

## CHAPITRE

# 1

# ELÉMENTS DE BASE

## Introduction

la mécanique Statistique est une théorie atomique de la matière ; elle étudie les échanges de chaleur et de travail sur la base du comportement des atomes, des molécules ou des ions.

Les systèmes à grands nombres de particules que nous considérons en Mécanique Statistique (nombres  $N$  de particules très souvent de l'ordre de  $10^{23}$ ) sont intraitables par la mécanique habituelle de Newton du fait du très grand nombre ( $3N$ ) d'équations différentielles couplées à résoudre, avec un très grand nombre de conditions initiales ( $6N$ ). C'est pour cela qu'on utilisera la théorie des Probabilités (pour estimer la probabilité d'obtention d'un état donné du système que nous considérons), et les méthodes de la Statistique ( pour évaluer les moyennes des grandeurs physiques, qui sont les valeurs obtenues lors de mesures, ainsi que leurs écarts quadratiques moyens, assimilés aux incertitudes sur ces mesures).

## 1.1 Définitions

Entité microscopique : atome, molécule, ion , électron... C'est le constituant de base du système que nous considérons.

Système macroscopique : il est formé d'un grand nombre d'entités microscopiques ; les dimensions d'un tel système sont à l'échelle de l'homme.

**Grandeurs microscopiques** : telles que la masse  $m_i$ , la vitesse  $v_i$ , l'énergie  $\epsilon_i$ , la charge  $q_i$ , le moment magnétique  $\mu_i$  etc. . . de la particule  $i$ . Elles sont liées aux électrons, aux atomes, aux molécules . . .

**Grandeurs macroscopiques** : elles sont liées aux systèmes macroscopiques. Certaines grandeurs (telles que la masse, la charge, la vitesse, l'énergie, le moment magnétique...) ont un équivalent microscopique, d'autres (telles que la pression, la température, l'entropie) ne sont définies que pour les systèmes à grand nombre de particules; elles n'ont pas d'équivalent microscopique.

**Grandeur intensive** : elle ne dépend pas de la taille du système; ex : pression, température, masse volumique, potentiel chimique. . . .

**Grandeur extensive** : elle varie avec la taille du système; ex : masse, volume, énergie, charge électrique, entropie . . . .

**Etat macroscopique** : déterminé par les propriétés des constituants microscopiques (tels que les molécules, les atomes, les électrons. . .). Il est caractérisé par la donnée des grandeurs macroscopiques liées au système.

**phénomène macroscopique** : c'est la moyenne temporelle du mouvement moléculaire durant le temps d'observation.

**état d'équilibre** : état pour lequel, durant le temps d'observation, les propriétés macroscopiques du système sont inchangées.

**limite thermodynamique** : On considère un système formé d'un nombre  $N$  très grand de particules, enfermées dans un volume  $V$  macroscopique. Il est souvent pratique de prendre pour effectuer les sommations sur le nombre de particules  $N$  et sur le volume  $V$  la limite thermodynamique où

$$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$$

en gardant la densité de particules  $n = \frac{N}{V}$  constante.

## 1.2 Postulat de base de la théorie statistique

Le postulat fondamental de la physique statistique d'équilibre (aussi connu comme le postulat des probabilités a priori égales) est :

Étant donné un système isolé en équilibre, il se trouve avec probabilités égales dans chacun de ses micro-états accessibles.

## 1.3 Compléments de mathématiques

### 1.3.1 Moyenne et dispersion

Soit une grandeur  $u$  qui prend la valeur avec la probabilité . Sa valeur moyenne est donnée par la relation :

$$\langle u \rangle = \bar{u} = \sum_r u_r p_r$$

$\langle u \rangle$  indique la valeur centrale autour de laquelle sont distribuées les valeurs de  $u$ . Il est utile de mesurer les écarts des valeurs de  $u$  par rapport à cette valeur moyenne. On pourrait le faire à travers le terme :

$$\delta u_r = u_r - \bar{u}$$

mais sa valeur moyenne est nulle. Comme nous sommes surtout intéressés par des valeurs moyennes, l'intérêt de  $\delta u_r$  est faible. On lui préfère  $\Delta u$  qui est la dispersion (ou la variance, ou l'écart quadratique moyen) définie par :

$$\Delta^2 = \overline{(u - \bar{u})^2} = \sum_r p_r (u - \bar{u})^2$$

**Exemple :** considérons un étudiant prend des notes au premier semestre comme suits ; 12,9, 10,5, 9,5, 10,9

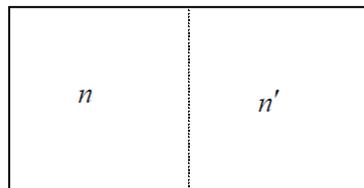
Moyen : 10

Dispersion : 0.866 Dispersion relative :  $\frac{\Delta u}{u} = 0.0866$

### 1.3.2 Equilibre et fluctuations

On considère un gaz parfait de  $N$  dparticules dans une boîte de volume  $V$ , à la température  $T$ . On considère des particules discernable se déplaçant sur des trajectoires classiques.

Supposons que cette boîte soit en verre et partageons-la par un plan imaginaire en deux parties égales. Sachant qu'une particule a la même probabilité de se trouver dans la moitié gauche que dans la moitié droite.



La probabilité  $p(n)$  d'avoir  $n$  particules dans la moitié gauche (et donc  $n' = N - n$  particules dans la moitié droite)est donné par :

$$p(n) = \frac{C_N^n}{2^N} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{1}{2^N} \quad (1.1)$$

où  $2^N$  est Le nombre de configurations possibles, et  $C_N^n$  est le nombre de combinaisons de  $n$  particules prises parmi  $N$ .

La valeur moyenne du nombre de particules à gauche est :

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n p(n) = \frac{N}{2} \quad (1.2)$$

La valeur la plus probable  $n_*$  est celle qui rend  $p(n)$  maximal, ou, ce qui est équivalent,  $\log p_n$  maximal :

$$\left( \frac{d \log p(n)}{dn} \right)_{n=n_*} = 0$$

ce qui conduit à :

$$n^* = \frac{N}{2} = \bar{n}$$

L'écart quadratique moyen de  $n$  particules :

$$\Delta n = \frac{\sqrt{N}}{2} \quad (1.3)$$

L'écart quadratique moyen  $\Delta n$  est adopté comme l'incertitude sur  $\bar{n}$ . L'incertitude relative vaut :

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.4)$$

### 1.3.3 Approximation de Stirling

Sachant que :

$$\log(n!) = \sum_{i=1}^n \log(i) \quad (1.5)$$

nous constatons que le calcul de  $\log(n!)$  est fastidieux pour grand  $n$  ; c'est pourquoi on utilise l'approximation de Stirling :

$$\log(n!) = n \log(n) - n + \frac{1}{2} \log(2\pi n) \quad (1.6)$$

Quand est très grand  $n$ , on peut se contenter de l'expression simplifiée :

$$\log(n!) = n \log(n) - n \quad (1.7)$$

avec une bonne approximation. Notons que cette approximation entraîne que :

$$\frac{d \log(n!)}{dn} = \log(n) \quad (1.8)$$

### 1.3.4 Distribution binomiale

Considérons une marche au hasard sur un axe : une personne fait un pas vers la droite avec une probabilité  $p$  et un pas à gauche avec la probabilité  $q$ . Comme seuls ces deux cas sont possibles, nous avons :

$$p + q = 1 \quad (1.9)$$

La probabilité  $p(n)$  que, après  $N$  pas, la personne ait effectué  $n$  pas vers la droite (et donc  $N - n$  pas vers la gauche) est :

$$p(n) = C_N^n p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \quad (1.10)$$

Nous avons alors

$$\sum_n p(n) = (p + q)^N = 1 \quad (1.11)$$

La valeur moyenne  $\bar{n}$  est le nombre moyen de pas vers la droite; elle a pour expression :

$$\bar{n} = \sum_n np(n) = p \frac{d}{dp} (p+q)^N = Np \quad (1.12)$$

La dispersion est telle que :

$$\Delta n^2 = \bar{n}^2 - \bar{n}^2 = Npq \quad (1.13)$$

### 1.3.5 Distribution gaussienne

La densité de probabilité :

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \exp\left(-\frac{(x-b)^2}{2a^2}\right) \quad (1.14)$$

est la distribution de Gauss. Elle est normalisée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) ds = 1 \quad (1.15)$$

La valeur moyenne de  $x$  est :

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} xp(x) ds = b \quad (1.16)$$

L'écart quadratique moyen est :

$$\Delta x^2 = \bar{x}^2 - \bar{x}^2 = a \quad (1.17)$$

### 1.3.6 Multiplicateur de Lagrange

Considérons une fonction  $f$  de  $n$  variables indépendantes :  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  sa différentielle au point  $x(x_1, x_2, \dots, x_n)$  s'écrit :

$$df = \frac{df}{dx_1} dx_1 + \dots + \frac{df}{dx_n} dx_n \quad (1.18)$$

Une condition nécessaire pour que la fonction  $f$  possède un extremum (max ou min) en un point  $x$  est que  $df = 0$  soit :  $\frac{df}{dx_1} = \frac{df}{dx_2} = \dots = \frac{df}{dx_n}$ . Supposons maintenant qu'il existe une contrainte entre les variables  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , autrement dit; il existe une certaine relation fonctionnelle entre ces variables :  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$  Dans ce cas on a  $n - 1$  variables indépendantes. On peut alors soit :

- Exprimer  $x_n = (x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \Rightarrow f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$  (1ère méthode)
- utiliser les multiplicateurs de Lagrange (2ème méthode) :

$$f \rightarrow f \pm \lambda g \Rightarrow d(f \pm \lambda g) = 0 \Rightarrow \frac{f}{x_i} \pm \lambda \frac{g}{x_i} = 0; i = 1, \dots, n$$

. On obtient dans ce cas  $n$  équations avec une autre équation  $g=0$  ce qui va faire  $n + 1$  équations pour  $n + 1$  inconnus :  $x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda$

$\lambda$  : Multiplicateur de Lagrange.

En introduisant autant de multiplicateur qu'il y a des contraintes, on généralise ce procédé au cas des fonctions soumises à plusieurs contraintes ( $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ )

### 1.3.7 Fonction Gamma

La fonction Gamma d'Euler est définie par l'intégrale :

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad x \in \mathfrak{R} \quad (1.19)$$

Pour  $x = 1 \Rightarrow \Gamma(1) = 1$  et on peut montrer facilement par intégration par partie puis par récurrence que (si  $x \in \mathbb{N}$ ) :

$$\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1) = (x-1)(x-2)\dots\Gamma(1) = (x-1)! \quad (1.20)$$

On en déduit que  $x!$  peut être calculé pour  $x$  réel :

$$x! = \Gamma(x+1) = \int_0^{\infty} t^x e^{-t} dt = \int_0^{\infty} t^x \ln t e^{-t} dt \quad (1.21)$$

La fonction gamma admet les propriétés suivantes :

$$\Gamma(1-x)\Gamma(x) = \frac{\pi}{\sin(\pi x)}$$

$$\Gamma(x)\Gamma(x + \frac{1}{2}) = 2^{1-2x} \sqrt{\pi} \Gamma(2x)$$

Ceci permet de définir les premières valeurs usuelles suivantes :

$$\Gamma(1) = 1 \quad \Gamma(2) = 1 \quad \Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi} \quad \Gamma(-\frac{1}{2}) = -2\sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad \Gamma(-\frac{3}{2}) = \frac{4\sqrt{\pi}}{3} \quad \Gamma(3) = 2$$

### 1.3.8 Volume d'une hypersphère en dimension quelconque

Nous avons souvent besoin de calculer le volume  $V_n(R)$  d'une hypersphère dans  $\mathfrak{R}^n$ , de rayon  $R$  donné, c.-à-d. un espace à  $n$  dimensions, ce volume est donné par :

$$V_n(R) = \frac{2\sqrt{\pi^n}}{n\Gamma(\frac{n}{2})} R^n \quad (1.22)$$

et le surface de hypersphère est donné par :

$$S_n(R) = \frac{2\sqrt{\pi^n}}{\Gamma(\frac{n}{2})} R^{n-1} \quad (1.23)$$

Volume d'une sphère ;

$$V(R) = \frac{2\sqrt{\pi^3}}{3\Gamma(\frac{3}{2})} R^3 = \frac{4}{3} \pi R^3$$

et surface de sphère :

$$S(R) = \frac{2\sqrt{\pi^2}}{\Gamma(\frac{3}{2})} R^{3-1} = 4\pi R^2$$

### 1.3.9 Quelques constantes physiques fondamentales :

Nous présentons ici les valeurs de quelques constantes que nous utiliserons souvent dans ce cours.

**Constante de Boltzmann :**  $k = 1.3810^{23} J/k$

**Constante de Planck :**  $h = 6.6210^{-34} Js$

**Nombre d'Avogadro :**  $N_A = 6.0210^{23}$

**Masse du proton :**  $m_p = 1.6710^{-27} kg$

**Masse du neutron :**  $m_n = 1.6710^{-27} kg$

**Masse de l'électron :**  $m = 910^{31} kg$

**Vitesse de la lumière dans le vide :**  $c = 310^8 m/s$

**Charge élémentaire :**  $e = 1.610^{-19} C$

**Conditions normales :**  $T = 273k$   $P = 1atm$   $V = 22.4l$

## 1.4 Le formalisme de la physique statistique

### 1.4.1 Micro-états et macro-états

Un macro-état est un système macroscopique constitué de  $N$  particules (atomes, molécules..) décrit par des grandeurs macroscopiques :  $N, V, E, Q(\text{charge}), P(\text{pression})$ ..... On s'intéressera en particulier à :  $-N$  : fait le lien entre microscopique et macroscopique –  $V$  : délimite le système –  $E$  : est une quantité conservée (pour un système isolé) et existe à la fois au niveau microscopique et macroscopique  $N, V$  et  $E$  définissent un macro-état. Comme autre grandeur utile, on peut citer la densité du gaz qui peut être utile pour décrire un mélange. On peut faire une analogie avec un mélange sel poivre :

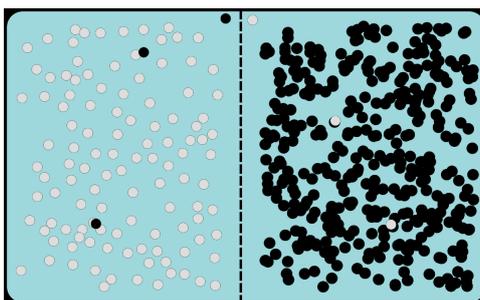


FIGURE 1.1: Analogie d'un gaz avec un mélange poivre et sel, quelques grains de sel dans le poivre et inversement changent le micro-état mais pas le macro-état

Un micro-état est un système microscopique de  $N$  particules décrit (en mécanique classique) par :

- $3N$  variables de position
- $3N$  variables d'impulsion

–  $3N$  angles d'orientation (jamais utilisées...)

un macro-état correspond un nombre gigantesque de micro-états.

### Etude d'un cas en physique quantique :

soit cinq particules discernables qui peuvent occuper des niveaux d'énergie comme c'est montré sur la figure ci-dessous  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ . Les deux cas représentés dans la figure sont deux états microscopiques



différents si on fait la différence entre les cinq particules. Chaque cas représente un microétat différent de l'autre, mais les deux représentent le même macroétat caractérisé par une énergie totale qui est la somme des énergies individuelles de chaque particule :  $E = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + 3\varepsilon_2$  et qui est justement vérifié par les deux dispositions.

## 1.4.2 Espace de phases et densité d'états

### Definition l'espace de phase

La variable collective décrivant l'ensemble des positions et impulsions des  $N$  particules est appelée "micro-état" et sera notée  $\Gamma$ . Elle "vit" dans un espace à  $6N$ -dimensions ( $3N$  composants de position et  $3N$  composants de l'impulsions) appelé **espace de phase**. La dimension de l'espace de phase peut donc être gigantesque pour un ensemble macroscopique composé de  $N = 10^{23}$  particules.

L'ensemble des points  $\Gamma(t)$  quand  $t$  varie est appelé "trajectoire dans l'espace de phase". Cette trajectoire n'est pas la trajectoire "habituelle" de l'espace  $\mathbb{R}^3$  : la trajectoire d'un pendule a une dimension dans  $\mathbb{R}^3$  est un arc de cercle, dans l'espace de phases  $(p, q)$  c'est une ellipse.

### Exemple 1

Soit un oscillateur harmonique (classique) a une dimension (masse  $m$ ). Quelle est trajectoire dans l'espace des phases ?

L'hamiltonien d'oscillateur harmonique a une dimension de masse  $m$

$$h(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m^2q^2$$

on peut écrire

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{1}{2E}m^2q^2 = 1$$

C'est l'équation d'une ellipse de demi-grands axes  $\sqrt{2mE}$  et  $\sqrt{2E/m}$ . Voir la figure????

### La densité des états dans l'espace des phases

A chaque système correspond un point ( $\Gamma$ ) dans l'espace des phases, l'ensemble statistique est représenté par un nuage de points que l'on peut associer une densité  $\rho$ . Cette densité  $\rho$  est appelée densité

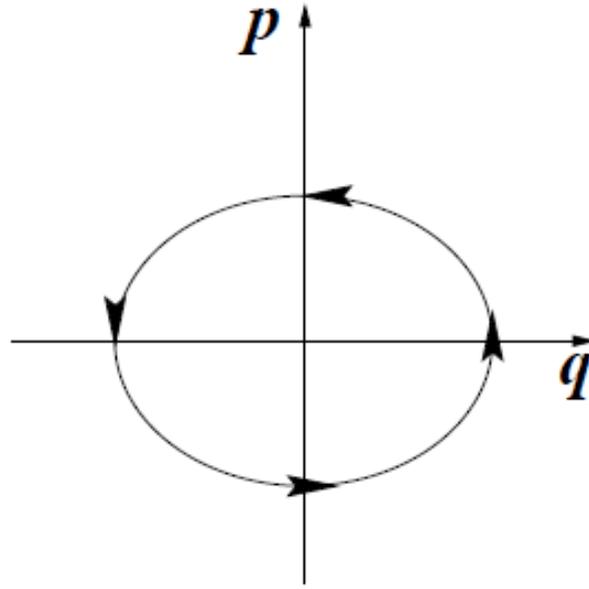


FIGURE 1.2

d'états (ou densité de phase), qui est définie comme une grandeur scalaire positive en fonction de la phase et du temps  $\rho(p_i, q_i, t) \geq 0$ .

— La densité en phase ( $\rho$ ) est normée :  $\int \rho(\Gamma, t) d\Gamma = 1$

— Le nombre de points représentatifs (nombre de micro-états accessibles)  $d\Omega$ , contenu dans le volume de l'espace des phases :  $d\Omega = d^{3N}p d^{3N}q$ , au temps  $t$  autour du point  $(p, q)$  est donné par :

$$d\Omega(\Gamma, t) = \rho(p, q, t) d^{3N}p d^{3N}q$$

— L'espace des phases est complètement spécifié par la donnée de la densité  $P(\Gamma, t)$ . La probabilité  $dP$  que le système occupe un point  $\Gamma \equiv (p, q) = (p_1, \dots, p_N, q_1, \dots, q_N)$  contenu dans le volume de l'espace des phases  $d\Gamma$  à l'instant  $t$  s'écrit :

$$dP(\Gamma, t) = \frac{\rho(p, q, t) d^{3N}p d^{3N}q}{\int \rho(p, q, t) d^{3N}p d^{3N}q}$$

### Remarques

- Les éléments d'un ensemble de Gibbs n'interagissent pas entre eux.
- Il existe une infinité de points formant l'espace des phases d'un système classique.
- Les niveaux d'énergie et les états propres d'un système décrivant une ou plusieurs particules quantiques (particule dans un puits, ...) sont discrets ; dans ce cas, l'ensemble de Gibbs est discret et la loi de probabilité associée aussi.

## 1.5 Entropie statistique

### Information manquante

Par rapport à la certitude absolue, une description probabiliste comporte intrinsèquement un certain manque d'information. Ce défaut d'information peut être mesuré par une notion empruntée à la théorie de l'information et que l'on appelle l'entropie statistique associée à une loi de probabilité. La théorie de l'information établit comment mesurer quantitativement l'information a priori que l'on peut avoir sur un système donné à partir de l'entropie statistique.

### Définition de l'entropie statistique

Soit  $\{e_m\}, \{m \in 1, \dots, \Omega\}$ , un ensemble discret d'événements possibles auquel est associée l'ensemble  $\{p_m\}$  des probabilités respectives vérifiant les relations :

$$0 \leq P_m \leq 1 \quad (1.24)$$

$$\sum_m P_m = 1 \quad (1.25)$$

- Si pour un événement  $e_{m_0}$  on a  $P_{m_0} = 1$ , cet événement certain exclut toutes les autres possibilités  $P_m = 1, m \neq m_0$  : l'information est a priori complète sur l'état du système considéré (ou sur le résultat d'une expérience relative aux événements considérés effectuée sur le système).
- Toute autre distribution des probabilités  $\{P_m\}$  introduit un manque d'information par rapport au cas précédent. Ce manque d'information est mesuré par l'entropie statistique définie selon le cas d'une distribution discrète ou continue par :

— Cas discret :

$$S(P_1, P_2, \dots, P_\Omega) = -\lambda \sum_{m=0}^{\Omega} P_m \ln P_m \quad (1.26)$$

— Cas continu :

$$S(P) = -\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} P(x) \ln P(x) dx \quad (1.27)$$

où  $P(x)$  représente la densité de probabilité de la variable aléatoire continue  $x$ , telle que  $\int_{\mathfrak{R}} p(x) ds = 1$ . Dans ces définitions,  $\lambda$  est une constante positive et a priori quelconque. Elle est fixée par les considérations spécifiques suivantes : • En Physique Statistique on choisit

$$\lambda = k_B$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann :  $k_B = \frac{R}{N_A}$ , rapport de la constante molaire des gaz parfaits classiques au nombre d'Avogadro. Ceci permet (voir plus loin dans le cours) d'identifier l'entropie statistique à l'entropie classique thermodynamique lorsque le système est à l'équilibre. • En théorie de

l'information on choisit plutôt

$$k_B = \frac{1}{\ln 2}$$

## Propriétés

Les propriétés suivantes montrent que la définition donnée de S convient pour la mesure du manque d'information concernant un système.

- S est définie positive : pour tout  $\{P_m\}$  vérifiant les conditions (??) et (??),

$$S \geq 0$$

- S est totalement symétrique : toute permutation des  $P_m$  laisse S inchangée :

$$S(P_1, P_2, \dots, P_\Omega) = S(P_4, P_2, \dots, P_\Omega) = \dots$$

- S est additive : considérons deux ensembles indépendants d'événements possibles  $\{e_m\}, m = 1.M$  et  $\{e'_m\}, m' = 1.M'$  auxquels correspondent les deux ensembles de probabilités  $\{P_m\}$  et  $\{P'_m\}$ , vérifiant les conditions générales (??) et (??). Une expérience "double" dans laquelle se produisent un événement  $e_m$  et un événement  $e'_m$  a pour probabilité :

$$P_{m,m'} = P_m \cdot P'_m \quad (1.28)$$

D'après la définition (??), l'entropie statistique associée à cette expérience double est

$$S(P_{m,m'}) = -\lambda \sum_{m=1}^M \sum_{m'=1}^{M'} P_{m,m'} \quad (1.29)$$

et, en reportant (??) dans (??), on obtient :

$$S(P_{m,m'}) = S(p_m) + S(P'_m) \quad (1.30)$$

Le manque d'information dans l'expérience double est ici la somme des manques d'information sur chacun des deux ensembles indépendants.

- L'entropie est extensive : c'est lié à l'additivité de S et on le vérifiera ultérieurement sur des exemples physiques.
- Minimum de S : l'entropie statistique s'annule lorsque l'une des probabilités vérifie  $P_{m_0} = 1$  :

$$S_{min} = 0 \quad (1.31)$$