve donc
$$N = \int_0^{\epsilon_F} \left(\frac{2V}{h^3} \sqrt{\epsilon} 2\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \right) d\epsilon = \frac{8\pi}{3h^3} V (2m \epsilon_F)^{\frac{3}{2}}$$

alors $\epsilon_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{3N h^3}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} = c \rho^{\frac{2}{3}}$ avec $\rho = \frac{N}{V}$ la densité du système. On constate que l'énergie de Fermi est une fonction de la densité électronique ; la théorie dite de la « fonctionnelle de la densité », très utilisée aujourd'hui en physique et chimie quantique, procède d'une généralisation de ce type de remarque dans le cas des gaz de fermions réels.

Revenons au cas des **bosons** ; le nombre total de particules peut être divisé en :

$$N = N_0 + N'$$

N_0 : nombre de particules dans l'état fondamental où manifestement une divergence se produit au numérateur de l'expression (condensat de Bose-Einstein).

$$N' = \int_0^{\infty} \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \cdot d\epsilon \quad N' = \int_0^{\infty} \left(\frac{2\pi V \epsilon^{\frac{1}{2}} (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3 (e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1)} \right) d\epsilon \quad \text{dans le cas du gaz parfait non-relativiste}$$

on pose $\epsilon = \frac{x^2}{\beta} \implies d\epsilon = \frac{2x}{\beta} dx = k_B T dx$ alors
$$N' = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \left(\frac{x^{\frac{1}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{e^{(x-\beta\mu)} - 1} \right) dx$$

$$\text{donc } N' = \frac{2V}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \left(\frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{(x-\beta\mu)} - 1} \right) dx$$

On définit une nouvelle fonction $F_{3/2}(\alpha)$ telle que
$$F_{3/2}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left(\frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^{(x+\alpha)} - 1} \right) dx \quad \text{avec } \alpha = -\beta\mu$$

donc
$$F_{3/2} = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\sum e^{-(j+1)\alpha} \right) \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} e^{-(j+1)x} dx \right) \leq F_{3/2}(0) = 2,612 \quad (\text{résultat obtenu par calcul numérique})$$

D'où
$$N' \leq V \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2,612$$

N' est proportionnel à $T^{\frac{3}{2}}$

En dessous de la température critique T_c , N_0 va commencer à augmenter pour satisfaire $N = N_0 + N'$

$$\frac{N'}{V} = 2,612 \left(\frac{2m\pi k_B T_c}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Cas de l'hélium

$$\text{si } \rho = 0,15 \text{ g/cm}^3 \quad T_c = 3,24 \text{ K}$$

En pratique on mesure T_c et on trouve que $T_c = 2,19 \text{ K}$ donc cette théorie approximative (hypothèse du gaz parfait) donne un résultat tout de même satisfaisant.

Calcul de l'énergie interne U

$$U = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$$

$$U = \int_0^{\infty} \frac{2\pi V}{h^3} \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} \epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon$$

$$\text{On pose } \epsilon = \frac{x}{\beta} \implies d\epsilon = \frac{dx}{\beta} \text{ d'où l'énergie interne } U = \left(\frac{3k_B T V (2m \pi k_B T)^{\frac{3}{2}}}{2h^3} \right) F_{5/2}(\alpha)$$

$$\text{tel que } F_{\frac{5}{2}}(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left(\frac{x^{\frac{3}{2}}}{e^{(\alpha+x)} - 1} \right) dx$$

$$\text{or } F_{\frac{5}{2}}(\alpha) \leq F_{\frac{5}{2}}(0)$$

$$\text{D'autre part } F_{\frac{5}{2}}(0) \approx 1,341 \implies U \leq \left(\frac{3k_B T V (2m \pi k_B T)^{\frac{3}{2}}}{2h^3} \right) 1,341$$

Calcul de la capacité calorifique

$$C_V = \left(\frac{\partial U_{max}}{\partial V} \right)_V$$

$$\text{L'énergie maximale est donnée par } C_V = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \cdot 1,341$$

$$\text{Or } T_c^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} 2,612 = \frac{N}{V} \text{ donc } C_V = \frac{15}{4} \cdot \frac{1,341}{2,612} k_B N T_c^{\frac{3}{2}} T_c^{-\frac{3}{2}} = \frac{15}{4} \cdot \frac{1,341}{2,612} R n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Donc $C_V = 1,93 R n \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}$ et on obtient une capacité calorifique qui tend vers 0 quand la température tend vers 0, sans pour autant qu'il y ait le même type de discontinuité à la température critique que dans une transition de phase dite du « premier ordre » (telle que la fusion de l'eau) où la capacité calorifique présente une discontinuité correspondant à la chaleur latente de fusion.

7. *Bilan sur l'exemple des gaz parfaits et des gaz réels*

7.1 Approximation de Born-Oppenheimer d'une molécule constituant un gaz parfait

Considérons une molécule unique et libre de se mouvoir dans un volume donné (gaz parfait), formée d'atomes, eux-mêmes formés de noyaux et d'électrons. Par ordre de précision croissant dans l'approximation :

-Les électrons étant au moins 1836 fois plus légers que les noyaux, on peut considérer les noyaux immobiles quand on étudie les molécules.

-On peut considérer que les électrons suivent les noyaux.

-Au vu de la valeur de la longueur d'onde de de Broglie aux températures usuelles, les électrons sont manifestement plutôt quantiques et les positions des noyaux plutôt régies par la mécanique classique.

-La fonction d'onde se factorise sous la forme $\Phi = \Phi_e \cdot \Phi_n$.

avec Φ_e fonction d'onde des électrons et Φ_n fonction d'onde des noyaux

En toute rigueur il faudrait résoudre une équation de Schrödinger sur Φ , mais cette exigence n'est nécessaire que dans des cas très particuliers (réactions chimiques orientées par laser femtoseconde à l'échelle atomique, par exemple). Pour les positions données des noyaux, il est déjà suffisamment exigeant de résoudre les équations de Schrödinger électroniques $H_e \Phi_e = \epsilon_j^e \Phi_e$ (paramétrisées par des positions des noyaux fixes)

Finalement on peut dans cette approximation écrire de façon approchée l'énergie totale de la molécule sous la forme $\epsilon_j = \epsilon_j^T + \epsilon_j^R + \epsilon_j^V + \epsilon_j^e$

$R \rightarrow$ Rotation $T \rightarrow$ Translation $V \rightarrow$ Vibration $e \rightarrow$ Electronique

La fonction de partition s'écrit donc :

$q = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_j} = q^T \cdot q^R \cdot q^V \cdot q^E$ avec la fonction de partition de translation du gaz parfait valant

$q^T = \frac{V}{\Lambda^3}$ comme précédemment établie, et la fonction de rotation

$q^R = \sum_j (2j+1) e^{-\beta h c B j(j+1)}$ en tenant compte de la dégénérescence du rotateur quantique.

Traditionnellement on note $B = \frac{\hbar}{4\pi c I}$ avec I le moment d'inertie pour une molécule diatomique. Cette somme n'est pas exprimable, on doit recourir à une approximation numérique, par exemple en sommant sur les premiers niveaux (3 à 4). On peut également passer au continu ; dans ce cas

$$q^R \approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-A j^2} dj \approx \frac{1}{h c \beta B}$$

On peut généraliser l'expression de q^R par $q^R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{\frac{1}{2}}$

Pour une molécule polyatomique dont A, B, C sont des moments d'inertie et σ le nombre d'opérations de symétrie (3 pour l'ammoniaque, par exemple).

La fonction de partition de vibration s'écrit $q^V = q^V(1)q^V(2)\dots$ (une fonction par mode de vibration).

Mais on peut également généraliser l'expression de q^V par $q^V \approx (q^V)^{3N-6}$ avec N le nombre d'atomes.

L'énergie de vibration est : $E_V = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega = (\nu + \frac{1}{2})hc\tilde{\nu}$. On préfère en effet traditionnellement, vu les ordres de grandeur des mesures, introduire un nombre d'onde de vibration $\tilde{\nu}$ en cm^{-1} . Nous avons vu que la fonction de partition vibratoire q^V se met sous la forme

$$q^V = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \approx 1 \text{ à basse température. A haute température: } q^V \approx \frac{1}{\beta hc\tilde{\nu}}$$

De même, pour des températures peu élevées, on approche la fonction de partition électronique dans le cas Fermi-Dirac par: $q^E = g_E(1 + e^{-\beta\epsilon})$ avec g_E dégénérescence supposée identique des deux niveaux les plus bas, supposés séparés par une énergie ϵ ; cette situation est la plus courante, car à température suffisamment élevée pour exciter les niveaux suivants, on est déjà souvent en phase de dissociation de la molécule (énergie moyenne $k_b T$ supérieure à l'énergie de liaison).

Capacité calorifique

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = -k_B\beta^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \beta} \text{ et } \epsilon = \frac{-1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V$$

Représentation de la variation de la capacité calorifique en fonction de la température. Au fur et à mesure que la température augmente, on « réveille » successivement les différents termes de la fonction de partition jusqu'à passer le seuil de dissociation pour quelques milliers de K. Remarquons que la capacité calorifique d'un gaz tel que l'air ne peut pas être considérée constante si on se rapproche des températures présentes par exemple dans les moteurs à explosion.

7.2 Gaz réel: rappels

On parle de gaz réel lorsqu'il y a des interactions entre les molécules le constituant (collisions...). Les gaz réels se rapprochent des gaz parfaits quand on se rapproche des faibles densités car les interactions entre molécules sont plus faibles ; cependant, sans collisions, on peut remarquer que toutes les hypothèses de la physique statistique sont fausses, car il n'y aurait pas alors d'évolution vers l'équilibre par échange de quantité de mouvement entre molécules ou atomes, ou d'ergodicité permettant de calculer des moyennes macroscopiques en considérant les positions et vitesses comme aléatoires et explorant tout l'espace des phases autorisé, donc d'égalité des moyennes spatiales sur l'espace des phases et des moyennes temporelles.

Du point de vue macroscopique une déviation à la loi des gaz parfaits se développe :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad \text{avec des corrections} \quad \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

Au premier ordre cette équation peut se réécrire

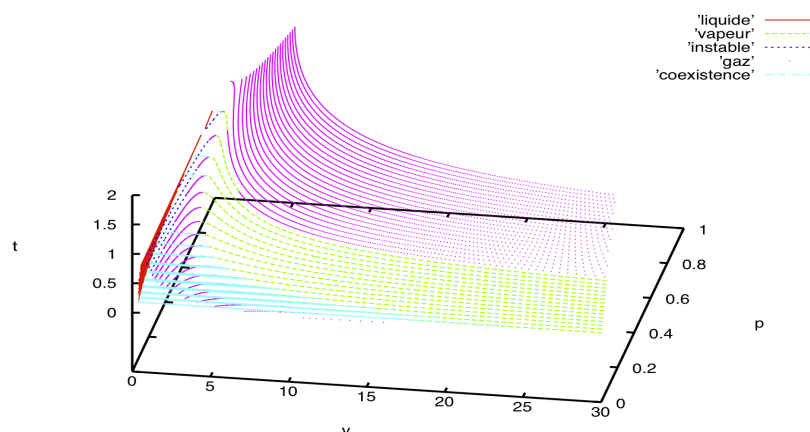
$$P(V_m - b) = RT \quad \text{avec} \quad b = \frac{B}{V_m}$$

Au second ordre

ce développement peut coïncider avec celui de l'équation de Van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

à haute température $PV_m = RT$



Représentation tridimensionnelle des courbes P,V,T régies par l'équation de Van der Waals adimensionnée (exprimée en fonction des volumes, pressions et températures critiques). A haute température on retrouve des courbes proches du gaz parfait, en dessous du point critique on a cependant une coexistence entre liquide et vapeur au vu du caractère instable des courbes. Cette

coexistence est calculable par la « construction de Maxwell » .

7.3 Fonction de partition du gaz réel

Comme nous l'avons déjà vu la fonction de partition s'écrit en trois dimensions (en négligeant les degrés de liberté de rotation, vibration, électroniques) $Q = \frac{Z}{N! \Lambda^{3N}}$ avec N le nombre d'atomes ou de molécules et $Z = \int \dots \int (e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N)$ avec V_N l'énergie potentielle d'interaction des atomes.

Dans le cas du gaz parfait $V_N=0$ et cette intégrale se réduit au volume donc $Z=V^N$. La seule contribution au Hamiltonien du gaz parfait est le terme d'énergie cinétique qui donne le terme en Λ que nous avons déjà vu.

Il est à noter que V_N dépend de toutes les coordonnées des atomes simultanément.

Par exemple, dans le cas de métaux, on a des électrons de valence quasi-libres qui participent tous à la conductivité électrique et thermique et assurent la liaison chimique. (Notons qu'on voit ces électrons former un plasma à la surface du métal. Ce plasma étant opaque à certaines fréquences électromagnétiques, on voit alors apparaître l'éclat métallique si la surface du métal n'est pas oxydée).

Pour les isolants (systèmes ioniques, covalents, gaz rares...), on peut décomposer V_N en plusieurs potentiels à 2 corps, 3 corps, etc, modélisant la liaison entre atomes ou molécules (tenant compte par exemple de l'orientation relative de deux molécules telles que l'eau)

$$V_N = \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_j(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \frac{1}{8} \sum_{i,j,k} V_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \text{ en excluant la somme sur } i=j$$

La plupart du temps on se limite cependant dans la modélisation à des potentiels à deux corps, par exemple électrostatiques dans le cas de systèmes ioniques, avec un terme répulsif exponentiel du type « Born-Mayer » pour empêcher une contraction totale d'un potentiel purement attractif.

Dans le cas des gaz rares tels que Ne; Ar ;Kr (ni trop légers comme l'hélium pour exiger un traitement quantique, ni trop lourds pour exiger un traitement relativiste des électrons).

V_N peut s'écrire sous la forme: $V_N = \sum_{i < j} V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ (on divise le terme par 2 pour ne pas compter doublement les interactions de l'atome i avec l'atome j , ou on se limite à une somme pour $i < j$)

On choisit souvent le potentiel dit de Lennard-Jones $V_{ij}(r) = 4 \epsilon [(\frac{r}{\sigma})^{-12} - (\frac{r}{\sigma})^{-6}]$ qui a un bon pouvoir descriptif pour ces systèmes, et présente des régularités analytiques permettant de facilement le dériver, par exemple, contrairement à des potentiels dits de sphères dures. On remarque que ce potentiel présente une partie attractive à longue distance correspondant à une modélisation de l'interaction dipôle-dipôle entre atomes neutres (en r^{-6}) et un terme répulsif à courte distance, la somme des deux permettant de prévoir une distance d'équilibre entre atomes et

des phénomènes tels que la liquéfaction du gaz à température suffisamment basse.

On introduit alors la fonction de distribution radiale $g(\vec{r})$ qui va nous permettre de calculer dans l'ensemble canonique le nombre de paires d'atomes moyen à la distance \vec{r} l'un de l'autre

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N-1} \overline{\sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad \text{avec la densité numérique} \quad \rho = \frac{N}{V} = \int \sum_i \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) d\vec{r} .$$

La moyenne est calculée comme dans les chapitres précédents à partir d'un facteur de Boltzmann ; les contributions cinétiques à l'énergie se compensent au dénominateur et numérateur et on obtient:

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N(N-1)} \frac{1}{Z} \int \dots \int \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

Remarquons que tous les $N(N-1)$ termes de la somme sont identiques au premier et que donc

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{Z} \int \dots \int \delta(\vec{r} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

En remarquant que le potentiel dans le cas des gaz rares ne dépend que de la distance mutuelle entre deux atomes $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$, on peut simplifier les deux premières intégrales et obtenir en décalant l'origine en \vec{r}_1 puis en posant $\vec{r}_2 = \vec{r}$

$$g(\vec{r}) = \frac{V^2}{Z} \int \dots \int e^{-\beta V_N} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N$$

On rappelle que la pression du gaz s'exprime dans l'ensemble canonique par $P = k_B T \left(\frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right)_T$

Or pour un gaz parfait la fonction de partition vaut $Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}$ donc $P = \frac{k_B T N}{V}$ et on retrouve la loi macroscopique des gaz parfaits $PV = nRT$.

Pour un gaz réel, la fonction de partition est $Q = \frac{Z}{N! \Lambda^{3N}} = \frac{Z V^N}{N! V^N \Lambda^{3N}}$ donc

$$P = k_B T \left(\frac{N}{V} + \frac{\partial \ln Z / V^N}{\partial V} \right)$$

or

$$Z = \int \dots \int (e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N)$$

Remarquons qu'en changeant de variable afin d'intégrer explicitement sur le volume V , c'est à dire en posant

$$\vec{r}' = \frac{\vec{r}}{V^{1/3}} \quad \text{on obtient}$$

$$Z = V^N \int \dots \int_0^1 (e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} (V^{1/3} |\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|)}) d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 \dots d\vec{r}'_N$$

En posant $r' = |\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|$

$$Z = V^N \int \dots \int_0^1 (e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(V^{1/3} r')}) d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 \dots d\vec{r}'_N$$

et dérivant par rapport à V on obtient donc

$$\frac{\partial Z/V^N}{\partial V} = \int \dots \int_0^1 -\frac{\beta}{6} \sum_{i \neq j} \frac{\partial V_{ij}(V^{1/3} r')}{\partial r'} \frac{r'}{V} e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(V^{1/3} r')} d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 \dots d\vec{r}'_N$$

en revenant aux variables dimensionnées et avec $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

$$\frac{\partial Z/V^N}{\partial V} = \frac{1}{V^N} \int \dots \int -\frac{\beta}{6} \sum_{i \neq j} \frac{\partial V_{ij}(r)}{\partial r} \frac{r}{V} e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r)} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

or

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N(N-1)} \frac{1}{Z} \int \dots \int \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

Dans la première équation on peut tout ramener à une intégration sur \vec{r} et on obtient

$$\frac{\partial Z/V^N}{\partial V} = \frac{-Z \beta N(N-1)}{6 V^{N+2}} \int r \frac{dV_{ij}(r)}{dr} g(r) d\vec{r}$$

donc comme

$$P = k_B T \left(\frac{N}{V} + \frac{\partial \ln Z/V^N}{\partial V} \right) \text{ en dérivant le logarithme on a deux simplifications et}$$

$$P = k_B T \left(\frac{N}{V} - \frac{\beta N(N-1)}{6 V^2} \int r \frac{dV_{ij}(r)}{dr} g(r) d\vec{r} \right)$$

en supposant que $N \approx N-1$ et en introduisant $\rho = \frac{N}{V}$ on obtient

$$P = k_B T \left(\rho - \frac{\rho^2}{6 k_B T} \int r \frac{dV_{ij}(r)}{dr} g(r) d\vec{r} \right)$$

Rappelons nous de l'expression de la fonction de densité de paires

$$\rho g(\vec{r}) = \frac{1}{N-1} \overline{\sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j)} \text{ donc } g(\vec{r}) = \frac{V}{N(N-1)} \overline{\sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

Si le gaz n'est pas parfait mais tout de même dilué, seules les interactions de paires vont intervenir dans la moyenne

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{Z} \int \dots \int \delta(\vec{r} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-\beta V_N} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

avec

$$V_N = \sum_{i < j} V_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r)$$

et finalement ne demeure que

$$g(r) = e^{-\beta V_g(r)} \text{ en supposant que la probabilité de trouver une paire à la distance } r \text{ est donnée}$$

par un facteur de Boltzmann. La normalisation de la fonction de densité de paires est manifestement correcte.

En utilisant cette formule, en reprenant l'expression de la pression puis par une intégration par parties

$$P = k_B T \left(\rho + \frac{\rho^2}{2} \int (1 - e^{-\beta V_{ij}(r)}) d\vec{r} \right)$$

Si $V_{ij} = 0$ on trouve bien le cas du gaz parfait

Exemple du gaz de sphères dures : $V_{ij} \rightarrow \infty$ pour $r < \sigma$

$$V_{ij} = 0 \text{ pour } r > \sigma$$

$$P = k_B T \left(\rho + \frac{\rho^2}{2} \int_0^\sigma d\vec{r} \right) = k_B T \left(\rho + \frac{\rho^2}{2} \frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right)$$

or $\rho = \frac{N}{V}$ donc

$$P = k_B T \frac{N}{V} \left(1 + \frac{N}{V} \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \right)$$

soit en écrivant

$$\frac{1}{1 + \frac{N}{V} \frac{2}{3} \pi \sigma^3} \approx 1 - \frac{N}{V} \frac{2}{3} \pi \sigma^3$$

en développant au premier ordre

$$P(V - N \frac{2}{3} \pi \sigma^3) = N k_B T$$

ou encore

$$P(V - b) = nRT$$

avec b demi-volume exclu des N sphères dures.

On retrouve donc bien l'équation de Van der Waals simplifiée dans ce cas, et nous avons fait le lien entre vision microscopique et macroscopique. On pourrait trouver le reste de l'équation en tenant compte d'une partie attractive du potentiel.