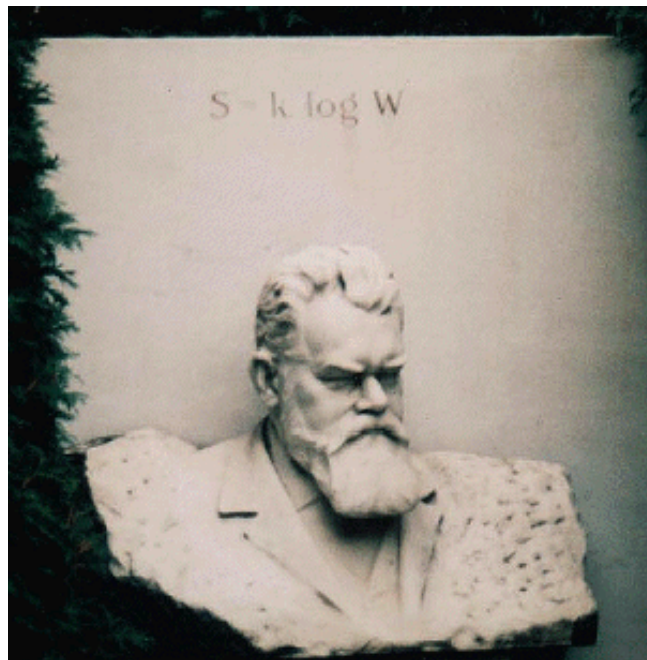


# Introduction à la Physique Statistique des Systèmes à l'Equilibre





Première partie

Introduction à la Physique  
Statistique des systèmes à  
l'équilibre



Dans cette partie, on propose une introduction à la physique statistique des systèmes à l'équilibre. Par *système à l'équilibre*, on entend un système dont les propriétés physiques n'évoluent plus dans le temps à l'échelle macroscopique. À cette échelle, les états d'équilibre sont caractérisés par un petit nombre de variables appelées variables d'état. Ces variables ne sont pas toutes indépendantes, mais reliées entre elles par des relations fonctionnelles. La célèbre équation d'état du gaz parfait :

$$p = \frac{N}{V} RT,$$

est un exemple d'une telle relation qui associe les variables d'état, pression, densité et température. Il est remarquable que la thermodynamique physique macroscopique ait été capable d'établir phénoménologiquement de telles relations, à une époque où la structure atomique de la matière était inconnue. Nous sommes désormais convaincu que toutes les propriétés physiques observées à notre échelle, dépendent en dernière analyse de la dynamique microscopique des constituants élémentaires de la matière. **L'objet de la physique statistique est d'établir les relations existant entre les variables macroscopiques, à partir des équations qui régissent le comportement de la matière à l'échelle microscopique.** Les états d'équilibre sont des états asymptotiques. On entend par là qu'un système initialement perturbé qu'on laisse ensuite évoluer librement, finit toujours par revenir à un de ces états d'équilibres sur des échelles de temps plus ou moins longues. L'étude de l'origine microscopique - donc dynamique - des mécanismes de retour à l'état d'équilibre est l'objet de la *physique statistique des systèmes hors de l'équilibre* dont nous parlerons dans une seconde partie.

Le premier chapitre contient l'essentiel du formalisme qui conduit aux principales distributions d'équilibres dans le cas des systèmes dont les composants obéissent à la mécanique classique. Ce formalisme est mis en œuvre dans le chapitre suivant dans le cas important du gaz parfait classique. Compte tenu de sa valeur d'exemple, caractéristique de la démarche de la physique statistique, vous devez vous attacher à maîtriser parfaitement le cas du gaz parfait dans les cadres canonique et grand-canonique. Le chapitre suivant traite des systèmes quantiques sans interactions, et conduit aux différentes statistiques quantiques couramment utilisées dans les applications (statistiques de Fermi-Dirac, Bose-Einstein et Planck). Dans le chapitre suivant, on expose certaines des méthodes approximatives utilisées pour traiter les systèmes en interaction (méthodes de factorisation, perturbatives et variationnelles). Enfin, le dernier chapitre est une introduction aux transitions de phase exposée dans le cadre du magnétisme.

**Les notes qui suivent n'ont pas été rédigées pour se substituer au cours, mais au contraire pour vous permettre, lors d'une deuxième lecture, d'identifier clairement les points importants.** Dans cet esprit, un certain nombre de calculs intermédiaires ne sont pas reportés dans ces notes mais seront effectués en cours. Afin de ne pas rompre l'enchaînement des idées physiques, les quelques difficultés de nature calculatoire ont été volontairement exposées en Annexe.



# Chapitre 1

## Les distributions d'équilibre

*La physique statistique et ses enjeux*

*Microétats et macroétats*

*Postulat d'entropie maximale*

*Distribution canonique*

*Entropie d'équilibre*

*Systèmes classiques*

*Potentiels thermodynamiques*

*Distribution grand-canonique*

Ce chapitre contient le cœur du formalisme de la physique statistique des systèmes à l'équilibre. L'enjeu est de déterminer la contribution, en terme de probabilité, de chacun des nombreux états microscopiques accessibles au système étudié dans la réalisation d'un état macroscopique particulier. Les notions importantes sont celles de fonctions de partition et de potentiels thermodynamiques associés.

### 1.1 La physique statistique et ses enjeux

Toutes les théories physiques développées au 18 et 19ème siècle (thermodynamique, mécanique des fluides et des milieux matériels, électromagnétisme et optique) sont des théories que l'on peut qualifier de macroscopiques ou mésoscopiques, dans la mesure où elles rendent compte des propriétés de la matière à des échelles qui, sans être souvent définies précisément, restent essentiellement appréhendables avec nos sens.

Trois caractéristiques au moins opposent ces approches avec celles qui seront développées à la fin du 19ème siècle et au début du 20ème siècle et qui conduiront à la vérification expérimentale de l'antique "hypothèse atomique" :

- les théories macroscopiques sont formulées pour des volumes et des durées petits à notre échelle mais grands par rapport aux échelles atomiques.
- les théories macroscopiques ne mettent en jeu qu'un nombre très faible (quelques unités) de variables ou de champs représentant les grandeurs physiques.

– les théories macroscopiques représentent la matière comme un milieu continu.

Dans le cas de la thermodynamique, par exemple, on obtient des lois simples en combinant quelques variables, comme la pression, la densité, la température.

Les champs électriques  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et magnétiques  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  introduits dans le cadre de l'électromagnétisme classique ne sont pas les champs créés par des particules individuelles (ions ou électrons), mais des champs moyennés sur un petit volume de l'espace et sur des durées plus longues que les temps caractéristiques microscopiques. Dit autrement, les champs  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  sont des champs lentement variables de l'espace et du temps.

La même remarque peut s'appliquer aux champs de densité, vitesse, pression ... introduits en mécanique des fluides. Le concept clé de "particule fluide" (ou "point du fluide") est caractéristique de ce point de vue :

''Ainsi, si l'on parle du déplacement d'une particule du fluide, on a en vue non pas le déplacement d'une molécule isolée, mais celui d'un élément de volume contenant un grand nombre de molécules, quoique assimilé à un point en hydrodynamique.''

<sup>1</sup>

La quantité de matière contenue dans une particule fluide ou dans une mole de gaz, met en jeu un très grand nombre de degrés de libertés microscopiques. Ceux-ci dépendent du système étudié mais sont toujours très nombreux.

Ainsi par exemple, la description d'une mole de gaz dans une approche classique, requiert la donnée de la position et de l'impulsion de chaque molécule de la mole, soit environ  $6\mathcal{N}_A$  données, où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro. Dans une approche strictement microscopique, il faudrait suivre l'évolution de cet énorme ensemble de molécules à partir de conditions initiales données, ce qui n'est pas envisageable pratiquement. Quand bien même la connaissance hypothétique de toutes les trajectoires de toutes les molécules constituant le système macroscopique serait atteinte, nous n'aurions pas pour autant de moyen opérationnel de mettre en relation ces trajectoires avec les grandeurs physiques moyennées accessibles expérimentalement.

La Physique statistique est un cadre conceptuel qui permet, au moyen d'outils statistiques (probabilité, moyenne, variance ...), de condenser l'énorme information associée aux degrés de libertés microscopiques, en un petit nombre de variables macroscopiques accessibles à l'expérience<sup>2</sup>.

## 1.2 Microétats et macroétats

Une première distinction à introduire concerne les notions d'états microscopiques (ou *microétats*) et d'états macroscopiques (ou *macroétats*).

1. Mécanique des Fluides, Landau et Lifchitz, Editions MIR, 1971.

2. Ce point de vue optimiste est en effet complètement opérationnel pour les systèmes à l'équilibre; les choses sont moins avancées pour les systèmes hors de l'équilibre.



Un microétat est la donnée de grandeurs physiques, fournies par la mécanique classique ou quantique, et qui sont définies à l'échelle microscopique. Un macroétat, au contraire, est la donnée de grandeurs physiques macroscopiques qui suffisent à caractériser complètement le système étudié à l'échelle macroscopique.

Intéressons-nous par exemple à un gaz constitué de  $N$  particules. Dans l'hypothèse où ces particules suivent les lois de la mécanique classique, un microétat particulier est défini par un ensemble de positions  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  et d'impulsions  $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$  de toutes les particules. Pour un volume  $V$  donné, il existe une infinité de tels microétats. Un macroétat caractérisant ce même gaz consistera par exemple en la donnée du triplet  $(N, V, T)$  si le gaz est compris dans un volume  $V$  fixé et que la température  $T$  est imposée par un thermostat. Un gaz dont la pression  $p$  serait maintenue constante serait quant à lui caractérisé par le macroétat  $(N, p, T)$ .

L'utilisation de la mécanique classique n'est qu'une approximation, et il convient plus généralement d'utiliser la mécanique quantique. Dans ce cas, il faut résoudre l'équation de Schrödinger, dont la solution (cf. cours de mécanique quantique) fournit un ensemble de *niveaux d'énergie* accessibles aux particules. Chacun de ces niveaux d'énergie est occupé par un certain nombre de particules, appelé le *taux d'occupation du niveau*. Pour comprendre la différence entre microétats et macroétats dans le cadre quantique, le plus parlant est de traiter un exemple. Soit un système quantique constitué de 4 particules sans interactions, que nous noterons 1, 2, 3 et 4 qui peuvent se répartir sur 2 niveaux d'énergie  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ . Considérons les 2 états représentés sur la figure suivante. Ces 2 états ne diffèrent que par la permutation des particules discernables 3

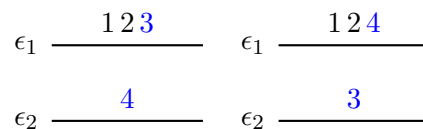


FIGURE 1.1 – Exemple de 2 microétats correspondant au même macroétat.

et 4 entre les deux niveaux d'énergie accessibles : ils constituent un exemple de 2 microétats différents. Le détail de cette répartition n'est cependant pas accessible à un niveau macroscopique. En revanche, on notera que ces deux microétats possèdent la même énergie totale  $E = 3\epsilon_1 + \epsilon_2$ , et constituent de ce fait un seul macroétat de même énergie totale. Dit autrement, un macroétat d'énergie totale fixée est déterminé par la donnée des taux d'occupation des niveaux (ici respectivement, 3 et 1). Le schéma qui suit répertorie tous les macroétats possibles pour 4 particules discernables sur 2 niveaux d'énergie ainsi que le nombre d'états microscopiques différents (les cercles représentent une des 4 particules possibles). On notera qu'il existe en général plusieurs microétats pour un même macroétat. Bien que nous donnerons un critère plus précis dans la section suivante, si l'on suppose que tous les microétats ont la même probabilité d'occurrence, le macroétat le plus probable (celui qui sera observé à nos

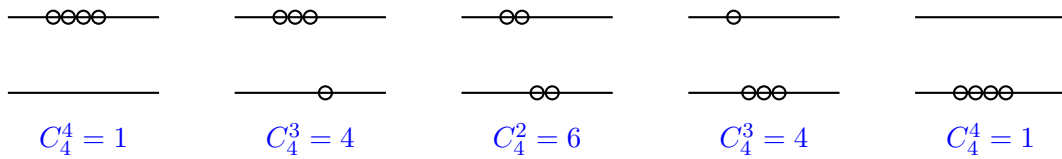


FIGURE 1.2 – Macroétats d'énergie totale différente et le nombre de microétats correspondants.

échelles) est celui qui correspond au plus grand nombre de microétats<sup>3</sup>.

### 1.3 Postulat d'entropie maximale

Le principe même de la démarche probabiliste adoptée en physique statistique, conduit à affecter à chaque état microscopique - que nous noterons génériquement  $m$  - une certaine probabilité  $p(m)$  de concourir à la réalisation d'un état macroscopique  $M$  particulier. Le problème central de la physique statistique est de déterminer cette loi de probabilité.

Une fois  $p$  connue, il sera possible de calculer la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  de n'importe quelle observable  $A$  par la formule usuelle :

$$\langle A \rangle \equiv \sum_m p(m)A(m),$$

où  $A(m)$  est la valeur particulière de l'observable  $A$  correspondant à l'état microscopique  $m$ .

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. Elle est définie par la fonctionnelle sans dimension<sup>4</sup> :

$$s[p(1), \dots, p(\Omega)] \equiv s[p] \equiv - \sum_{m=1}^{\Omega} p(m) \ln p(m)$$

où  $\Omega$  est le nombre total de microétats accessibles. Par exemple, si le macroétat  $M$  résulte, avec certitude, d'un seul des microétats, disons  $m_0$ ,  $p(m_0) = 1$  et

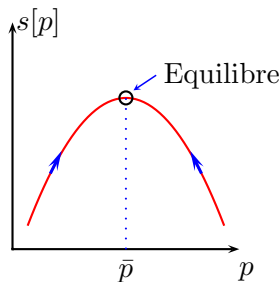
3. Selon ce critère, le macroétat le plus probable est donc celui ayant le même taux d'occupation pour tous les niveaux. C'est là ce qu'on obtient lorsque la seule variable maintenue constante est le nombre total de particules du système. On notera qu'il n'y a aucun aspect thermodynamique dans ce résultat puisque la température n'y joue aucun rôle. Nous verrons que les taux d'occupation des niveaux d'énergie les plus bas sont plus élevés pour les systèmes en équilibre avec un thermostat où l'énergie totale peut fluctuer autour d'une valeur moyenne.

4. Cette définition correspond à la définition de l'entropie selon Gibbs. On l'appelle aussi formule de Shannon.

$p(m) = 0$  pour  $m \neq m_0$ . Alors  $s[p] = 0$  c'est-à-dire qu'il ne manque aucune information. Une description probabiliste est du reste superflue dans cette situation. A contrario, le manque d'information est le plus grand lorsque tous les microétats sont également probables :  $\forall m, p(m) = 1/\Omega$ . On trouve alors<sup>5</sup>

$$s = \ln \Omega \quad (\text{équiprobabilité des microétats}).$$

Comme  $p(m)$  est une probabilité avec  $0 \leq p(m) \leq 1$ , l'entropie statistique est une fonction positive ou nulle, à concavité tournée vers le bas<sup>6</sup> (cf. figure).



Montrons d'abord que l'entropie statistique est effectivement maximale pour la distribution uniforme  $p(m) = 1/\Omega, \forall m$  lorsque le système n'est soumis à aucune contrainte. Le problème se ramène donc à déterminer le maximum de la fonctionnelle  $s[p]$ , compte-tenu de la contrainte de normalisation caractéristique des probabilités  $\sum_{m=1}^{\Omega} p(m) = 1$ . Ce problème d'extrémalisation avec contraintes peut être appréhendé par la méthode des multiplicateurs de Lagrange (cf. Annexe). Il faut donc déterminer la solution de l'équation<sup>7</sup>

$$\frac{\partial}{\partial p(m)} \left[ - \sum_{m=1}^{\Omega} p(m) \ln p(m) + \lambda_0 \left( \sum_{m=1}^{\Omega} p(m) - 1 \right) \right] = 0,$$

où  $\lambda_0$  désigne le multiplicateur associé à la contrainte. La solution évidente (le faire!), notée  $\bar{p}(m)$ , est donnée par

$$\bar{p}(m) = e^{-1+\lambda_0},$$

ce qui n'est guère parlant. Cependant,  $\lambda_0$  est déterminé par la relation  $\sum_{m=1}^{\Omega} \bar{p}(m) = 1$ , avec pour résultat la relation  $\Omega e^{-1+\lambda_0} = 1$ . La distribution d'entropie statistique maximale est donc donnée par l'expression

$$\bar{p}(m) = \frac{1}{\Omega}$$

Cette distribution uniforme qui correspond à l'absence de contraintes imposées au système, est également dite *micro-canonique*.

5. Cette définition correspond à la définition de l'entropie selon Boltzmann.

6. Il suffit d'effectuer le calcul de la dérivée seconde  $\delta^2 s / \delta p(n) \delta p(m) = -\delta_{mn} / p(m)$ .

7. En toute rigueur, la condition qui suit ne permet que de déterminer des extrema de  $s$  (maximum ou minimum). Il faudrait encore montrer que la distribution trouvée est un *maximum*, ce qui n'est pas vraiment nécessaire puisque l'entropie statistique est concave.

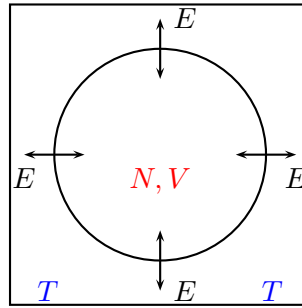


FIGURE 1.3 – Situation canonique : système à  $N, V$  fixés en équilibre avec un thermostat.

D'une façon plus générale, lorsque le système est à l'équilibre, il n'y a, a priori, aucune raison de penser qu'il y ait une quelconque différence de réalisations entre les différents microétats accessibles, ce qui doit conduire à une entropie maximale puisque le défaut d'information est alors le plus grand. Cette conviction est érigée en un principe, appelé *principe d'entropie maximale* et sert d'unique fondement à toute la physique statistique de l'équilibre. Il s'énonce ainsi :

**Un état macroscopique est à l'équilibre lorsque son entropie statistique est maximale compte tenu des contraintes imposées au système.**

Dit d'une autre façon encore : un état hors d'équilibre évoluera jusqu'à ce qu'il ne contienne pas plus d'informations que celles associées aux contraintes qui s'exercent sur lui (cf. figure).

## 1.4 Distribution d'équilibre canonique

Ce principe d'entropie maximale peut être utilisé pour déterminer la loi de probabilité  $p$  ou loi de distribution des états microscopiques d'un système à l'équilibre. En bref, on parlera de *distributions d'équilibre*.

Une situation fréquente, dite *canonique*, est celle où un système constitué de  $N$  particules comprises dans un volume  $V$  peut échanger de l'énergie avec l'extérieur. C'est le cas, par exemple, lorsque le système est en relation avec un thermostat qui impose une température  $T$ . L'énergie du système n'est plus connue d'une façon absolue, mais fluctue autour d'une valeur moyenne fixée (indirectement) par les conditions expérimentales :

$$\langle E \rangle = \sum_m p(m)E(m) = \text{Cte}$$

Pour qualifier la situation canonique, on parle aussi de systèmes  $(N, V, T)$  pour souligner quelles sont les variables non fluctuantes. Dès lors, il nous faut résoudre

l'équation

$$\frac{\partial}{\partial p(m)} \left[ - \sum_m p(m) \ln p(m) + \lambda_0 \left( \sum_m p(m) - 1 \right) + \lambda_E \left( \sum_m p(m) E(m) - \langle E \rangle \right) \right] = 0,$$

avec des notations à peu près évidentes. On trouve bien sûr  $\bar{p}(m) = e^{-1+\lambda_0+\lambda_E E(m)}$ , et en utilisant encore la contrainte  $\sum_p p(m) = 1$ , on obtient la distribution canonique (ou distribution de Gibbs-Boltzmann)

$$\bar{p}(m) = \frac{e^{\lambda_E E(m)}}{Z_c(\lambda_E)},$$

où la constante de normalisation  $Z_c(\lambda_E) \equiv \sum_m e^{\lambda_E E(m)}$  est connue sous le nom de *fonction de partition canonique*, grandeur capitale sur laquelle on reviendra dans la suite. On notera cette fois-ci que la distribution n'est pas uniforme, mais pondérée exponentiellement par l'énergie du microétat concerné.

Le multiplicateur de Lagrange  $\lambda_E$  est, quant à lui, fixé par la deuxième contrainte :

$$U = \sum_m \bar{p}(m) E(m),$$

où on a utilisé la notation traditionnelle  $U \equiv \langle E \rangle_{eq}$  pour désigner l'énergie interne des états d'équilibre en physique macroscopique. Une manipulation algébrique simple (le faire!) montre que  $\lambda_E$  s'obtient de façon implicite par l'expression :

$$\frac{\partial \ln Z_c(\lambda_E)}{\partial \lambda_E} = U$$

C'est là le moyen mathématique<sup>8</sup> pour déterminer le multiplicateur  $\lambda_E$ . La distribution canonique se trouve ainsi parfaitement caractérisée. Nous ferons cependant mieux à la section suivante en trouvant la signification physique de  $\lambda_E$ .

On peut évidemment être amené à traiter des situations plus générales où les conditions expérimentales sont telles que plusieurs variables dynamiques ne sont fixées qu'en moyenne. Désignons par  $X_1, \dots, X_\alpha, \dots$  de telles grandeurs. Dans la procédure de minimisation, on devra introduire autant de paramètres de Lagrange  $\lambda_1, \dots, \lambda_\alpha, \dots$  qu'il y a de contraintes. On montrera sans peine, que la distribution d'équilibre est donnée par

$$\bar{p}(m) = \frac{e^{\sum_\alpha \lambda_\alpha X_\alpha(m)}}{Z(\lambda_1, \dots, \lambda_\alpha, \dots)},$$

où  $Z(\lambda_1, \dots, \lambda_\alpha, \dots) = \sum_m e^{\sum_\alpha \lambda_\alpha X_\alpha(m)}$  est la fonction de partition associée. On vérifiera également (faites le!) que les multiplicateurs de Lagrange peuvent être obtenus à partir des relations :

$$\frac{\partial \ln Z(\lambda_1, \dots, \lambda_\alpha, \dots)}{\partial \lambda_\alpha} = \langle X_\alpha \rangle,$$

où on rappelle que  $\langle X_\alpha \rangle$  sont des constantes supposées connues.

---

8. pas forcément simple : les inversions sont souvent délicates.

## 1.5 Entropie d'équilibre

Il est bien sûr possible de déterminer les entropies correspondant à la distribution d'équilibre déterminée à la section précédente. On doit cependant remarquer que l'entropie statistique  $s[p]$  introduite plus haut est sans dimension, alors que l'entropie physique d'équilibre  $S$  introduite en thermodynamique macroscopique a la dimension d'une énergie divisée par une température. Selon le postulat d'entropie maximale, l'état d'équilibre macroscopique a une entropie statistique maximale, on doit donc avoir  $S \propto s[\bar{p}]$ . La constante de proportionnalité n'est autre que la fameuse constante de Boltzmann  $k_B$  ( $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  dans le système international), et on a donc<sup>9</sup>

$$S = k_B s[\bar{p}]$$

Plaçons nous dans le cadre canonique pour calculer l'entropie. Puisque  $\bar{p}(m) = Z_c^{-1} e^{\lambda_E E(m)}$ , un calcul élémentaire (le faire!) montre que

$$S = k_B \ln Z_c(\lambda_E) - k_B \lambda_E U$$

Mais comme  $U = \partial \ln Z_c / \partial \lambda_E$ , compte tenu de ce qu'on sait (ou devrait savoir) sur les transformations de Legendre (cf. Annexe A), il apparaît que  $S(U)/k_B$  est la transformée de Legendre de  $\ln Z_c(\lambda_E)$ . Autrement dit<sup>10</sup>  $\frac{dS}{k_B} = -\lambda_E dU$  et on en déduit donc que

$$k_B \lambda_E = -\frac{\partial S}{\partial U}$$

Cette formule établit un lien entre une grandeur issue de notre calcul statistique ( $\lambda_E$ ) et la fonction d'état  $S(U)$  de la thermodynamique macroscopique. Le premier principe de la thermodynamique  $dU = T dS + \delta W$ <sup>11</sup>, où  $W$  est le travail reçu par le système, montre que  $\partial S / \partial U = 1/T$ . Un usage très répandu que l'on observera dans la suite est d'utiliser la notation  $\beta = 1/(k_B T)$  pour désigner l'inverse de la température. Les expressions définitives de la distribution canonique (ou *distribution de Boltzmann*) et de la fonction de partition canonique sont donc données par :

$$\bar{p}(m) = \frac{e^{-\beta E(m)}}{Z_c(\beta)}, \quad Z_c(\beta) \equiv \sum_m e^{-\beta E(m)}$$

**Ainsi, on constate qu'à température fixée, les états microscopiques les plus probables (exponentiellement) sont les états de basse énergie.**

9. Détail macabre : cette célèbre formule  $S = k_B \ln \Omega$  est gravée sur la tombe de Ludwig Boltzmann à Vienne!

10. On peut le retrouver directement :  $d(\ln Z_c) = \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \lambda_E} d\lambda_E = U d\lambda_E$ , d'où  $d(S/k_B) = U d\lambda_E - \lambda_E dU - U d\lambda_E = -\lambda_E dU$ .

11. La notation  $\delta W$  rappelle que  $dW$  n'est pas une différentielle exacte, ce qui revient à dire que, contrairement à  $\int dU$ , l'intégrale  $\int \delta W$  dépend de la transformation envisagée.

Des expressions équivalentes peuvent être obtenues dans le cas plus général évoqué dans la section précédente. On trouve successivement (faites le!) :

$$S = k_B \ln Z(\lambda_1, \dots, \lambda_\alpha, \dots) - k_B \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \langle X_{\alpha} \rangle$$

$$\bar{p}(m) = \frac{e^{-\sum_{\alpha} f_{\alpha} X_{\alpha}(m)}}{Z(f_1, \dots, f_{\alpha}, \dots)}, \quad Z(f_1, \dots, f_{\alpha}, \dots) \equiv \sum_m e^{-\sum_{\alpha} f_{\alpha} X_{\alpha}(m)},$$

où  $f_{\alpha} \equiv -\lambda_{\alpha} = \frac{\partial(S/k_B)}{\partial \langle X_{\alpha} \rangle}$ , c'est-à-dire l'opposé de la variable conjuguée de  $\langle X_{\alpha} \rangle$  par rapport à l'entropie  $S/k_B$ .

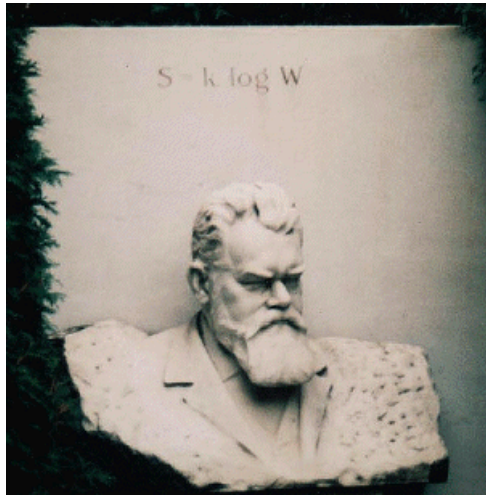


FIGURE 1.4 – Grabstein von Ludwig Boltzmann.

## 1.6 Systèmes classiques

Dans cette section, on précise, dans le cadre des particules obéissant à la mécanique classique, comment doivent être interprétées les sommes sur les "états microscopiques"  $m$  introduits plus haut, et on introduit la notion de densité d'états (le cas des particules quantiques sera traité dans un chapitre ultérieur).

### 1.6.1 Fonction de partition canonique des systèmes classiques

Il est bien connu que la dynamique d'une particule est parfaitement déterminée dans le cadre classique, dès lors que sa position et son impulsion (ou sa vitesse) sont connues à un instant particulier. Le passé ou le futur de la particule peut ensuite être obtenu - au moins en principe - par intégration des équations d'Hamilton (ou de Newton).

De même, les états microscopiques d'un système physique composé de  $N$  particules, correspondent à la donnée du couple  $(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ , c'est-à-dire à l'en-

semble des positions  $\vec{r}^N \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  et impulsions  $\vec{p}^N \equiv (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$  de toutes les particules. On pourrait donc être tenté d'interpréter la somme sur  $m$  dans les fonctions de partition comme une intégration dans l'espace de phase des positions et impulsions. Quelque chose, comme :

$$\sum_m \longrightarrow \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N$$

Cependant le produit  $dx dp_x$  est dimensionné (en J.s), et il convient, au minimum, de normaliser l'élément de volume dans l'espace des phases. La mécanique classique étant retrouvée à partir de la mécanique quantique lorsque la constante de Planck  $h \rightarrow 0$ , on ne sera pas surpris d'apprendre que le facteur de normalisation est  $h^3$  par particule. En fait, pour des particules indiscernables, il y a encore un facteur de permutation  $N!$ . Ainsi, dans le cadre classique, les formules précédemment définies (fonctions de partition, moyennes, ..) devront être interprétées avec la règle de substitution :

$$\sum_m \longrightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}} \quad (\text{canonique})$$

Si l'on omet le facteur  $N!$ , on peut montrer (cf. exercices) que l'énergie libre perdrait son caractère extensif<sup>12</sup>. Ainsi, la fonction de partition canonique des systèmes constitués de particules classiques indiscernables<sup>13</sup> s'écrit :

$$Z_c(\beta, N) = \frac{1}{N!} \int \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}} e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}$$

On peut aller un peu plus loin car les degrés de liberté d'impulsion peuvent être complètement intégrés dans le cas des systèmes classiques. En effet, l'énergie totale s'écrit :

$$E(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_N(\vec{r}^N),$$

où  $U_N$  représente l'énergie potentielle d'interaction entre les particules et/ou avec un champ extérieur. La fonction de partition peut donc s'écrire :

$$Z_c(\beta, N) = \frac{1}{N!} \left[ \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{d\vec{p}^N}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} \right] \left[ \int d\vec{r}^N e^{-\beta U(\vec{r}^N)} \right]$$

L'intégrale multiple sur les impulsions peut être calculée de façon exacte. Cela résulte des propriétés de factorisation de l'exponentielle :  $e^{-\beta \sum_i \vec{p}_i^2 / 2m} = \prod_i e^{-\beta \vec{p}_i^2 / 2m}$ , et du fait que l'on sait calculer les intégrales gaussiennes (cf. Annexe)

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{d\vec{p}^N}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} = \prod_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\vec{p}_i}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}_i^2}{2m}} = \left( \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \right)^N = \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} = \Lambda^{-3N}$$

12. C'est ce qu'on appelle *le paradoxe de Gibbs*.

13. La division par  $N!$  doit être omise lorsqu'on traite des particules discernables.



où on a introduit la longueur d'onde thermique (ou longueur de de Broglie) des particules  $\Lambda = (\beta h^2 / 2\pi m)^{1/2}$ .

On peut donc finalement écrire la fonction de partition canonique des systèmes constitués de particules indiscernables obéissant à la mécanique classique sous la forme<sup>14</sup> :

$$\begin{aligned} Z_c(\beta, N) &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Q_N(\beta, N), \\ Q_N(\beta, N) &\equiv \int d\vec{r}^N e^{-\beta U(\vec{r}^N)} \end{aligned}$$

$Q_N$  s'appelle *l'intégrale de configuration*.

**On notera en particulier que pour des particules classiques à l'équilibre thermodynamique, la loi de distributions des impulsions,  $\mathcal{P}(\vec{p}^N)$ , s'écrit, indépendamment des positions spatiales sous la forme :**

$$\mathcal{P}(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \prod_{i=1}^N (2\pi m k_B T)^{-3/2} e^{-\beta \vec{p}_i^2 / 2m}.$$

**Il s'agit de la loi de distributions des impulsions de Maxwell.**

## 1.6.2 Densités d'états et limite continue

Comme on vient de le voir dans la section précédente, nous sommes passés, dans le calcul de la fonction de partition, d'une somme a priori discrète (la somme sur  $m$ ) à une somme continue dans l'espace des phases  $(\vec{r}, \vec{p})$ , de sorte que  $\mathcal{D}(\vec{r}, \vec{p}) = h^{-3}$  peut être interprété comme une densité d'états. Autrement dit  $\mathcal{D}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p}$  comptabilise le nombre d'états compris dans le domaine  $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}] \times [\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p}]$  de l'espace des phases.

Il est équivalent, et parfois plus commode<sup>15</sup>, d'effectuer l'intégration par rapport à une autre variable continue. Considérons à titre d'exemple, le cas d'une particule classique libre, dont l'énergie s'écrit donc :

$$\epsilon \equiv \frac{\vec{p}^2}{2m}.$$

La fonction de partition canonique de la particule s'écrit donc dans ce cas simple :

$$z \equiv \int_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} = \frac{V}{h^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d\vec{p}$$

Essayons d'exprimer cette même intégrale dans l'espace des énergies  $\epsilon$ , et ainsi de définir une densité d'état dans cet espace. Les 2 seules relations utiles sont

14. Si les particules sont discernables, il faut omettre le facteur  $N!$ .

15. Nous verrons également que pour le cas quantique, où les sommes sont intrinsèquement discrètes, que ces dernières peuvent souvent être très bien approximées par des représentations continues.

les suivantes :

$$\begin{aligned} d\vec{p} &\equiv dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp, \\ d\epsilon &= \frac{p}{m} dp, \end{aligned}$$

où on a introduit la notation  $p \equiv \|\vec{p}\| = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2}$ . En combinant ces 2 équations avec la relation de définition de l'énergie  $\epsilon = p^2/(2m)$ , on trouve facilement que  $d\vec{p} = 4\pi m \sqrt{2m\epsilon} d\epsilon$ . La fonction de partition s'écrit donc également<sup>16</sup> :

$$z = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_{\mathbb{R}^+} \sqrt{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon \equiv \int_{\mathbb{R}^+} e^{-\beta\epsilon} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$$

Selon l'expression précédente  $\mathcal{D}(\epsilon)$  compte le nombre d'états compris entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$ . La densité d'états des particules libres dans l'espace des énergie s'écrit donc sous la forme :

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon}$$

Ce résultat sera retrouvé par une approche purement quantique à partir de l'équation de Schrödinger.

## 1.7 Potentiels thermodynamiques

Pour le moment, la fonction de partition  $Z_c$  n'intervient que comme une constante de normalisation à laquelle nous n'avons pas attribué de sens physique. Comme on va le découvrir à l'instant, il apparaît que ce n'est pas  $Z_c$  mais son logarithme qui aura une signification physique.

Pour s'en convaincre, substituons l'expression  $k_B \lambda_E = -1/T$  dans l'entropie d'équilibre canonique. On trouve aussitôt :

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

où on a introduit la notation  $F \equiv U - T S$  qui représente, en physique macroscopique, l'énergie libre<sup>17</sup> du système étudié. Ainsi, dans le cas canonique, le logarithme de la fonction de partition s'identifie avec l'énergie libre du système. Il est important de souligner que  $Z_c$  étant une fonction de  $\beta$ , c'est-à-dire de la température  $T$ , on retrouve - ce que vous ne devriez pas ignorer - que l'énergie libre  $F$  est une fonction "naturelle" de  $T$  :  $F = F(T)$ . Ceci découle du fait que  $F(T)$  est la transformée de Legendre<sup>18</sup> de  $U(S)$ .

Pour rendre les choses un peu plus concrètes, considérons le cas d'un fluide (gaz ou liquide), contenu dans dans un récipient de volume  $V$ , comportant  $N$

16. En utilisant le résultat  $\int_0^\infty \sqrt{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}}$ , on retrouve bien le résultat attendu  $z = V/\Lambda^3$ .

17. Précisément, l'énergie libre de Helmholtz.

18. En effet, comme  $T = \partial U / \partial S$  (par le 1er principe), on a  $F(T) = U(S) - S \frac{\partial U}{\partial S}$ .

molécules, et en équilibre avec un thermostat qui lui impose la température  $T$ . Dans cette situation simple, au cours d'une transformation où le volume varie de  $dV$  et le nombre de particules de  $dN$ , le fluide reçoit le travail  $\delta W = -p dV + \mu dN$ , où  $p$  et  $\mu$  représentent la pression et le potentiel chimique. Les 2 différentielles  $dU$  et  $dF$  peuvent alors être obtenues à partir du premier principe de la thermodynamique :

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad \Rightarrow \quad dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

Cette dernière relation est très précieuse, car elle nous permet directement de calculer l'entropie<sup>19</sup>, la pression et le potentiel chimique à partir de l'expression statistique de l'énergie libre :

$$\boxed{S \equiv -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad p \equiv -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad \mu \equiv +\frac{\partial F}{\partial N}}$$

Pour compléter le tableau, on se souviendra que l'énergie interne<sup>20</sup> a été obtenue précédemment, elle aussi, par dérivation de  $\ln Z_c$  :

$$U = -\frac{\partial \ln Z_c}{\partial \beta} = +\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta},$$

**de sorte que l'obtention des grandeurs physiques au moyen de la physique statistique, dans le cadre canonique, résulte uniquement du calcul de l'expression  $F = -k_B T \ln Z_c$ .**

## 1.8 Distribution d'équilibre grand-canonique

L'énergie libre  $F$  est un exemple de potentiel thermodynamique, précisément celui qui correspond à la situation canonique. On pourrait bien sûr déterminer un potentiel thermodynamique généralisé qui correspondrait à la situation plus générale évoquée auparavant. Cela n'est guère parlant<sup>21</sup>, et il est préférable de considérer un autre cas particulier important : la situation dite *grand-canonique*.

### 1.8.1 Systèmes $(\mu, V, T)$

Ce formalisme est utilisé lorsque lorsque l'énergie *et* le nombre de particules d'un système peuvent fluctuer. Par exemple, à travers la surface libre d'un liquide en contact avec sa vapeur, un échange permanent de molécules est possible. A la différence du cas canonique où  $N, V$  et  $T$  correspondaient aux variables non fluctuantes, le cas grand-canonique correspond au cas où  $\mu, V$  et  $T$  sont les variables sans fluctuations. En termes macroscopiques, la bonne

19. Vérifiez que la formule ci-dessous est équivalente à l'expression de l'entropie donnée dans la section précédente.

20. On peut cependant oublier cette formule, puisqu'une fois  $F$  et  $S$  calculées, on obtient directement  $U$  par  $U = F + T S$ .

21. Mais faites le quand même ...

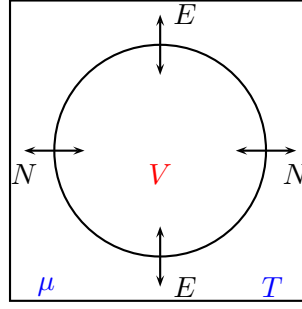


FIGURE 1.5 – Situation grand-canonique : système à  $V$  fixé en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules.

fonction d'état n'est plus l'énergie libre  $F(N, V, T)$  mais une autre fonction  $J(\mu, V, T)$ . Il est facile de passer de  $F$  à  $J$  par transformation de Legendre sur le couple<sup>22</sup>  $(N, \mu)$  :

$$J(\mu, V, T) = F(N, V, T) - N \frac{\partial F}{\partial N} = F - N \mu = U - T S - \mu N,$$

et on s'attend à ce que  $J$  joue un rôle, dans le cas grand-canonique, comparable à  $F$ , dans le cas canonique. Cette fonction ne semble pas avoir d'autre nom que l'appellation vague de *grand-potentiel*. Rappelons toutefois, qu'en vertu de l'identité de Gibbs-Duhem<sup>23</sup>, on a tout de même  $J = -pV$ . Montrons maintenant à partir du formalisme statistique que c'est bien le cas. L'expression de l'entropie donnée plus haut s'écrit dans ce cas particulier :

$$S = k_B \ln Z(\lambda_E, \lambda_N) - k_B \lambda_E \langle E \rangle - k_B \lambda_N \langle N \rangle$$

Or, un calcul direct montre que  $\langle E \rangle = \partial \ln Z / \partial \lambda_E$  et  $\langle N \rangle = \partial \ln Z / \partial \lambda_N$ .  $S(\langle E \rangle, \langle N \rangle) / k_B$  est donc la (double) transformée de Legendre de  $\ln Z(\lambda_E, \lambda_N)$ . En conséquence, on peut écrire

$$S = k_B \ln Z + U \frac{\partial S}{\partial U} + \langle N \rangle \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle},$$

où on a encore utilisé la notation  $\langle E \rangle = U$ . En utilisant le premier principe<sup>24</sup>, on exprime les dérivées partielles de l'entropie, et on trouve<sup>25</sup>

$$S = k_B \ln Z + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle \quad \Leftrightarrow \quad J = -k_B T \ln Z$$

Pour déterminer les grandeurs physiques, il suffit d'exprimer la différentielle de  $J$ . On trouve (faites le!)

$$dJ = -\langle N \rangle d\mu - p dV - S dT,$$

22. De la même façon que l'on a distingué la variable dynamique  $E$  et sa valeur moyenne  $\langle E \rangle$ , on devrait distinguer  $N$  et sa valeur moyenne  $\langle N \rangle$ . Les vraies variables conjuguées sont  $(\langle N \rangle, \mu)$  et non  $(N, \mu)$ , mais cet abus de notation est quasiment universel.

23. Pour un système à une seule composante, l'enthalpie libre  $G \equiv F + pV$  est telle que  $G = N \mu$ .

24.  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ .

25. Notez le passage de  $N$  à  $\langle N \rangle$  dans la définition de  $J$ , et donc le caractère fondé de la remarque précédente.

d'où l'on déduit

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu}, \quad p = -\frac{\partial J}{\partial V}, \quad S = -\frac{\partial J}{\partial T}$$

Il nous manque  $U$ . Puisque  $\langle N \rangle$  et  $S$  peuvent être obtenues par les formules précédentes, le plus simple est d'utiliser la relation :  $U = J + TS + \mu \langle N \rangle$ .

### 1.8.2 Grande fonction de partition

Terminons cette section en donnant l'expression de la fonction de partition grand-canonique. Dans le cas canonique, on a vu que l'usage est d'utiliser  $\beta$  plutôt que  $\lambda_E$  :  $\lambda_E = -\beta$ . De même, il découle des relations précédentes que  $\lambda_N = +\beta\mu$ . La grande fonction de partition s'écrit alors :

$$Z_{gc}(\beta, \mu) \equiv \sum_m e^{-\beta(E(m) - \mu N(m))}$$

Comme  $N$  n'est plus fixé, on doit rajouter une somme sur  $N$  dans la descriptions des états microscopiques :

$$\sum_m \longrightarrow \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}} \quad (\text{grand-canonique})$$

En utilisant les expressions précédentes on trouve aussitôt :

$$Z_{gc}(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_c(\beta, N)$$

Cette dernière relation montre que la grande fonction de partition est la transformée de Laplace (discrète) de la fonction de partition canonique.

Il est naturellement possible de considérer des situations physiques différentes de celles traitées ci-dessus. On a représenté sur le schéma suivant quelques uns des potentiels thermodynamiques qui joueraient un rôle équivalent à  $J$  ou  $F$  lorsque les paramètres correspondants sont fixés.

$$\begin{array}{ccccc} U(S, V, N) & \xrightarrow{(S, T)} & F(T, V, N) = U - TS & \xrightarrow{(N, \mu)} & J(T, V, \mu) = F - \mu N \\ \downarrow (V, -p) & & \downarrow (V, -p) & & \downarrow (V, -p) \\ H(S, p, N) = U + pV & \xrightarrow{(S, T)} & G(T, p, N) = F + pV & \xrightarrow{(N, \mu)} & M(T, p, \mu) = G - \mu N \end{array}$$

FIGURE 1.6 – Exemples de potentiels thermodynamiques (une flèche représente une transformée de Legendre par rapport aux variables conjuguées écrites entre parenthèses).



# Chapitre 2

## Le gaz parfait classique

*Le gaz parfait dans le cadre canonique*

*Le gaz parfait dans le cadre grand-canonique*

*Le gaz parfait dans un champ extérieur*

*Remarque sur la factorisation des fonctions de partitions*

Dans ce chapitre on met en œuvre le formalisme dans le cas du gaz parfait classique dans les cadres canonique et grand-canonique. Cet exemple simple, bien maîtrisé, suffit à se faire une idée claire de la démarche et de la puissance de la méthode statistique. Il contient également, en germe, le principe de méthodes plus générales qui s'appliquent à des systèmes plus complexes, et que nous développerons dans le chapitre suivant.

### 2.1 Le gaz parfait dans le cadre canonique

Le gaz parfait est décrit comme un système de  $N$  particules obéissant à la mécanique classique (atomes ou molécules), contenues dans une enceinte de volume  $V$ , et maintenues à la température constante  $T$ . En utilisant les notations du chapitre précédent, une configuration microscopique est la donnée du couple de  $2N$  variables  $(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ , et l'énergie  $E$  de cette configuration s'écrit :

$$E(\vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m},$$

puisqu'il n'y a pas d'interactions entre les particules pour un gaz parfait. La fonction de partition canonique correspondante  $Z_{gp}$  s'écrit :

$$Z_{gp}(\beta, N, V) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Q_N(\beta, N, V),$$

où on rappelle que  $\Lambda = (\beta h^2 / 2\pi m)^{1/2}$  est la longueur d'onde thermique des particules constituant le gaz. L'intégrale de configuration  $Q_N$  prend la forme triviale (indépendante de la température)

$$Q_N \equiv \int_{V^N} d\vec{r}^N = V^N$$

On obtient ainsi la formule très compacte

$$Z_{gp}(\beta, N, V) \equiv e^{-\beta F_{gp}} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^N$$

$N$  étant très grand, on peut utiliser la formule de Stirling  $\ln N! \approx N \ln N - N$  (cf. Annexe), et on obtient l'énergie libre du gaz parfait  $F_{gp}$  sous la forme :

$$\beta F_{gp}(\beta, N, V) = N \ln(n\Lambda^3) - N,$$

où on a noté la densité  $n \equiv N/V$ . On pourra remarquer, en passant, le caractère extensif de l'énergie libre<sup>1</sup>. On en déduit l'entropie<sup>2</sup>, la pression, l'énergie interne et le potentiel chimique par le procédé usuel<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} S_{gp} &\equiv -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \left( \frac{5N}{2} - N \ln(n\Lambda^3) \right), \\ U_{gp} &\equiv F + TS = \frac{3}{2} N k_B T \\ p_{gp} &\equiv -\frac{\partial F}{\partial V} = n k_B T, \\ \mu_{gp} &\equiv +\frac{\partial F}{\partial N} = k_B T \ln(n\Lambda^3) \end{aligned}$$

Ainsi, en utilisant le formalisme statistique et sans intégrer explicitement les équations microscopiques du mouvement, on a démontré la loi empirique des gaz parfaits<sup>4</sup> :  $pV \propto NT$ . On notera que la forme obtenue, n'est pas exprimée en nombres de moles, mais en nombre de molécules ; le rapport entre la constante  $R$  des gaz parfaits et la constante de Boltzmann  $k_B$  étant bien sûr le nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A$  :  $R = \mathcal{N}_A k_B$ .

## 2.2 Le gaz parfait dans le cadre grand-canonique

Essayons à présent de retrouver ces résultats en utilisant le formalisme grand-canonique. Le nombre total  $N$  de particules n'est plus maintenant fixé de façon absolue, mais peut fluctuer autour d'une valeur moyenne  $\langle N \rangle$  grâce au paramètre de contrôle que constitue le potentiel chimique  $\mu$ . La grande fonction de partition s'écrit

$$Z_{gc}(\beta, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_c(\beta, N, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{e^{\beta\mu} V}{\Lambda^3} \right)^N = e^{\frac{V}{\Lambda^3} e^{\beta\mu}}$$

1. En effet  $\beta F(\beta, 2N, 2V) = 2\beta F(\beta, N, V)$ . Notez que l'extensivité serait perdue si on avait omis le  $N!$ . On trouverait alors  $\beta F(\beta, 2N, 2V) = 2\beta F(\beta, N, V) - \ln 2^{2N}$ .

2. L'expression de l'entropie donnée ci-dessous est connue sous le nom de formule de Sackur-Tétrode.

3. Pas d'efforts de mémorisation de formules complexes : tout découle de la définition  $F = U - TS$  et de sa différentielle  $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ .

4. La mise en évidence expérimentale sous la forme  $pV = Cte$  par Boyle et Mariotte remonte à la fin du 17ème siècle ; la forme moderne  $pV = nRT$  est due à Clapeyron, en 1843, ainsi que le concept de gaz parfait.



soit encore, en utilisant que  $J = -pV = -k_B T \ln Z_{gc}$  :

$$e^{\beta pV} = Z_{gc}(\beta, \mu, V) = e^{\frac{V}{\Lambda^3} e^{\beta\mu}} \Leftrightarrow \beta p(\beta, \mu, V) = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3}$$

Sous cette forme, on ne reconnaît guère la loi des gaz parfaits. La raison tient dans le fait que cette équation d'état n'est pas écrite en fonction des variables usuelles,  $N, V$  et  $T$ , mais en fonction de  $\mu, V, T$ . Pour comparer avec l'équation d'état sous sa forme habituelle, il faut donc revenir à la variable  $N$ . Dans la situation où nous sommes cela est très facile et s'obtient en calculant le nombre (moyen)  $\langle N \rangle$  de particules :

$$\langle N \rangle = + \frac{\partial(pV)}{\partial\mu} = \frac{V}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} \Leftrightarrow n = \beta p$$

On retrouve donc, à la fois l'expression du potentiel chimique  $\beta\mu_{gp} = \ln n\Lambda^3$  et l'équation d'état des gaz parfaits.

Comme on le verra dans ce qui suit dans des situations plus complexes, cette procédure est tout à fait générale dans le cas grand-canonique. Le calcul (éventuellement approché) de  $\ln Z_{gc}$  permet d'obtenir directement la pression en fonction du potentiel chimique. Il faut ensuite procéder à une inversion de la relation liant  $N$  à  $\mu$  pour retrouver la pression en fonction de la variable "naturelle" qu'est la densité.

## 2.3 Le gaz parfait dans un champ extérieur

Considérons maintenant le gaz parfait placé dans un champ extérieur parfaitement connu auquel on associera l'énergie potentielle  $\varphi_{ext}(\vec{r})$ . On peut penser par exemple au champ de gravitation. L'énergie des particules s'écrit donc :

$$E(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \varphi_{ext}(\vec{r}_i)$$

On en déduit l'expression de l'intégrale de configuration :

$$Q_N \equiv \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varphi_{ext}(\vec{r}_i)} = \left( \int d\vec{r} e^{-\beta \varphi_{ext}(\vec{r})} \right)^N$$

La fonction de partition canonique du gaz parfait en présence d'un champ extérieur s'écrit donc encore sous la forme factorisée :

$$Z_c[\varphi_{ext}] = \frac{1}{N!} \left( \frac{1}{\Lambda^3} \int d\vec{r} e^{-\beta \varphi_{ext}(\vec{r})} \right)^N$$

(on a introduit des crochets pour souligner la dépendance fonctionnelle de la fonction de partition dans la fonction  $\varphi_{ext}$ ).

Il est important de prendre conscience que les grandeurs physiques ne sont plus uniformes en présence d'un champ extérieur dépendant de la position. Ainsi, la densité de particules  $n(\vec{r})$  vaut :

$$n(\vec{r}) \equiv \left\langle \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right\rangle \equiv Q_N^{-1} \int d\vec{r}^N \left( \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varphi_{ext}(\vec{r}_i)}$$

soit encore :

$$n(\vec{r}) = \frac{N e^{-\beta \varphi_{ext}(\vec{r})}}{\int d\vec{r} e^{-\beta \varphi_{ext}(\vec{r})}}$$

On retrouve bien une densité uniforme lorsque le potentiel extérieur s'annule. Lorsque l'origine du potentiel est le champ de gravitation, ce résultat porte le nom de *formule barométrique* et rend compte de la distribution des molécules dans l'atmosphère<sup>5</sup>.

## 2.4 Remarque sur la factorisation des fonctions de partitions

La fonction de partition du gaz parfait a pu être calculée exactement en vertu d'une propriété de séparabilité que nous avons obtenue dans les sections précédentes. Plus précisément, la fonction de partition du gaz à N particules, peut s'écrire

$$Z_c(\beta, N, V) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^N = \frac{z_c^N}{N!},$$

où  $z_c \equiv Z_c(\beta, 1, V)$  représente la fonction de partition d'une seule particule. Dans cette formule, le facteur  $1/N!$  traduit, rappelons-le, l'indiscernabilité des différentes particules.

En fait, cette *factorisation de la fonction de partition*, et la grande simplification qui en résulte, se produit à chaque fois que l'énergie associée aux états microscopiques  $E$  peut se scinder en une somme de contributions ne mettant en jeu qu'une seule particule. Le gaz parfait fournissait un exemple de séparabilité dans l'espace des impulsions. On peut également avoir une séparabilité pour un système classique, dans l'espace des positions. C'est le cas d'un système de particules sans interaction placées dans un champ extérieur à un corps, pour lequel l'énergie s'écrit sous la forme

$$E(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \quad \text{avec} \quad \epsilon_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i) \equiv \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \Phi_i(\vec{r}_i),$$

où  $\Phi_i(\vec{r})$  représente l'énergie potentielle associée à la  $i$ ème particule. La forme additive  $E = \sum_i \epsilon_i$  est caractéristique d'un système de particules sans interactions pour lequel l'énergie totale  $E$  est la somme des énergies individuelles de chaque particule. On vérifiera que la fonction de partition d'un tel système s'écrit :

$$Z_c(\beta, N, V) = \prod_{\alpha} \frac{z_{\alpha}^{n_{\alpha}}}{n_{\alpha}!}, \quad \text{avec} \quad z_{\alpha} = \frac{1}{\Lambda_{\alpha}^3} \int_V e^{-\beta \Phi_{\alpha}(\vec{r})} d\vec{r},$$

5. Ce résultat est cependant établi à température constante, ce qui n'est pas physiquement réaliste dès que l'on considère des variations importantes d'altitude.

où  $n_\alpha$  dénombre les particules de type  $\alpha$  (on a donc  $N = \sum_\alpha n_\alpha$ ).

Il est intéressant de noter l'aspect probabiliste sous-jacent de cette factorisation. La densité de probabilité  $P(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$  de trouver le système dans la configuration microscopique  $(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$  s'écrit

$$P(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \equiv \frac{e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}}{Z_c(\beta, N, V)} \propto \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta \epsilon_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i)}}{z_i} \equiv \prod_{i=1}^N p_i,$$

c'est-à-dire comme un produit de probabilités d'événements indépendants<sup>6</sup>. La probabilité de trouver la  $i$ ème particule en  $(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$  ne dépend pas des positions et impulsions des autres particules : les particules sont indépendantes dans leur propre espace des phases.

---

6. Rappelons que si  $E_1, E_2, \dots, E_n$  sont  $n$  événements indépendants ayant respectivement pour probabilité  $p_1, p_2, \dots, p_n$ , la probabilité d'apparition de l'événement composé  $E_1$  et  $E_2$  et  $\dots$   $E_n$  est donnée par le produit  $p_1 p_2 \dots p_n$ .



# Chapitre 3

## Systèmes quantiques sans interactions

*Systèmes quantiques sans interaction  
Statistiques classique et quantique  
Densités d'états et limite continue*

Nous montrons dans ce qui suit que pour les systèmes quantiques sans interactions, il est toujours possible de factoriser la fonction de partition, de telle sorte que le problème se ramène au calcul d'une fonction de partition à un seul composant. Cette remarque nous permet d'introduire les facteurs d'occupations des niveaux quantiques correspondant aux statistiques dites de Fermi-Dirac, Bose-Einstein et Planck.

### 3.1 Systèmes quantiques sans interaction

En mécanique quantique, les niveaux d'énergie accessibles sont les valeurs propres de l'Hamiltonien qui décrit le système. Dans la situation canonique, le nombre de particules  $N$  est fixé, chacun des niveaux d'énergie est donc susceptible d'accueillir au plus  $N$  particules. Pour rappeler le fait qu'il s'agit de niveaux à  $N$  particules, nous utiliserons la notation  $E_{nN}$ . On peut donc écrire la fonction de partition canonique quantique  $Z_c$  selon

$$Z_c(\beta, N) = \sum_n e^{-\beta E_{nN}}$$

la somme étant prise sur *tous les niveaux d'énergie* à  $N$  particules.

En fait, dans le cas quantique, le processus de sommation est plus intrinsèque. Pour le voir, il suffit de remarquer que les éléments diagonaux de l'opérateur  $e^{-\beta H}$  vérifient  $\langle n | e^{-\beta H} | n \rangle = e^{-\beta E_n}$  si  $H|n\rangle = E_n |n\rangle$ . On peut donc écrire aussi

$$Z_c(\beta, N) = \sum_n e^{-\beta E_{nN}} = \text{Tr} e^{-\beta H}$$

où la dernière expression représente la trace de l'opérateur  $e^{-\beta H}$ . Comme la trace d'une matrice est indépendante de la base utilisée<sup>1</sup>, la représentation en énergie n'est qu'une

---

1. Même si 2 matrices  $A$  et  $B$  ne commutent pas en général, on a toujours  $\text{Tr}(AB) =$

des façons de calculer la fonction de partition d'un système quantique.

Les choses ne sont hélas pas aussi simples car les fonctions d'ondes des particules possèdent des propriétés de symétries qui dépendent du spin des particules. Nous allons montrer que la factorisation de la fonction de partition n'a plus lieu, comme pour les systèmes classiques, dans l'espace des positions, mais dans l'espace des *états à 1 particule*.

En effet, lorsque les particules sont sans interactions, la fonction d'onde décrivant un état microscopique à  $N$  particules, peut s'écrire comme un produit symétrisé (cas des bosons) ou antisymétrisé (cas des fermions) de fonctions d'ondes à 1 seule particule (cf. cours de mécanique quantique). En conséquence, chaque niveau d'énergie  $n$  des états à  $N$  particules peut s'écrire comme la somme  $E_{nN} = \sum_k n_k \epsilon_k$  où  $k$  énumère les différents états<sup>2</sup> à une particule d'énergie  $\epsilon_k$ .  $n_k$  est le nombre d'occupation du niveau  $k$ , nombre au plus égal à  $N$  dans le cas des bosons, et au plus égal à 1 dans le cas des fermions. Notons, que si  $N$  est fixé (cadre canonique), on a en outre  $\sum_k n_k = N$ .

Cette dernière contrainte est difficile à prendre en compte directement. Il est plus facile de se placer dans le cadre grand canonique où  $\mu$  est fixé, puis de déterminer le potentiel chimique correspondant à une valeur de  $N$  fixée par la relation  $N = -\partial J / \partial \mu$ . La grande fonction de partition de particules quantiques indépendantes s'écrit donc :

$$Z_{gc}(\beta, \mu, V) = \sum_{N, n} e^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu)}$$

Introduisons la grande fonction de partition du système lorsque celui-ci est dans l'état quantique  $k$ ,  $z_k \equiv \sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)}$ . On obtient alors la forme factorisée :

$$\begin{aligned} Z_{gc}(\beta, \mu, V) &= \prod_k z_k \\ z_k &\equiv \sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} \end{aligned}$$

**Tout se ramène donc au calcul de la grande fonction de partition  $z_k$  de l'espace des états à une particule.**

---

Tr(BA). A exprimée dans une autre base s'écrit  $B = P^{-1}AP$ , d'où  $\text{Tr } B = \text{Tr}(APP^{-1}) = \text{Tr } A$ .

2. En général,  $k$  est un vecteur, et l'état dépend des différentes composantes  $k_i$  de ce vecteur.

## 3.2 Statistiques classique et quantique

### 3.2.1 Statistique de Fermi-Dirac

Dans le cas des fermions,  $n_k = 0$  ou  $n_k = 1$ , d'où  $z_k = 1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}$ . On en déduit l'expression de la fonction de partition :

$$Z_{gc}(\beta, \mu, V) = \prod_k \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}\right) \Rightarrow -\beta J(\beta, \mu, V) = \sum_k \ln \left[ \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}\right) \right],$$

formules à partir desquelles tout peut s'obtenir par simples dérivations. En particulier le nombre total de particules  $\langle N \rangle$  vaut

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \sum_k \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1},$$

qui permet, au moins en principe, de déterminer  $\mu$  en fonction de  $\langle N \rangle$  et  $T$ .

Puisque  $\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle$ , le nombre moyen de particules dans le niveau  $k$  s'en déduit aisément

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1},$$

que l'on appelle souvent le *facteur d'occupation de Fermi*. La distribution de probabilité  $\langle n_k \rangle / \langle N \rangle$  est connue en Physique sous le nom de *distribution de Fermi-Dirac*, et nous renseigne, dans le cas des fermions libres, sur la probabilité d'occupation du niveau d'énergie  $\epsilon_k$ , à température et potentiel chimique fixés.

### 3.2.2 Statistique de Bose-Einstein

Pour des bosons,  $n_k \in \mathbb{N}$  sans restriction. On est donc ramené à sommer la série géométrique<sup>3</sup>

$$z_k = \sum_{n \in \mathbb{N}} e^{-\beta n(\epsilon_k - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}},$$

ce qui suppose que  $e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} < 1$ . Cela impose que  $\mu < \epsilon_k \forall k$ , condition qui n'était pas exigée pour les fermions.

On trouve ensuite :

$$Z_{gc}(\beta, \mu, V) = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} \Rightarrow \beta J(\beta, \mu, V) = + \sum_k \ln \left[ \left(1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}\right) \right],$$

Les nombres moyens  $\langle N \rangle$  et  $\langle n_k \rangle$  s'écrivent

$$\langle N \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}$$

3.  $1 + z + z^2 + \dots = (1 - z)^{-1}$  si  $|z| < 1$ .

et donc,

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}.$$

La distribution de probabilité  $\langle n_k \rangle / \langle N \rangle$  est connue en Physique sous le nom de *distribution de Bose-Einstein*, et nous renseigne, dans le cas des bosons libres, sur la probabilité d'occupation du niveau d'énergie  $\epsilon_k$ , à température et potentiel chimique (négatif) fixés.<sup>4</sup>

### 3.2.3 Statistique de Planck

Les photons sont des bosons sans masses et sans interactions dont le nombre n'est pas fixé (ils peuvent être continuellement créés ou absorbés). En conséquence, les photons obéissent à la statistique de Bose-Einstein avec un potentiel chimique  $\mu$  identiquement nul. Les niveaux d'énergie accessibles aux photons vérifient :

$$E_{\mathbf{k}} = h\nu = \hbar c k.$$

Chacun de ces états est 2 fois dégénéré (les 2 états de polarisation du photon). Dans cette expression,  $h$  est la constante de Planck,  $\hbar \equiv h/(2\pi)$ ,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,  $\nu$  la fréquence du rayonnement, et  $k \equiv \|\mathbf{k}\|$ .

En utilisant les résultats de la section précédente, on en déduit aussitôt que le nombre moyen de photons  $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$  dans le niveau  $\mathbf{k}$  s'écrit :

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar c k} - 1},$$

La distribution associée est *la distribution de Planck*.

### 3.2.4 Statistique de Boltzmann

Les 3 statistiques quantiques précédentes possèdent une limite classique commune. Bien que les fermions ou bosons considérés soient sans interactions, du fait des contraintes introduites par les conditions de symétrisation, une forme indirecte d'interaction existe lorsque plusieurs particules peuplent le même niveau<sup>5</sup>. On s'attend donc à retrouver un comportement complètement classique lorsque chacun des niveaux d'énergie est très faiblement peuplé, ce qui correspond à la condition :

$$\langle n_k \rangle \ll 1$$

Compte tenu du fait que  $\langle n_k \rangle = (e^{+\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1)^{-1}$ , cette condition est équivalente à la condition  $e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \ll 1$ . La population moyenne du niveau  $k$  qui en résulte est donnée par :

$$\langle n_k \rangle = e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}$$

4. Le cas  $\mu = \epsilon_k$  est singulier puisqu'alors  $\langle n_k \rangle \rightarrow \infty$ . Cette occupation macroscopique d'un seul état microscopique est associée à une transition, la condensation de Bose, qui est reliée au phénomène de superfluidité.

5. C'est ce qu'on appelle en physique quantique, les interactions d'échange.



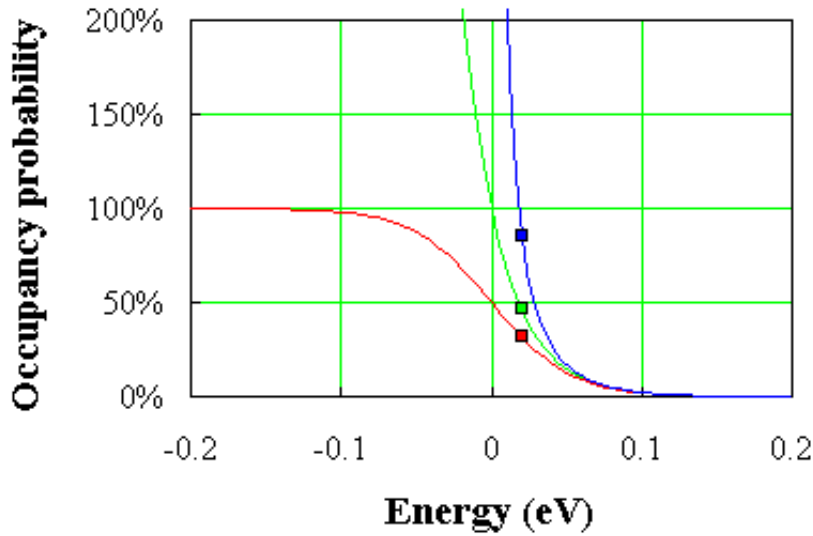


FIGURE 3.1 – Facteurs d’occupation de Fermi-Dirac, de Boltzmann et de Bose-Einstein.

On peut éliminer  $\mu$  en utilisant la contrainte  $\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle$ , ce qui conduit à la *distribution de Boltzmann* :

$$\frac{\langle n_k \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{e^{-\beta \epsilon_k}}{\sum_k e^{-\beta \epsilon_k}}$$

Précisons les conditions dans lesquelles un système pourra être traité dans l’approximation classique. Lorsque  $\langle n_k \rangle \ll 1$ , le gaz parfait quantique (de bosons ou de fermions) doit se dégénérer en un gaz parfait classique pour lequel nous avons établi la relation  $e^{\beta \mu} = n \Lambda^3$ . Alors,

$$\langle n_k \rangle \ll 1 \quad \Rightarrow \quad (n \Lambda^3) e^{-\beta \epsilon_k} \ll 1$$

Cette condition est violée<sup>6</sup> si  $n \Lambda^3 \gg 1$  c’est-à-dire à haute densité et/ou basse température.

On retrouve ce qu’on sait depuis la nuit des temps : les systèmes dilués à haute température sont classiques, et ce qu’on sait depuis moins longtemps : les systèmes denses et à basse température sont quantiques.

### 3.3 Densités d’états et limite continue pour les systèmes quantiques

Le caractère discret du spectre d’énergie d’un système quantique est une conséquence du volume fini  $V$  du système. L’écart entre les niveaux d’énergie

6. On peut toujours choisir l’origine des énergies telle que  $\forall k, \epsilon_k > 0$ , avec pour conséquence que  $e^{-\beta \epsilon_k} \leq 1$ .

varie en général comme  $V^{-1}$ , ce qui permet d'assimiler le spectre discret avec un spectre continu dans la limite des grands volumes. Dans ces circonstances, il est possible et souvent commode, d'introduire une densité d'états d'énergie  $\mathcal{D}(E)$  telle que  $\mathcal{D}(E) dE$  compte le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ . La densité d'états dépend du spectre d'énergie donc de l'hamiltonien étudié.

Une façon commode pour calculer la densité d'états consiste à déterminer dans un premier temps le nombre d'états  $N(E)$  dont l'énergie est inférieure à une énergie fixée  $E$ , la densité d'états s'obtenant ensuite par dérivation :

$$N(E) \equiv \int_{E_{min}}^E \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \text{et donc} \quad \mathcal{D}(E) \equiv \frac{dN(E)}{dE}$$

Une fois la densité d'états calculée, on calcule les fonctions de partition, valeurs moyennes, etc ... en remplaçant les sommes par des intégrales. Ainsi, la fonction de partition canonique devient :

$$Z_c(\beta, N, V) \equiv \int e^{-\beta E} \mathcal{D}(E) dE$$

et l'énergie interne  $U = -\partial \ln Z_c / \partial \beta$  s'écrira :

$$U = \int E f(E) \mathcal{D}(E) dE,$$

où  $f(E)$  est la probabilité d'occupation du niveau d'énergie  $E$  (selon une des statistiques mentionnées plus haut). On peut dire que  $\mathcal{D}(E) dE$  est le nombre d'états accessibles dans  $[E, E + dE]$ , et  $f(E) \mathcal{D}(E) dE$  le nombre d'états effectivement occupés à la température  $T$ , compte-tenu de la statistique à laquelle obéissent les particules.

Montrons à titre d'exemple comment on calcule la densité d'états des fermions libres à une dimension. On rappelle que l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = E \psi(x) \quad \text{telle que} \quad \psi(x+L) = \psi(x) \quad \text{et} \quad \int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1$$

a pour solution

$$\psi(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}} \quad \text{et} \quad E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

avec  $k$  positif ou négatif. De la condition aux limites, on tire  $kL = n2\pi$ , où  $n \in \mathbb{Z}$ . Il y a donc un état dans chaque volume  $2\pi/L$  de l'espace des impulsions.



Comme  $k$  peut être positif ou négatif, le nombre d'états  $N(E)$  inférieur à  $E(k)$  est tel que

$$N(E) = \frac{2k}{2\pi/L} = \frac{L}{\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sqrt{E},$$

et donc la densité d'états vaut

$$\mathcal{D}(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{L}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}}.$$

Il ne faut pas oublier de prendre en compte la dégénérescence des états due aux spins des particules. Le résultat précédent doit être multiplié par  $2s + 1$  pour des particules de spin  $s$ .



# Chapitre 4

## Systemes avec interactions

*Théorème d'équipartition de l'énergie*

*Approches perturbatives*

*Approche variationnelle*

Les cas où l'on sait calculer les fonctions de partition sans approximations sont évidemment exceptionnels. Presque tous les cas connus correspondent à des situations unidimensionnelles où les calculs, quoique complexes, peuvent parfois être menés à leur terme<sup>1</sup>. Mis à part le cas des systèmes avec interactions quadratiques qui conduit au théorème dit d'équipartition de l'énergie, on doit se rabattre sur des méthodes approximatives plus ou moins sophistiquées. Dans le cadre de cet exposé qui se veut élémentaire, on ne fera que donner une idée des méthodes perturbatives et variationnelles.

### 4.1 Théorème d'Equipartition de l'énergie (systèmes classiques)

Le théorème d'équipartition de l'énergie repose sur les égalités mathématiques suivantes :

$$z \equiv \int_{\mathbb{R}} e^{-\beta x^2/2} dx = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \langle e \rangle \equiv -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}$$

Dans ces expressions  $z$  peut représenter la fonction de partition canonique d'un système à un seul degré de liberté dont l'énergie s'écrit  $E(x) = x^2/2$ ;  $\langle e \rangle$  s'identifie alors avec l'énergie moyenne correspondante.

Ce résultat se généralise au cas d'un système où l'énergie totale est une fonction quadratique, définie positive, de  $n$  coordonnées généralisées que nous notons génériquement  $q_i$ . Un cas correspondant à cette situation est le cas des oscillateurs linéaires en interaction. En utilisant les résultats donnés en Annexe et pour les mêmes raisons mathématiques que ci-dessus, on trouve pour ce

---

1. Un contre-exemple fameux et riche d'enseignements, est le calcul exact par Onsager de l'énergie libre du modèle d'Ising ferromagnétique à 2 dimensions d'espace.

système :

$$E(q^n) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n q_i M_{ij} q_j \quad \Rightarrow \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = n \frac{k_B T}{2},$$

où  $M$  est une matrice  $n \times n$  réelle et symétrique.

**Chaque degré de liberté contribue donc à l'énergie moyenne pour  $k_B T/2$ .**

Ce résultat constitue *le théorème d'équipartition de l'énergie*, valable pour tous les systèmes classiques, dont l'énergie est une fonction quadratique des variables de l'espace des phases.

Ainsi dans le cas du gaz parfait, l'énergie est bien une fonction quadratique des impulsions qui constituent les seuls degrés de libertés. Pour  $N$  atomes dans le gaz, on aura donc  $U = (3N)k_B T/2$ . Dans le cas d'un seul oscillateur harmonique, il y a 2 degrés de libertés : celui associé à l'énergie potentielle  $kx^2/2$ , et celui associée à l'énergie cinétique  $p^2/(2m)$ . Pour  $N$  oscillateurs indépendants, on aura donc  $U = N k_B T$ . Ces calculs élémentaires permettent de retrouver rapidement les différences entre les chaleurs spécifiques des gaz atomiques et moléculaires à haute température.

## 4.2 Approches perturbatives

Il est fréquent en Physique, que l'on ait à traiter un problème proche d'une situation de référence que l'on sait résoudre exactement. Lorsque l'écart à cette solution connue peut se mesurer par un (petit) paramètre, il est possible de mettre en œuvre une méthode dite de perturbations. Grosso modo, l'essence de cette méthode, qui dépasse largement le cadre de la Physique statistique, est celle d'une méthode d'approximations successives conduite dans l'esprit d'un développement de Taylor ou d'un développement asymptotique.

Il est en général difficile de justifier rigoureusement la convergence d'un tel développement, et les calculs deviennent souvent inextricables passés les premiers ordres. On peut même avoir du mal à exhiber précisément le "petit paramètre" correspondant au développement effectué. Comme exemples d'application de cette méthode, on considère d'abord le calcul approximatif de l'équation d'état des *fluides réels* (c'est-à-dire en présence d'interactions). L'état de référence est bien entendu le gaz parfait, et le petit paramètre la densité. Dans le cadre des équations d'état, cette méthode perturbative est connue sous le nom<sup>2</sup> de *développement du viriel*. Comme 2ème exemple, nous présentons ensuite le principe du développement aux hautes températures où le petit paramètre est  $\beta$ .

---

2. Ce terme un peu suranné vient du latin *vir* qui désigne l'homme, et par extension la force.

### 4.2.1 Développement à basse densité

Le fluide étudié est supposé classique, l'énergie totale  $E_N$  d'une configuration de  $N$  particules s'écrit :

$$E_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N),$$

où  $\vec{r}_i$  et  $\vec{p}_i$  désignent respectivement la position et l'impulsion de la  $i$ ème particule, et  $U_N$  l'énergie potentielle d'interaction des  $N$  particules.

Il est commode de passer des variables  $(\mu, V, T)$  aux variables  $(z, V, T)$  où on a posé<sup>3</sup>  $z \equiv e^{\beta\mu}/\Lambda^3$ . La fonction de partition grand-canonique s'écrit alors

$$Z_{gc}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V),$$

où  $Z_N(T, V) \equiv \int_V d\vec{r}^N e^{-\beta U_N} / N!$  représente la fonction de partition canonique restreinte à l'espace des positions.

A partir de la relation  $\langle N \rangle = \partial(pV)/\partial\mu$  il est facile de montrer que la densité de particules  $n \equiv \langle N \rangle / V$ , est donnée par l'expression :

$$n = z \frac{\partial(\beta p)}{\partial z},$$

où  $p(z, V, T)$  représente la pression au sein du fluide.

Pour établir l'équation d'état  $p = f(n)$  du fluide étudié, il suffit d'éliminer  $z$  entre l'expression donnant  $n$  en fonction de  $z$  et la relation de définition de la pression :

$$\beta p(z, V, T) = \frac{1}{V} \ln Z_{gc}(z, V, T).$$

Cette procédure est illustrée dans le cadre d'un développement de basse densité en travaux dirigés, où l'on montrera que :

$$\boxed{\begin{aligned} \beta p &= n + C n^2 + \dots \\ C &\equiv -2\pi \int_0^{+\infty} r^2 \left( e^{-\beta U_2(r)} - 1 \right) dr, \end{aligned}}$$

où  $C$  est appelé second coefficient du viriel.

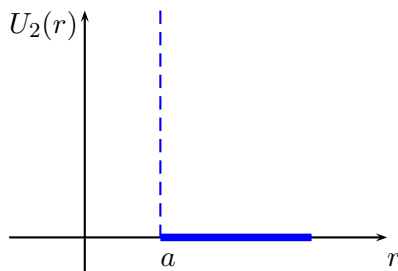
Un premier modèle, couramment utilisé pour décrire les fluides réels est celui des *sphères dures* de diamètre  $a$ . Les molécules du système n'interagissent que lorsqu'elles sont au contact. On écrira donc :

$$U_2(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < a \\ 0 & \text{si } r > a, \end{cases}$$

où on a posé  $r = |\vec{r}|$ .

---

3. Nom de baptême : fugacité. Vérifier que  $z = n$  pour le gaz parfait.



Un calcul immédiat montre que  $C = 2\pi a^3/3$ ; ce volume correspond à la moitié du volume inaccessible aux molécules du fait de leur répulsion que l'on appelle "volume exclu" (le facteur 1/2 vient du fait qu'à cet ordre du développement, on ne considère que des interactions binaires). L'équation d'état s'écrit donc :

$$\beta P = n + \frac{2\pi a^3}{3} n^2 + \dots,$$

où on reconnaît les contributions successives à 1 corps, à 2 corps, ... Les coefficients du viriel d'ordres plus élevés sont naturellement plus difficiles à calculer<sup>4</sup>. Il est cependant remarquable que les résultats expérimentaux pour des gaz neutres faiblement polarisables, soient très bien reproduits en prenant en compte quelques coefficients du viriel.

La méthode exposée précédemment n'est pas universelle. Elle n'est acceptable, par construction, qu'à basse densité, mais suppose également l'existence même des coefficients du viriel. Pour s'en convaincre considérons le cas d'un fluide de particules chargées, décrit par l'interaction coulombienne de paires :

$$U_2(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r},$$

où  $q_i$  et  $q_j$  représentent les charges des particules et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Il est facile de montrer (faites-le!) que le second coefficient du viriel est divergent à grandes distances, quel que soit le signe des charges<sup>5</sup>.

#### 4.2.2 Développement à haute température

Dans la mesure où il existe une justification physique à un développement perturbatif, il est en général possible d'écrire le potentiel de paires  $U_2(r)$  comme une somme de 2 contributions :

$$U_2(r) \equiv u_0(r) + u_1(r),$$

où  $u_0(r)$  représente la partie de référence de l'interaction, i.e. celle quantitativement supposée la plus importante, et pour laquelle on connaît la fonction de partition  $Z_0$  et la fonction de corrélations de paire  $g_0(r)$  de façon exacte ou avec une très bonne approximation, et où  $u_1(r)$  représente la perturbation.

4. Dans le cas des sphères dures, on sait faire le calcul de façon exacte jusqu'au 4ème.

5. La non existence des coefficients du viriel pour un gaz chargé provient mathématiquement du caractère non analytique de l'équation d'état, et physiquement de la longue portée de l'interaction coulombienne. Pour les fluides coulombiens, on montre que la première correction au gaz parfait n'est pas en  $n^2$  mais en  $n^{3/2}$ .



Dans le cas d'un fluide classique, l'intégrale de configuration s'écrit :

$$Q_N \equiv \int d\vec{r}^N e^{-\beta \sum_{i<j} U_2(r_{ij})} \approx \int d\vec{r}^N e^{-\beta \sum_{i<j} u_0(r_{ij})} \left( 1 - \beta \sum_{i<j} u_1(r_{ij}) \right)$$

La dernière approximation n'est évidemment acceptable que dans la mesure où  $\beta u_1 \ll 1$  : il s'agit donc d'un développement valable à haute température.

Posons  $Q_0 \equiv \int d\vec{r}^N e^{-\beta \sum_{i<j} u_0(r_{ij})}$ , la fonction de partition du système de référence. On a donc :

$$Q_N = Q_0 - Q_0 \frac{\int d\vec{r}^N \left( \beta \sum_{i<j} u_1(r_{ij}) \right) e^{-\beta \sum_{i<j} u_0(r_{ij})}}{Q_0} + \dots,$$

soit encore :

$$Q_N = Q_0 \left( 1 - \left\langle \beta \sum_{i<j} u_1(r_{ij}) \right\rangle_0 + \dots \right),$$

où  $\langle A \rangle_0$  représente la valeur moyenne de la grandeur  $A$  calculée avec la fonction de partition  $Q_0$ .

Comme on doit prendre la valeur moyenne d'une grandeur additive à 2 corps, on peut introduire la fonction de corrélation du système de référence  $g_0(r)$  définie par :

$$g_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \frac{1}{n^2} \left\langle \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}} \delta(\vec{r}_1 - \vec{x}_i) \delta(\vec{r}_2 - \vec{x}_j) \right\rangle_0$$

et écrire :

$$\left\langle \beta \sum_{i<j} u_1(r_{ij}) \right\rangle_0 = \frac{\beta n N}{2} \int u_1(r_{12}) g_0(r_{12}) d\vec{r}_{12}$$

On en déduit aisément l'énergie libre par site sous la forme :

$$\boxed{\frac{\beta F}{N} = \frac{\beta F_0}{N} + \frac{n}{2} \int u_1(r) g_0(r) d\vec{r} + \dots}$$

Cette formule montre que la seule connaissance de la fonction de corrélation  $g_0(r)$  du système de référence permet d'obtenir une approximation de l'énergie libre du système étudié, et partant de toutes les fonctions thermodynamiques. Pour ce qui concerne les fluides, le système de référence peut être le gaz parfait (avec  $g_0(r) = 1$ ), ou de façon plus intéressante, le gaz de sphères dures, pour lequel de très bonnes approximations analytiques ou numériques sont connues.

### 4.3 Approche variationnelle

Dans le cadre des approches variationnelles, on n'effectue plus de développement en fonction d'un petit paramètre, mais on choisit de résoudre un problème supposé proche du problème initial que l'on ne sait pas résoudre. Le modèle choisi dépend en général d'un paramètre, disons  $\lambda$ , que l'on cherchera à optimiser de façon à obtenir une solution la plus proche possible du problème initial.

Soit donc :

$$H(\lambda) \equiv H_0 + \lambda H_1,$$

un hamiltonien d'essai, tel que  $H_0$  que nous appellerons hamiltonien de référence (obtenu pour  $\lambda = 0$ ) soit soluble, et  $\lambda$  un paramètre tel que  $0 \leq \lambda \leq 1$  qu'il faudra déterminer par optimisation à la fin du calcul.

Un résultat essentiel, dû au physicien russe Bogoliubov, tient dans le fait que l'énergie libre  $F(\lambda)$  associée au hamiltonien,  $H(\lambda)$  est telle que :

$$\boxed{\begin{aligned} F(\lambda) &\leq F_0 + \lambda \langle H_1 \rangle_0 \\ \langle H_1 \rangle_0 &\equiv \frac{\text{Tr } H_1 e^{-\beta H_0}}{\text{Tr } e^{-\beta H_0}} \end{aligned}}$$

et où  $F_0$  est l'énergie libre associée à  $H_0$ .

La démonstration de ce résultat est très simple. On a bien sûr par définition :

$$-\beta F(\lambda) = \ln \text{Tr } e^{-\beta H(\lambda)}$$

et en dérivant successivement cette expression par rapport à  $\lambda$ , on trouve facilement (faites-le!) :

$$\begin{aligned} \frac{dF}{d\lambda} &= \frac{\text{Tr } H_1 e^{-\beta H(\lambda)}}{\text{Tr } e^{-\beta H(\lambda)}} \equiv \langle H_1 \rangle_\lambda \\ \frac{d^2 F}{d\lambda^2} &= -\beta \langle (H_1 - \langle H_1 \rangle_\lambda)^2 \rangle \end{aligned}$$

La dernière égalité montre que  $F$  est une fonction concave de  $\lambda$ . Autrement dit, en effectuant un développement de Taylor de la fonction  $F(\lambda)$ , on peut écrire au voisinage de  $\lambda = 0$  :

$$F(\lambda) - \left( F(0) + \lambda \left. \frac{dF}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \right) = \lambda^2 \frac{d^2 F}{d\lambda^2} \leq 0$$

Le résultat de Bogoliubov est obtenu en posant  $F_0 \equiv F(0)$  et en utilisant l'égalité  $dF/d\lambda = \langle H_1 \rangle_\lambda$  pour calculer  $dF/d\lambda$  en  $\lambda = 0$ .

Une fois le hamiltonien  $H(\lambda)$  choisi, la forme  $F_0 + \lambda \langle H_1 \rangle_0$  fournit donc une borne supérieure de l'énergie libre que l'on tentera de minimiser par un choix optimal de  $\lambda$ . Un exemple de cette démarche sera donné au chapitre suivant dans le cadre de la méthode dite de champ moyen, qui est un cas particulier de méthode variationnelle très fréquemment utilisée.

# Chapitre 5

## Introduction aux transitions de phases

*Le modèle d'Ising*

*Solution exacte du modèle d'Ising à 1D*

*Le modèle de Weiss du ferromagnétisme*

*Généralités sur les transitions de phase*

Dans ce chapitre, nous présentons quelques résultats sur les transitions de phase du modèle d'Ising qui constitue une modélisation simplifiée du comportement en température et en champ magnétique de certains matériaux magnétiques. Ce modèle est suffisamment simple pour être traité exactement, ce que nous ferons dans un premier temps. Nous comparerons ensuite la solution exacte avec une méthode approximative très importante que l'on appelle la méthode de champ moyen<sup>1</sup>. L'idée générale de cette méthode est de remplacer les interactions mutuelles par une interaction avec un potentiel effectif déterminé de façon self-consistante. Comme on le verra sur un exemple particulier, cette méthode revient à négliger les fluctuations. L'étude des transitions de phases a joué un rôle historique dans le développement de la physique statistique en montrant les limites des méthodes approximatives usuelles, et en donnant naissance dans les 30 dernières années aux théories dites de renormalisation qui constituent la théorie moderne des phénomènes critiques.

### 5.1 Le modèle d'Ising

Pour introduire cette méthode, nous allons traiter *le modèle d'Ising* qui constitue une modélisation simple de matériau magnétique. Dans cette approche, on considère une assemblée de  $N$  moments magnétiques  $S_i$  placés sur les noeuds  $i$  d'un réseau de dimension  $d$  quelconque, qui ne peuvent pointer que dans la direction du champ magnétique extérieur ou dans la direction opposée. L'énergie d'une configuration de moments  $S_1, S_2, \dots$  du modèle d'Ising s'écrit

---

1. On peut montrer que cette méthode est un cas particulier de la méthode variationnelle discutée dans le chapitre précédent (cf. exercice).

sous la forme :

$$E(S_1, S_2, \dots) \equiv -J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i S_j - h \sum_{i=1}^N S_i,$$

où  $S_i = \pm 1$ ,  $h$  est proportionnel à un champ magnétique extérieur mais a la dimension d'une énergie, et  $J$  est une grandeur positive. L'interprétation des 2 termes contribuant à l'énergie est simple. Le premier représente les interactions entre plus proches voisins (notés  $\langle i, j \rangle$ ). Les configurations où les spins voisins tendent à s'aligner  $\uparrow\uparrow$  abaissent donc l'énergie<sup>2</sup>. Le deuxième terme correspond à l'énergie de chaque spin dans le champ extérieur  $h$ . L'énergie se trouve abaissée si le spin est orienté dans la direction du champ.

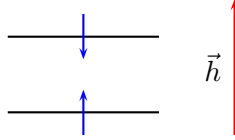


FIGURE 5.1 – Spins libres dans un champ magnétique extérieur.

## 5.2 Solution exacte du modèle d'Ising à 1D

### 5.2.1 Solution en champ extérieur nul

On considère d'abord le cas en champ extérieur nul  $h = 0$  avec des conditions aux limites libres.

La fonction de partition canonique s'écrit donc :

$$Z_c = \sum_{S_1=\pm 1} \dots \sum_{S_N=\pm 1} e^{\beta J \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1}}$$

Comme  $S_i$  et  $S_{i+1}$  valent  $\pm 1$ , les produits  $S_i S_{i+1}$  ne peuvent également prendre que les valeurs  $\pm 1$ . Il est donc astucieux de passer des variables,  $\{S_1, S_2, \dots, S_N\}$  aux variables,  $\{S_1, y_1, \dots, y_{N-1}\}$  avec  $y_i \equiv S_i S_{i+1}$  pour  $i = 1, N - 1$ .

Le calcul de  $Z_c$  est alors immédiat :

$$Z_c = \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{y_1=\pm 1} \dots \sum_{y_{N-1}=\pm 1} e^{\beta J \sum_{i=1}^{N-1} y_i} = \sum_{S_1=\pm 1} \left( \sum_{y=\pm 1} e^{\beta J y} \right)^{N-1} = 2 (2 \cosh \beta J)^{N-1}$$

On en déduit l'énergie libre par site  $\beta F/N = -\ln Z_c/N$  :

$$\frac{\beta F}{N} = -\ln 2 - \left(1 - \frac{1}{N}\right) \ln \cosh \beta J$$

2. C'est le modèle d'Ising avec interaction ferromagnétique.

Dans la limite thermodynamique  $N \gg 1$ , on trouve les 2 résultats suivants

$$\begin{aligned} T \rightarrow 0 & \quad \beta F/N \sim -\beta J \\ T \rightarrow \infty & \quad \beta F/N \sim -\ln 2 \end{aligned}$$

Ces 2 limites s'interprètent aisément : à basse température, l'interaction entre les spins est prépondérante, tandis qu'à haute température, il ne reste que la contribution entropique.

De même, on peut calculer l'énergie interne  $U \equiv -\partial \ln Z_c / \partial \beta$  et la capacité calorifique  $C = \partial U / \partial T$ . On trouve (dans la limite  $N \gg 1$ ) :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\beta U}{N} &= -\beta J \tanh \beta J, \\ \frac{C}{N k_B} &= \frac{(\beta J)^2}{\cosh^2 \beta J} \end{aligned}}$$

### 5.2.2 Solution en champ extérieur non nul

On considère maintenant le cas  $h \neq 0$  avec des conditions aux limites périodiques : le  $N$ ème spin interagit avec le premier, i.e.  $S_{N+1} = S_1$ . On écrira donc l'énergie sous la forme :

$$\beta E(S_1, \dots, S_N) \equiv -J \sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} - J S_N S_1 - h \sum_{i=1}^N S_i,$$

Associons les termes par paires, 1 et 2, 2 et 3,  $\dots$   $N-1$  et 1. On peut écrire :

$$-\beta E = \left[ \beta J S_1 S_2 + \frac{\beta h}{2} (S_1 + S_2) \right] + \dots + \left[ \beta J S_N S_1 + \frac{\beta h}{2} (S_N + S_1) \right],$$

La fonction de partition canonique peut donc s'écrire dans ce cas :

$$Z_c \equiv \sum_{S_1} \dots \sum_{S_N} T_{12} T_{23} \dots T_{n-1n} T_{n1},$$

où

$$T_{ij} \equiv e^{\beta J S_i S_j + \frac{\beta h}{2} (S_i + S_j)}$$

Comme  $S_i = \pm 1$  et  $S_j = \pm 1$ , chacun des  $T_{ij}$  peut prendre 4 valeurs que l'on peut ranger dans une matrice  $2 \times 2$  symétrique,  $T$ , que l'on appelle *matrice de transfert* :

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-h)} \end{pmatrix}$$

Introduisons dans ce sous-espace de dimension 2, les 2 vecteurs de base orthogonaux  $|+\rangle$  et  $|-\rangle$  que nous associerons respectivement aux états  $S = +1$  et  $S = -1$ . L'action de  $T$  sur chaque vecteur de base s'écrit donc :

$$\begin{aligned} T|+\rangle &= T_{++}|+\rangle + T_{-+}|+\rangle, \\ T|-\rangle &= T_{+-}|+\rangle + T_{--}|-\rangle, \end{aligned}$$

En utilisant ces notations, chaque élément  $T_{ij}$  de la matrice peut s'écrire sous la forme

$$T_{ij} = \langle S_i | T | S_j \rangle$$

avec  $|S_i\rangle$  (ou  $|S_j\rangle$ ) tels que  $|S_i\rangle = |\pm\rangle$ .

La fonction de partition se réduit à la forme très compacte :

$$Z_c = \sum_{S_1} \langle S_1 | T \left( \underbrace{\sum_{S_2} |S_2\rangle \langle S_2|}_1 \right) T \cdots T \left( \underbrace{\sum_{S_N} |S_N\rangle \langle S_N|}_1 \right) | S_1 = \text{Tr } T^N,$$

où  $\text{Tr } T$  représente la trace de la matrice  $T$ , et où on a utilisé la relation de complétude de la base  $\sum_{S_i} |S_i\rangle \langle S_i| = 1$ .

Un calcul sans difficulté montre que les 2 valeurs propres de  $T$  sont :

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \left( \cosh \beta h \pm \sqrt{\sinh^2 \beta h + e^{-4\beta J}} \right)$$

Comme  $\lambda_+ > \lambda_-$ , on en déduit<sup>3</sup> l'expression de  $Z_c$  dans la limite thermodynamique  $N \gg 1$  :

$$Z_c = \text{Tr } T^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N \longrightarrow \lambda_+^N$$

Dans la limite  $N \rightarrow +\infty$ , l'énergie libre par site,  $\beta F/N$ , s'écrit donc sous la forme :

$$\frac{\beta F}{N} = -\beta J - \ln \left[ \cosh \beta h + \sqrt{\sinh^2 \beta h + e^{-4\beta J}} \right]$$

Cette expression peut être utilisée pour calculer l'aimantation par site,  $\langle S_i \rangle \equiv -N^{-1} \partial F / \partial h$  :

$$\langle S_i \rangle = \frac{\sinh \beta h}{\sqrt{\sinh^2 \beta h + e^{-4\beta J}}}$$

On notera que l'aimantation est donc nulle en l'absence de champ extérieur : **il n'y a pas de transition de phase avec la température pour le modèle d'Ising à 1 dimension d'espace.**

### 5.3 Le modèle de Weiss du ferromagnétisme

Commençons par considérer le cas où les moments sont sans interaction :  $J = 0$ . La situation se ramène donc au cas d'un ensemble de moments libres placés dans un champ extérieur. La fonction de partition canonique s'écrit

$$Z_c(\beta, h, N) = \prod_{i=1}^N \left( e^{+\beta h} + e^{-\beta h} \right) = 2^N (\cosh \beta h)^N$$

La réponse d'un matériau magnétique à un champ extérieur est son aimantation  $M$ . Comme le travail reçu par le matériau lors d'une variation de champ  $dH$

3. La trace est indépendante de la base. C'est donc la somme des valeurs propres dans la base où  $T$  est diagonale.

est  $-MdH = -N\langle S_i \rangle dh$ , on obtient l'aimantation par dérivation de l'énergie libre :

$$M = N\langle S_i \rangle = -\frac{\partial F}{\partial h} = N \tanh \beta h, \quad \Rightarrow \quad \langle S_i \rangle = \tanh \beta h, \quad \forall i$$

Lorsque  $J \neq 0$ , on peut essayer de se ramener à la situation simple sans interaction, en considérant que chaque spin, ressent un champ effectif  $h_i$  dû au champ extérieur  $h$  mais aussi à toutes les contributions des autres moments. Il est facile de trouver ce champ  $h_i$  puisque l'on peut écrire

$$E(S_1, S_2, \dots) = -\sum_{i=1}^N h_i S_i,$$

$$h_i \equiv h + J \sum_j \langle S_j \rangle + J \sum_j (S_j - \langle S_j \rangle),$$

où les sommes dans l'expression de  $h_i$  doivent être restreintes aux voisins de  $i$ .

L'approximation de champ moyen consiste à négliger le dernier terme - c'est-à-dire le terme de fluctuations - dans l'expression de  $h_i$ . En suivant la même démarche qu'en champ extérieur nul, on trouve aisément :

$$\langle S_i \rangle = \tanh \beta h_i = \tanh [\beta(h + 2dJ\langle S_i \rangle)],$$

où on a utilisé le fait que chaque site d'un réseau hypercubique à  $d$  dimensions à  $2d$  voisins.

Comme rien ne particularise le site  $i$ , le problème se ramène à chercher les solutions de l'équation non-linéaire :

$$m = \tanh [\beta(h + 2dJm)],$$

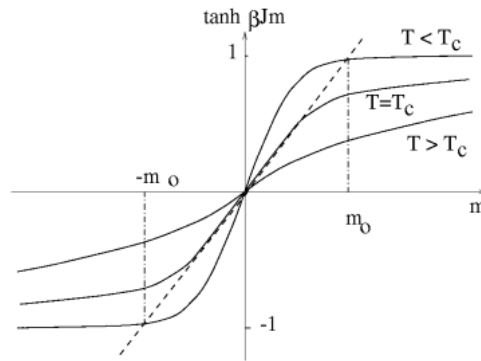
où on a introduit l'aimantation par site  $m \equiv \langle S_i \rangle$ . Il est remarquable qu'une aimantation puisse apparaître même sans champ extérieur ( $h = 0$ ). Posons  $k_B T_c \equiv 2dJ$ , l'équation en champ nul

$$m = \tanh\left(\frac{T_c}{T} m\right),$$

admet toujours la solution  $m = 0$  quelle que soit la température. Cependant, si  $T < T_c$  c'est-à-dire que si la température est suffisamment basse, l'équation admet 2 autres solutions avec  $m \neq 0$ . Autrement dit, l'ordre ferromagnétique caractéristique du modèle n'est pas perdu en deça d'une température caractéristique  $T_c$ . Ainsi, lorsque  $T \rightarrow T_c$  par valeurs inférieures,  $|m(T)| \rightarrow 0$ . En développant la tangente hyperbolique, il est facile de voir que

$$m(T) \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad \text{quand } T \rightarrow T_c^-$$

Cet exposant 1/2, caractéristique des théories de champs moyens, n'est pas conforme aux résultats expérimentaux. Cela tient au fait que les fluctuations négligées en champ moyen prennent une importance cruciale au voisinage du point critique. L'étude des transitions de phase nécessite des approches théoriques plus sophistiquées.

FIGURE 5.2 – Intersections de la droite  $y = m$  et de la courbe  $y = \tanh(mT_c/T)$ .

## 5.4 Généralités sur les transitions de phase

Il est frappant de constater sur cet exemple que la théorie de champ moyen de Weiss prédit une transition de phase ferromagnétique/paramagnétique tandis que la solution exacte n'en prédit pas. Le résultat dépend en fait de la dimensionalité. On peut montrer en toute généralité qu'il ne peut y avoir de transition de phase à 1D vers un ordre à longue portée (comme l'état ferromagnétique). A basse dimensionalité, la théorie de champ moyen est donc *qualitativement* fautive. Les méthodes de champ moyen sont cependant, qualitativement et quantitativement d'autant meilleures que le problème traité est de dimensionalité élevée, c'est-à-dire lorsque chaque composant est en interaction avec un nombre élevé d'autres composants, car dans ce dernier cas le rôle des fluctuations est moindre.

Plus précisément, dans le cas du modèle d'Ising, on connaît une solution exacte à 2D en champ magnétique nul qui prédit une transition de phase paramagnétique/ferromagnétique en accord qualitatif avec les théories de champ moyen. Le scénario est le même à 3D où, même si une preuve analytique fait encore défaut pour le modèle d'Ising, les simulations numériques ne laissent aucun doute sur l'existence d'une transition avec la température vers un état ordonné à grande distance.

La prise de conscience de l'échec des méthodes de champ moyen pour traiter les transitions de phase a provoqué dans les années 1970 un renouveau des méthodes utilisées en physique statistique.



## Annexe A

# Compléments de Mathématique

### A.1 Multiplicateurs de Lagrange

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

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n. \quad (\text{A.1})$$

Une condition nécessaire pour que la fonction  $f$  possède un extremum (maximum ou minimum) au point  $x$  est que  $df = 0$ , soit :

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \dots = \frac{\partial f}{\partial x_n} = 0. \quad (\text{A.2})$$

Supposons maintenant qu'il existe une contrainte entre les variables  $x_1, \dots, x_n$  ; autrement dit, il existe une certaine relation fonctionnelle

$$g(x_1, \dots, x_n) = 0$$

entre ces variables. Cette relation montre qu'une des variables, disons  $x_n$  dépend des  $n - 1$  autres. Il n'y a donc plus  $n$  variables indépendantes, mais seulement  $n - 1$ . Les conditions d'extrémalisation données par (A.2) ne sont donc pas valables en présence d'une contrainte.

Une première solution évidente consiste, lorsque cela est possible, à exprimer une des variables en fonctions des  $n - 1$  autres, à substituer son expression dans  $f$ , puis à écrire les conditions d'extrémalisation (A.2) sur les  $n - 1$  variables restantes.

**Exemple.** Soit à déterminer le rectangle d'aire maximale pour un périmètre donné. Avec des notations évidentes, on a  $L(x, y) = 2(x + y)$  et  $S(x, y) = xy$ . En éliminant  $y$  entre ces 2 équations, on obtient  $S(x) = x(L/2 - x)$ ,  $x$  étant

maintenant une variable non contrainte. La condition  $S_x = 0$  conduit à la relation  $L/2 - 2x = 0$ , et donc à la solution  $x = y = L/4$ , c'est-à-dire à un carré.

Un autre procédé plus général a été proposé par Lagrange. L'idée consiste à absorber la contrainte dans la définition d'une nouvelle fonction. Soit en effet la fonction  $f \pm \lambda g$ , où  $\lambda$  est un paramètre appelé *multiplicateur de Lagrange*. Il s'agit d'une fonction des  $n$  variables indépendantes  $(x_1, \dots, x_n)$  puisqu'aucune contrainte extérieure ne s'applique désormais sur les variables. On peut donc écrire directement :

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

Ces  $n$  équations et la contrainte  $g = 0$  déterminent donc les  $n + 1$  inconnues  $x_1, \dots, x_n, \lambda$ .

**Exemple.** Reprenons l'exemple précédent. On a  $f(x, y) = xy$  et  $g(x, y) = L - 2(x + y) = 0$ . L'extremum de  $f$  est déterminé par les 2 relations  $f_x + \lambda g_x = 0$  et  $f_y + \lambda g_y = 0$ , soit  $y - 2\lambda = x - 2\lambda = 0$ , qui conduit bien à la solution  $x = y$ .

**Théorème A.1.1** Soient  $f$  et  $g$  2 fonctions  $C^1$  définies sur  $\mathbb{R}^n$ . On suppose en outre  $\partial g / \partial x_i \neq 0$ , pour  $i = 1, \dots, n$ .

Un extremum (maximum ou minimum) de la fonction  $f$  soumise à la contrainte  $g(x_1, \dots, x_n) = 0$  est déterminé (s'il existe) par les  $(n + 1)$  équations :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x_i} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} &= 0, \quad i = 1, \dots, n \\ g(x_1, \dots, x_n) &= 0, \end{aligned}$$

où  $\lambda$  est un paramètre réel appelé *multiplicateur de Lagrange*.

En introduisant autant de multiplicateurs qu'il y a de contraintes, on généralise ce procédé au cas des fonctions soumises à plusieurs contraintes.

Considérons encore un autre **exemple**, celui d'un gaz constitué de  $N$  molécules discernables ayant  $M$  niveaux d'énergie accessibles, notés  $E_1, E_2, \dots, E_M$ . Soient  $N_1, N_2, \dots, N_M$  les nombres d'occupations correspondants des différents niveaux. Un peu de réflexion montre que le nombre de façons différentes,  $W_N$ , de répartir les molécules sur les différents niveaux vaut :

$$W_N(N_1, N_2, \dots, N_M) \equiv \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}$$

Nous verrons dans le cours que l'entropie associée à cette configuration est proportionnelle au logarithme de  $W_N$ . Dans le cas où tous les  $N_i \gg 1$ , on peut utiliser la formule de Stirling, et écrire avec une très bonne approximation :

$$S_N(N_1, N_2, \dots, N_M) \equiv \ln W_N = N \ln N - N - \sum_{i=1}^M (N_i \ln N_i - N_i)$$

Le nombre total de molécules,  $N$ , et l'énergie totale,  $E$ , s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2 + \cdots + N_M, \\ E &= N_1 E_1 + N_2 E_2 + \cdots + N_M E_M \end{aligned}$$

Le problème est de trouver le maximum de l'entropie  $S_N$  sous les 2 contraintes  $N = \text{Cte}$  et  $E = \text{Cte}$ <sup>1</sup>.

## A.2 Transformation de Legendre

Il est bien connu qu'une courbe dans le plan  $y = f(x)$  est parfaitement définie dès lors que sa fonction dérivée  $f'$  est connue en tout point  $x$ . On rencontre un certain nombre de situations en physique ou en mathématique où la donnée naturelle du problème étudié est la dérivée  $f'(x)$  plutôt que la variable  $x$  elle-même. La transformation de Legendre est un moyen systématique qui permet de définir, sans perte d'informations, une nouvelle fonction dont la variable indépendante sera la pente de la fonction  $f$  au point  $x$ , c'est-à-dire  $f'(x)$ .

**Définition A.2.1** Soit  $f : \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$ , une fonction bornée à variation bornée.

La transformée de Legendre de  $f$  est la fonction  $g$  définie par l'une des 2 relations relation :

$$g(f'(x)) \equiv x f'(x) - f(x) \quad \text{ou} \quad g(f'(x)) \equiv f(x) - x f'(x)$$

La première convention de signe est celle utilisée en Mathématique, la seconde est celle utilisée en Thermodynamique.

Montrons que cette définition est équivalente à la définition

$$g(p) \equiv \max (px - f(x)),$$

qui a un contenu géométrique clair.  $g(p)$  est la distance maximale entre la droite de pente  $p$  qui passe par l'origine et la fonction  $f$ . La solution est obtenue pour  $x_p$  tel que  $p = f'(x_p)$ , c'est-à-dire que la distance entre la droite et la fonction est maximale au point  $x_p$  où la tangente à  $f$  est égale à la pente de la droite (cf. figure). On a donc aussi  $g(p) \equiv p x_p - f(x_p)$ , soit encore  $g(f'(x_p)) = f'(x_p) x_p - f(x_p)$  qui correspond à la définition initiale. Les variables  $x$  et  $f'(x) \equiv p$  sont dites *variables conjuguées* par rapport au couple de fonctions  $f$  et  $g$ .

**Exemple.** Montrons que la transformée de Legendre de la fonction  $f(x) = mx^2/2$  est la fonction  $g(p) = p^2/2m$ . En effet, comme  $p \equiv f'(x) = mx$ , on a

1. On pourra remarquer que le problème n'est correctement posé que pour  $M$  assez grand. En effet, le problème est surdéterminé pour  $M = 1$  et complètement déterminé pour  $M = 2$ .

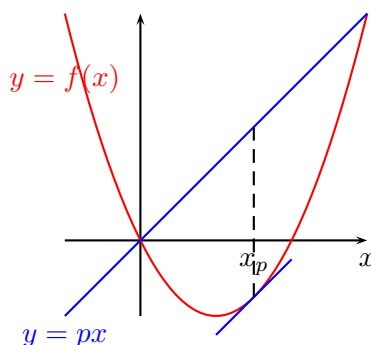


FIGURE A.1 – Interprétation géométrique de la transformée de Legendre.

par définition  $g(f'(x)) \equiv x(m(x)) - mx^2/2 = mx^2/2$ , donc  $g(p) = p^2/2m$ . Cet exemple simple montre que la transformée de Legendre peut être utilisée pour obtenir la mécanique hamiltonienne à partir du formalisme lagrangien.

Voici quelques exemples supplémentaires de transformées de Legendre que l'on établira à titre d'exercices :

$f(x)$	$g(p)$
$x^n$	$(n-1) \left(\frac{p}{n}\right)^{\frac{n}{n-1}}$
$e^x$	$p \ln p - p$
$\ln x$	$\ln ep$

On vérifiera sur ces exemples que les dérivées de  $f$  et  $g$  sont des fonctions inverses l'une de l'autre, ce qui, du reste, est une autre définition de la transformée de Legendre d'une fonction.

Le passage de  $f(x)$  à  $g(f'(x))$  peut d'ailleurs être retrouvé directement à partir de la définition. Soit en effet une fonction  $g$  définie à partir de  $x$ ,  $f$  et  $f'$  :

$$g(x, f(x), f'(x)) \equiv f(x) - f'(x)x.$$

En utilisant le fait que  $df(x) = f'(x) dx$  ( $f$  est différentiable en  $x$ ), on voit que la différentielle totale de la fonction  $g$  au point  $x$  est telle que

$$dg = df(x) - f'(x) dx - x df'(x) = -x df'(x)$$

Il en résulte que  $\partial_x g = \partial_{f(x)} g = 0$  de sorte que  $g$  est bien une fonction différentiable de la seule variable indépendante  $f'(x)$ .

Cette transformation se généralise aux cas des fonctions de plusieurs variables où il devient possible de faire une transformation de Legendre associée à une partie (ou à la totalité) des variables. Considérons ainsi une fonction différentiable  $f$  des  $n$  variables  $x_1, \dots, x_n$  et supposons que l'on cherche à définir une nouvelle fonction  $g$  qui dépende des variables  $x_1, \dots, x_r, u_{r+1}, \dots, u_n$  où les  $u_i \equiv \partial f / \partial x_i$  ( $i = r+1, \dots, n$ ) sont les variables conjuguées des variables initiales  $x_{r+1}, \dots, x_n$ . En généralisant la procédure à une dimension, il suffit de définir :

$$g = f - (u_{r+1}x_{r+1} + \dots + u_n x_n),$$

pour constater que :

$$dg = u_1 dx_1 + \dots + u_r dx_r - x_{r+1} du_{r+1} - \dots - x_n du_n,$$

où on a utilisé le fait que  $df = \sum_{i=1}^n u_i dx_i$ .  $g$  est donc une fonction différentiable des  $n$  nouvelles variables  $x_1, \dots, x_r, u_{r+1}, \dots, u_n$ .

On notera en outre une belle propriété de symétrie de la transformation de Legendre. L'écriture même de  $dg$  montre qu'on a

$$u_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{et} \quad x_i = -\frac{\partial g}{\partial u_i} \quad \text{pour} \quad i = r+1, \dots, n$$

A titre d'**exemple** instructif, en utilisant la convention de signe de la thermodynamique, on pourra déterminer

*Quels sont les 2 potentiels thermodynamiques obtenus par transformée de Legendre de l'énergie interne  $U(S, V, N, \dots)$ , soit par rapport à l'entropie  $S$ , soit par rapport au volume  $V$  ?*

### A.3 Approximation de Stirling

L'approximation de Stirling est une formule approximative qui permet d'évaluer  $x!$  ou  $\ln x!$  pour  $x$  grand.

Pour établir cette formule, on part de la définition des factorielles à partir de la *fonction Gamma* d'Euler<sup>3</sup> :

$$\Gamma(n) \equiv \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx, \quad \text{où} \quad n \in \mathbb{N}.$$

Il est évident que  $\Gamma(1) = 1$  et on montre facilement par intégration par parties puis par récurrence sur  $n$  que :

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1) = (n-1)(n-2)\dots\Gamma(1) = (n-1)!$$

On en déduit donc que  $n!$  peut être calculé à partir de l'intégrale

$$n! = \int_0^{\infty} e^{n \ln x - x} dx$$

Etudions l'intégrand  $f(x) \equiv e^{n \ln x - x}$ . Le calcul des 2 premières dérivées (le faire!) montre que cette fonction a la forme d'une courbe en cloche qui présente un maximum en  $x = n$  et des points d'inflexion en  $x/n = 1 \pm 1/\sqrt{(n)}$ . Le maximum est donc d'autant plus piqué que  $n$  est grand.

Le développement de Taylor de la fonction  $x \mapsto n \ln x - x$  au voisinage de  $x = n$  s'écrit  $n \ln x - n \approx n \ln n - n - (x-n)^2/2n$ ; si on l'introduit dans

2. Réponse : il s'agit respectivement de l'énergie libre et de l'enthalpie.

3. La définition qui suit permet également de définir  $x!$  pour  $x$  non forcément entier.

l'intégrale précédente, on est conduit au résultat

$$n! \approx e^{n \ln n - n} \int_0^{\infty} e^{-(x-n)^2/2n} dx = e^{n \ln n - n} \int_{-n}^{\infty} e^{-u^2/2n} du$$

On peut remplacer  $-n$  par  $-\infty$  dans la limite des  $n \rightarrow \infty$  et utiliser le résultat sur l'intégrale gaussienne  $\int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2} dx = (\pi/\alpha)^{1/2}$  pour  $\alpha > 0$  qui conduit à l'approximation de Stirling :

$$n! \approx (2\pi n)^{1/2} n^n e^{-n} \Leftrightarrow \ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n), \quad n \gg 1.$$

Le tableau suivant (à vérifier avec votre calculatrice) montre que l'approximation de Stirling est bonne même pour de petites valeurs de  $n$ .

$n$	$(2\pi n)^{1/2} n^n e^{-n}/n!$	$[n \ln n - n]/\ln n!$	$[n \ln n - n + 0.5 \ln(2\pi n)]/\ln n!$
2	0.959502	-0.88539	0.940358
5	0.983493	0.63649	0.996523
20	0.995842	0.942815	0.999902
50	0.998335	0.980626	0.999989

## A.4 Intégrales Gaussiennes

Partons de *l'intégrale de Gauss* :

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-\pi x^2} dx = 1,$$

qu'il est bon de mémoriser. Pour retrouver ce résultat fondamental, l'astuce consiste à calculer le carré de cette intégrale et à passer en coordonnées polaires :

$$\left( \int_{\mathbb{R}} e^{-\pi x^2} dx \right)^2 = \int_{\mathbb{R}^2} e^{-\pi(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{\infty} e^{-\pi r^2} (2\pi r dr) = 1.$$

Pour les applications qui nous intéressent en physique statistique et probabilités, la fonction à intégrer est plutôt  $x \mapsto e^{-a x^2/2}$  où  $a$  est un réel positif. Un simple changement de variables montre (faites-le) que :

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{1}{2} a x^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}.$$

Cette formule admet une généralisation en dimension plus élevée sous la forme :

$$\int_{\mathbb{R}^n} e^{-\frac{1}{2} (\vec{x}, A \vec{x})} d\vec{x} = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det A}},$$

où  $\vec{x}$  est maintenant un vecteur de  $\mathbb{R}^n$  et  $A$  une matrice  $n \times n$  réelle et symétrique. Dans cette formule,  $(\vec{x}, \vec{y}) \equiv \sum_{i=1}^n x_i y_i$ , représente le produit scalaire des 2 vecteurs  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  dans  $\mathbb{R}^n$ .

La justification de ce résultat est la suivante. Comme  $A$  est diagonalisable, il existe une transformation orthogonale<sup>4</sup>  $P$  telle que  $P^{-1}AP = D$  où  $D$  est une matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres  $\lambda_i$ . On en déduit que

$$\frac{1}{2}(\vec{x}, A\vec{x}) = \frac{1}{2}(\vec{x}, PDP^{-1}\vec{x}) = \frac{1}{2}(P^T\vec{x}, DP^T\vec{x}) = \frac{1}{2}(\vec{y}, D\vec{y}),$$

où on a posé  $\vec{y} = P^T\vec{x}$ . Puisque le jacobien de la transformation  $|\det P| = 1$ , on obtient donc :

$$\int_{\mathbb{R}^n} e^{-\frac{1}{2}(\vec{x}, A\vec{x})} d\vec{x} = \int_{\mathbb{R}^n} e^{-\frac{1}{2}(\vec{y}, D\vec{y})} d\vec{y} = \prod_{i=1}^n \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{1}{2}\lambda_i y_i^2} dy_i = \prod_{i=1}^n \left(\frac{2\pi}{\lambda_i}\right)^{1/2} = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\sqrt{\det A}},$$

où on utilise le fait que  $\det A = \prod_i \lambda_i$ .

Les résultats précédents peuvent être utilisés pour définir des densités de probabilité distribuées selon la loi de Gauss. A une dimension, la distribution de probabilité normalisée  $P(x)$  est définie par

$$P(x) \equiv \frac{e^{-\frac{1}{2}ax^2}}{\int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{1}{2}ax^2} dx} = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}ax^2}.$$

De même, la densité de probabilité normalisée  $P(\vec{x})$  dans  $\mathbb{R}^n$  s'écrirait :

$$P(\vec{x}) = \frac{e^{-\frac{1}{2}(\vec{x}, A\vec{x})}}{\int_{\mathbb{R}^n} e^{-\frac{1}{2}(\vec{x}, A\vec{x})} d\vec{x}} = \sqrt{\frac{\det A}{(2\pi)^n}} e^{-\frac{1}{2}(\vec{x}, A\vec{x})}.$$

Signalons pour finir deux intégrales souvent rencontrées dans les calculs. Par dérivations successives par rapport à  $a$ , on obtient (à vérifier !)

$$\boxed{\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} x^{2n} e^{-\frac{1}{2}ax^2} dx &= \frac{(2n-1)!!}{a^n} \sqrt{\frac{2\pi}{a}}, & \forall n \geq 1, \\ \int_{\mathbb{R}^+} x^{2n+1} e^{-\frac{1}{2}ax^2} dx &= \frac{2^n n!}{a^{n+1}}, & \forall n \geq 0, \end{aligned}}$$

où  $(2n-1)!! \equiv 1.3.5 \dots (2n-1)$ . Pour des raisons évidentes de parité on a bien sûr

$$\boxed{\int_{\mathbb{R}} x^{2n+1} e^{-\frac{1}{2}ax^2} dx = 0, \quad \forall n \geq 0.}$$

4. Une transformation orthogonale est une transformation telle que  $P^{-1} = P^T$ . Comme  $\det P = \det P^T$ , on en déduit que  $(\det P)^2 = 1$ .





# Table des matières

## I Introduction à la Physique Statistique des systèmes à l'équilibre 3

<b>1</b>	<b>Les distributions d'équilibre</b>	<b>7</b>
1.1	La physique statistique et ses enjeux . . . . .	7
1.2	Microétats et macroétats . . . . .	8
1.3	Postulat d'entropie maximale . . . . .	10
1.4	Distribution d'équilibre canonique . . . . .	12
1.5	Entropie d'équilibre . . . . .	14
1.6	Systèmes classiques . . . . .	15
1.6.1	Fonction de partition canonique des systèmes classiques .	15
1.6.2	Densités d'états et limite continue . . . . .	17
1.7	Potentiels thermodynamiques . . . . .	18
1.8	Distribution d'équilibre grand-canonique . . . . .	19
1.8.1	Systèmes $(\mu, V, T)$ . . . . .	19
1.8.2	Grande fonction de partition . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Le gaz parfait classique</b>	<b>23</b>
2.1	Le gaz parfait dans le cadre canonique . . . . .	23
2.2	Le gaz parfait dans le cadre grand-canonique . . . . .	24
2.3	Le gaz parfait dans un champ extérieur . . . . .	25
2.4	Remarque sur la factorisation des fonctions de partitions . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Systèmes quantiques sans interactions</b>	<b>29</b>
3.1	Systèmes quantiques sans interaction . . . . .	29
3.2	Statistiques classique et quantique . . . . .	31

3.2.1	Statistique de Fermi-Dirac . . . . .	31
3.2.2	Statistique de Bose-Einstein . . . . .	31
3.2.3	Statistique de Planck . . . . .	32
3.2.4	Statistique de Boltzmann . . . . .	32
3.3	Densités d'états et limite continue pour les systèmes quantiques .	33
<b>4</b>	<b>Systèmes avec interactions</b>	<b>37</b>
4.1	Théorème d'Equipartition de l'énergie (systèmes classiques) . . .	37
4.2	Approches perturbatives . . . . .	38
4.2.1	Développement à basse densité . . . . .	39
4.2.2	Développement à haute température . . . . .	40
4.3	Approche variationnelle . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Introduction aux transitions de phases</b>	<b>43</b>
5.1	Le modèle d'Ising . . . . .	43
5.2	Solution exacte du modèle d'Ising à 1D . . . . .	44
5.2.1	Solution en champ extérieur nul . . . . .	44
5.2.2	Solution en champ extérieur non nul . . . . .	45
5.3	Le modèle de Weiss du ferromagnétisme . . . . .	46
5.4	Généralités sur les transitions de phase . . . . .	48
<b>A</b>	<b>Compléments de Mathématique</b>	<b>49</b>
A.1	Multiplicateurs de Lagrange . . . . .	49
A.2	Transformation de Legendre . . . . .	51
A.3	Approximation de Stirling . . . . .	53
A.4	Intégrales Gaussiennes . . . . .	54