

# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>4</b>
<b>Chapitre I : L'ensemble micro canonique</b> .....	<b>10</b>
I-1. Introduction .....	11
I-2. Entropie d'un système isolé.....	12
I-3. Equilibres statistiques dans un système isolé.....	13
I-4. Equilibre thermique .....	16
I-5. Equilibre mécanique .....	17
I-6. Equilibre chimique .....	19
I-7. Equilibre pour une variable interne x quelconque.....	20
I-8. le gaz parfait classique.....	20
I-9. Conclusion.....	27
<b>Chapitre II. L'ensemble canonique</b> .....	<b>28</b>
II-1. Introduction.....	29
II-2. Probabilité de l'ensemble canonique.....	29
II-3. Système dont l'énergie moyenne est fixée.....	32
II-4. la fonction de partition.....	35
II-5. Relation entre z et les grandeurs thermodynamiques.....	36
II-5-1. L'énergie interne.....	36
II-5-2. La pression.....	39
II-5-3. L'entropie.....	39
II-5-4. L'énergie libre.....	40
II-5-5. Le potentiel chimique.....	41
II-5-6. Propriétés liées à l'additivité de l'énergie.....	42
II-6. Applications de la fonction de partition.....	43
II-6-1. Système à deux niveaux.....	43
II-6-2. L'oscillateur harmonique à une dimension.....	45
II-6-3. Particule libre dans une boîte cubique.....	47
II-6-4. Rotation d'une molécule diatomique hétéronucléaire.....	49
II-6-5. Molécule hétéronucléaire dans une boîte cubique.....	51
II-7. Conclusion .....	52
<b>Chapitre III : L'entropie de Boltzmann et l'entropie de Gibbs</b> .....	<b>53</b>
III-1. Introduction .....	54
III-2. Notion sur l'entropie.....	55
III-3. Postulats de Tisza-Callen.....	58
III-4. L'entropie de Gibbs.....	59
III-5. L'entropie de Boltzmann.....	62

III-6. Conclusion.....	64
<b>Chapitre IV : Inversion de population et température négative.....</b>	<b>65</b>
IV-1.Introduction.....	66
IV-2. Système à deux niveaux (système magnétique) .....	66
IV-3. Système à deux niveaux non magnétique (lasers) .....	71
IV– 4. Inversion de population et pompage.....	73
IV-5. Différents mécanismes de pompage.....	74
IV-6. Conclusion.....	75
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>76</b>
Annexes.....	78
Bibliographie.....	94

# INTRODUCTION GENERALE

Le concept de température négative a récemment reçu un regain d'intérêt dans le cadre des débats sur la définition correcte de l'entropie thermodynamique en mécanique statistique. Plusieurs chercheurs ont identifié l'entropie thermodynamique exclusivement avec l'«entropie de volume» proposée par Gibbs, et ont en outre conclu que cette définition, les températures négatives violentes les principes de la thermodynamique. Ils démontrent par ailleurs que l'entropie de volume est incompatible avec les postulats de la thermodynamique pour les systèmes avec des densités d'énergie non-monotones, alors que la définition de l'entropie sur la base des distributions de probabilité des variables macroscopiques ne satisfait pas les postulats de la thermodynamique. Leurs résultats confirment que la température négative est une extension valide de la thermodynamique.

Depuis plus de 100 ans, l'un des concepts centraux de la mécanique statistique a été l'ensemble microcanonique, qui fournit un moyen de calcul de l'entropie thermodynamique pour une énergie controversée. Un procédé a récemment émergé entre deux définitions distinctes de l'entropie en fonction de l'ensemble microcanonique (1 : l'entropie de Boltzmann), définie par la densité des états à une énergie déterminée, et (2 : l'entropie Gibbs), définie par la somme ou intégrale de la densité des états énergie. Ce procédé entre les conséquences de ces définitions se rapporte à la notion de température absolue négative, qui, par la définition de Gibbs, ne peut pas exister. Dans ce mémoire, nous rappelons l'hypothèse fondamentale que l'ensemble microcanonique devrait être utilisé pour définir l'entropie. Les résultats confirment la validité de la notion de température négative, mais pas pour tous les modèles avec une densité décroissante des états. Nous constatons que seule l'entropie canonique prédit systématiquement les propriétés thermodynamiques correctes, alors que les définitions microcanoniques d'entropie, y compris celles de Boltzmann et Gibbs, sont correctes seulement pour un ensemble limité de modèles simples.

En 1951, Purcell et Pound, puis Ramsey en 1956, ont développé les principes de températures négatives en thermodynamique et mécanique statistique. Leurs analyses ont été récemment remises en cause par plusieurs travaux, qui affirment que les températures négatives ne sont pas compatibles avec la thermodynamique et la mécanique statistique.

Les valeurs négatives de températures ne sont pas à considérer comme étant « plus froides » que les températures positives et elles ne signifient pas que la température est passée à un moment quelconque par le zéro absolu. « Ce dernier restant impossible à atteindre ». Pour passer d'une température positive à une température négative, le système passe en fait par des températures infinies, d'abord positives puis négatives.

Avec des méthodes quantiques -optiques, il est possible de manipuler des atomes d'une manière sans précédent. Atomes dans un réseau optique nous permet non seulement de réaliser des modèles Hubbard pour bosons et fermions, mais aussi pour contrôler tous les paramètres avec une grande précision. Il est non seulement possible de créer des gaz théoriquement en dessous du zéro absolu, mais ceux-ci sont en plus extrêmement chauds. Ces résultats improbables ont été obtenus suite à des travaux très récents où des atomes ont été poussés à leur plus haut niveau d'énergie, alors qu'ils étaient immobilisés par des lasers dans un vide presque parfait. Le zéro absolu pas si absolu que ça ?, bien qu'il se révèle être extrêmement chaud ! La température d'un corps dépend du mouvement de ses atomes : plus ils sont rapides, plus le corps est chaud, plus ils sont lents, plus il est froid. Ainsi, quand les atomes sont immobiles, on atteint une température minimale de 0 degrés Kelvin (-273,15 degrés Celsius). La logique veut qu'il ne soit pas possible d'aller en dessous puisque les atomes sont déjà complètement stoppés. Alors comment être plus immobile qu'immobile ? Inverser la distribution de Boltzmann. Ces derniers ne se trouvent pas en même temps au même niveau d'énergie : en général l'énergie, et donc la chaleur, se répartit de manière à ce qu'il n'y ait que peu d'atomes très excités, tandis que les autres restent dans un état fondamental. Après avoir été ralentis aux frontières du zéro absolu à l'aide de lasers et d'une chambre à vide, les atomes d'un gaz se sont disposés en un motif en forme de treille. La majorité d'entre eux a alors reçu l'énergie nécessaire pour les faire passer à l'état le plus excité possible. Ainsi, dans le gaz utilisé, les atomes excités étaient devenus majoritaires et la distribution de Boltzmann s'est retrouvée inversée. La température absolue est donc théoriquement devenue négative. La clé de l'énergie sombre "Une distribution de Boltzmann inversée est la marque des températures absolues négatives. Pourtant ce gaz n'est pas plus froid que 0 K, il est plus chaud. Il est même plus chaud qu'à aucune autre température positive : l'échelle de température n'est pas infinie, elle passe à la place à des valeurs négatives. Ce travail ouvre la porte à l'étude du comportement de la mystérieuse énergie sombre. Celle-ci contrebalance la tendance que devrait avoir l'univers à se rétrécir du fait de l'attraction. En dessous de 0 K, la pression du gaz devient négative et les atomes s'attirent au lieu de

se repousser, sans pour autant s'effondrer sur eux-mêmes comme on pourrait s'y attendre.

Qu'un système ayant une température négative soit plus chaud qu'un autre dont la température est positive est paradoxal si l'on considère la température absolue comme étant l'énergie interne moyenne du système. Ce paradoxe provient du calcul de la température au moyen de sa définition la plus rigoureuse : le compromis entre énergie et entropie, avec la température inverse (bêta thermodynamique) comme quantité plus fondamentale. Les systèmes dont la température est positive voient leur entropie augmenter quand on leur ajoute de l'énergie. À l'inverse, les systèmes dont la température est négative voient leur entropie *diminuer* quand on leur ajoute de l'énergie.

La plupart des systèmes que l'on connaît ne peuvent pas acquérir de température négative puisque leur entropie augmente toujours lorsqu'on leur ajoute de l'énergie. Toutefois, certains systèmes quantiques ne peuvent pas acquérir plus d'une certaine quantité d'énergie et, à mesure qu'ils s'approchent de ce maximum, voient leur entropie diminuer. Il faut que le système "sature" en entropie afin de parvenir à la faire diminuer en augmentant l'énergie, tout en ayant un faible nombre d'états de haute énergie. Ces types de systèmes, limités par une quantité d'énergie maximale, sont généralement considérés comme interdits. Par conséquent, la température absolue négative est un phénomène strictement quantique.

L'opposition la plus clairement à des températures négatives a été donné par Dunkel et Hilbert (DH) et Hilbert, Hänggi et Dunkel (HHD). Les revendications de ces auteurs sont basées sur l'affirmation selon laquelle une expression pour une entropie de volume, ce qui avait été suggéré par Gibbs, est la seule. Notre discussion principale est limitée aux systèmes à plusieurs corps, ce qui est le domaine habituel de la thermodynamique. Nous ne demandons pas que la taille du système est infinie, mais il devrait être suffisamment grand pour que les fluctuations thermiques sont inférieures par rapport à la résolution expérimentale. Une taille de  $10^{12}$  particules, comme on peut en trouver dans un colloïde, est généralement suffisante. Mis à part la question des petits systèmes, nous avons deux questions à considérer:

1. Existe-t-il des températures absolues négatives incompatibles avec la thermodynamique?

2. L'entropie de volume est-elle la définition correcte de l'entropie thermodynamique en mécanique statistique?

Comme nous allons le démontrer, la réponse à ces deux questions est non. Les conclusions des adversaires des températures absolues négatives ont déjà été contestées. Nous approuvons en particulier les arguments donnés par Frenkel et Warren, même si nous pensons que certaines questions doivent encore être clarifiées.

Les principaux arguments avancés par les auteurs qui s'opposent aux températures absolues négatives et prônent l'entropie de volume concernent des violations de l'invariance adiabatique et connexe selon des incohérences avec la thermodynamique pour un système avec une densité monotone croissante d'états. En fait, les violations et les incohérences qu'ils pointent sont toutes d'ordre  $1/N$ , où  $N$  est le nombre de particules, et disparaissent donc dans le bruit thermique, qui est d'ordre  $1/\sqrt{N}$ . Une caractéristique importante des systèmes macroscopiques est que les fluctuations thermiques sont si petites, une seule mesure de  $E$  (énergie),  $V$  (volume), ou  $N$  sera presque certaine pour produire la valeur moyenne au sein de la résolution expérimentale. La détermination de la valeur moyenne d'une erreur relative inférieure à  $1/N$ , en présence de fluctuations nécessiterait au moins  $N$  mesures indépendantes, même si chaque mesure individuelle était exacte. Même pour un colloïde avec seulement  $10^{12}$  particules, si une mesure indépendante pourrait être effectuée à chaque seconde, il faudrait plus de 30.000 ans pour achever l'expérience. Les différences de HHD fondent leurs arguments sur des arguments non mesurables.

Aucun argument n'a été proposé pour l'entropie de volume lorsque la densité des états diminue avec l'énergie, ce qui peut se produire lorsque les températures absolues négatives peuvent survenir.

Nous examinons les postulats de la thermodynamique, et expliquer la modification nécessaire pour inclure des températures absolues négatives. Ces postulats sont les exigences qui doivent être conformes à l'entropie thermodynamique, et donc des conditions qui doivent être remplies par une définition acceptable.



L'objectif de ce travail est d'expliquer comment par une inversion de population dans des systèmes à deux niveaux on obtient une température absolue négative.

L'organisation du présent mémoire consiste en un premier et deuxième chapitre où nous rappelons les généralités sur les ensembles microcanonique et canonique.

Le troisième chapitre est consacré à l'entropie de Boltzmann et l'entropie de Gibbs, grandeurs essentielles, à partir desquelles dérive la notion de température absolue négative.

Le quatrième chapitre est dédié à l'inversion de population dans des systèmes à deux niveaux (magnétiques et non magnétiques) amenant à la température absolue négative.

Enfin, une conclusion générale.

# CHAPITRE I

*L'ENSEMBLE  
MICROCANONIQUE*

### I-1. Introduction :

La compréhension d'un système isolé en termes de ses constituants microscopiques est un des problèmes importants qui peut être traité par les méthodes de la physique statistique. Dans ce chapitre, nous allons introduire notre premier ensemble au sens de la mécanique statistique : l'ensemble microcanonique.

On considère un système isolé, c'est-à-dire un système qui n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. L'énergie  $E$  du système est donc fixée. Il est cependant impossible de connaître  $E$  avec une précision infinie. La physique quantique nous dit qu'il y a au moins une indétermination sur l'énergie de l'ordre de  $\frac{h}{\delta t}$ , où  $h$  est la constante de Planck et  $\delta t$  l'échelle de temps de la mesure. A cela s'ajoutent l'incertitude sur la mesure de l'énergie elle-même, ainsi que les variations dues à l'imperfection de l'isolation du système. L'énergie est donc connue avec une incertitude globale.

On appelle  $\Omega(E)$  le nombre d'états accessibles du système c'est-à-dire le nombre d'états du système dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$ . Ce nombre  $\Omega(E)$  dépend donc a priori de l'incertitude sur l'énergie  $E$ , ce qui ne semble pas très satisfaisant puisque  $\delta E$  n'est pas une caractéristique du système, mais dépend des conditions de la mesure. Cette difficulté n'est cependant pas si grave qu'il y paraît de prime abord, dans la mesure où nous nous intéressons à ses systèmes comportant un très grand nombre de particules. En effet  $\Omega(E)$  s'exprime par un nombre de combinaisons des états des  $N$  particules présentes, et dans ce cas, comme nous le reverrons ci-dessous,  $N$  intervient en tant qu'exposant d'une exponentielle dans  $\Omega(E)$ . En première approximation,  $\ln \Omega(E)$  est donc de l'ordre de  $N$ .

Considérons, par exemple, un système comprenant  $10^{23}$  particules. La quantité  $\ln \Omega(E)$  sera donc de l'ordre de  $10^{23}$ . Supposons que l'incertitude sur l'énergie soit multipliée par un facteur  $100$ . Le nombre d'états accessibles sera lui aussi multiplié par  $100$ . En prenant le logarithme, on devra donc ajouter à un terme de l'ordre de  $10^{23}$  un autre terme de l'ordre de  $\ln 100 = 4.6$ , donc totalement négligeable. Ce résultat montre que la valeur de l'incertitude sur l'énergie n'a pas d'influence sensible sur le résultat cherché dans le cadre de l'ensemble microcanonique. Nous avons ici une nouvelle démonstration de l'importance physique de la connaissance des ordres de grandeur.

Il est intéressant de noter que cette incertitude  $\delta E$  permet de dénombrer les états accessibles du système, ce qui ne serait pas possible si l'énergie était connue avec une précision infinie. Dans la mesure où les états d'énergie sont quantifiés, il y aurait éventuellement de nombreux états possibles pour certaines énergies, et aucun à des énergies voisines. L'existence de l'incertitude sur l'énergie permet de gommer ces sauts brutaux, à condition qu'elle soit plus grande que la différence d'énergie entre deux états quantiques, ce qui est le cas dans la pratique.

La connaissance du nombre d'états accessibles d'un système ne donne aucune information à priori sur la (probabilité d'occupation) de chaque état, c'est-à-dire sur la probabilité que le système se trouve dans tel ou tel état. On admet que dans le cas d'un système isolé, tous les états sont équiprobables. C'est un postulat fondamental de la physique statistique, qui se justifie par les résultats auxquels il a conduit, et qui sont en bon accord avec les expériences. La probabilité d'occupation d'un état  $\ell$  d'énergie  $E_\ell$ , c'est-à-dire la probabilité que le système se trouve dans l'état  $\ell$ , est donc :

$$P_\ell = \frac{1}{\Omega} \quad \text{si} \quad E < E_\ell < E + \delta E \quad (\text{I-1})$$

$$P_\ell = 0 \quad \text{dans tous les autres cas}$$

C'est ce qu'on appelle la distribution microcanonique.

## **I-2. Entropie d'un système isolé**

L'entropie est définie d'une manière générale comme :

$$S = - K_B \sum_\ell P_\ell \ln P_\ell \quad (\text{I-2})$$

La quantité  $P_\ell \ln P_\ell$  étant sans dimension, la (constante de Boltzmann)  $K_B$  doit avoir comme dimension des joules par degré kelvin afin que  $S$  ait la même dimension que l'entropie thermodynamique définie à partir des grandeurs macroscopiques. La comparaison entre la thermodynamique statistique et la thermodynamique macroscopique montre que :

$$K_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Dans le cadre de la distribution microcanonique, on obtient :

$$S = - K_B \Omega \left[ \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \right] = K_B \ln \Omega \quad (\text{I-3})$$

On retrouve ainsi la définition de l'entropie proposée par Boltzmann. Vérifions sa propriété d'additivité. Considérons un système divisé en deux sous- systèmes (1) et (2), comprenant respectivement les nombres d'états accessibles  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$ . Pour chaque état du système (1), on a  $\Omega_2$  états du système (2). Au total, si  $\Omega$  est le nombre d'états accessibles du système global (1+2), on a :

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

D'où  $S = S_1 + S_2$

### **I-3. Equilibres statistiques dans un système isolé**

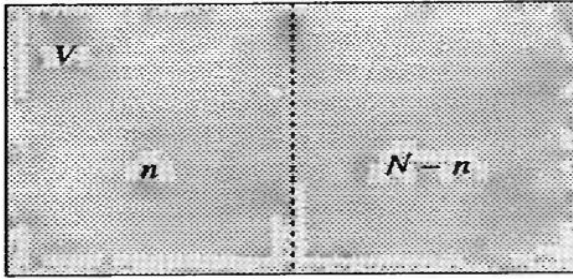
Considérons un gaz à l'équilibre comprenant  $N$  particules dans une enceinte de volume  $V$  ( **fig I -1**) Soit  $n$  le nombre de particules contenues dans la moitié gauche de l'enceinte,  $N-n$  le nombre de particules dans la partie droite. L'intuition immédiate nous fait penser qu'il doit y avoir autant de particules à gauche qu'à droite, soit  $n = \frac{N}{2}$ . C'est ce qui se passe effectivement en moyenne. Mais si on pouvait effectuer un (flash) instantané du système, on découvrirait qu'à un instant donné  $n$  peut être différent de  $\frac{N}{2}$ . En raison de leurs mouvements aléatoires, il peut y avoir une accumulation spontanée des particules tantôt à droite, tantôt à gauche de l'enceinte. On dit que  $n$  est une variable interne du système et qu'elle subit des fluctuations. Si on appelle  $\Omega(E, n)$  le nombre d'états accessibles correspondants à un nombre  $n$  de particules dans la partie gauche de l'enceinte, on a :

$$\sum_n \Omega(E, n) = \Omega(E) \quad (\text{I-4})$$

Où  $\Omega(E)$  est le nombre total d'états possibles.

La probabilité que le système se trouve dans un de ces états s'écrit :

$$P(n) = \frac{\Omega(E, n)}{\Omega(E)} \quad (\text{I- 5})$$



**Figure I-1 Enceinte de volume V contenant N particules de gaz dont la répartition (n particules à gauche et N-n particules à droite) varie selon les fluctuations internes du système.**

On remarque qu'il s'agit d'une distribution binomiale. La probabilité pour une particule isolée de se trouver dans la partie gauche ou dans la partie droite de l'enceinte est la même, égale à  $\frac{1}{2}$  et on en déduit :

$$P(n) = \frac{C_N^n}{2^N} \quad (\text{I-6})$$

D'où:

$$\Omega(E, n) = \Omega(E) \frac{C_N^n}{2^N} \quad (\text{I-7})$$

$P(n)$  a la forme d'une gaussienne pour  $n$  suffisamment grand:

$$P(n) = \sqrt{\left(\frac{2}{\pi N}\right)} e^{-\left[\frac{(n-\frac{N}{2})^2}{\frac{N}{2}}\right]} \quad (\text{I-8})$$

La valeur la plus probable de  $n$  est  $\frac{N}{2}$ , égale à la valeur moyenne.

L'écart quadratique moyen s'écrit :

$$\overline{\Delta n^2} = \frac{N}{4} \quad (\text{I-9})$$

Et l'amplitude relative des fluctuations :

$$\frac{\delta n}{\bar{n}} = \frac{1}{\bar{n}} \sqrt{\overline{\Delta n^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{I-10})$$

On remarque que le rapport  $\frac{\delta n}{\bar{n}}$  devient très petit pour  $N$  grand.

Pour les systèmes physiques usuels  $N$  est de l'ordre de  $10^{23}$  : les fluctuations relatives autour de  $\bar{n}$  sont donc extrêmement faibles.

Nous avons choisi l'exemple du nombre de particules présentes dans une partie de l'enceinte. Nous aurions pu considérer l'énergie, la pression, etc. D'une manière générale, on appelle variable interne d'un système isolé

tout paramètre qui n'est pas fixé de l'extérieur et qui reste donc libre de fluctuer à l'intérieur de l'ensemble statistique. Dans un grand système, comprenant un grand nombre de particules, les variables internes peuvent être considérées comme continues. En effet, dans l'exemple précédent, une différence d'une unité dans un ensemble de  $10^{23}$  particules était négligeable. Le fait que les variables internes soient discrètes est gommé par l'incertitude sur la détermination de ces variables, très supérieure à la différence entre deux variables consécutives.

Soit une variable interne  $x$  pouvant être considérée comme continue et connue avec une incertitude  $\delta x$ . Parmi les  $\Omega(E)$  états accessibles du système, distinguons ceux pour lesquels cette variable a une valeur comprise entre  $x$  et  $x + \delta x$ . Soit  $\omega(E, x)\delta x$  ce nombre. La quantité  $\omega(E, x)$  est une densité d'états partielle, dont l'intégrale est égale au nombre total d'états accessibles :

$$\Omega(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega(E, x) dx \quad (\text{I- 11})$$

La probabilité  $\rho(x) \delta x$  de trouver  $x$  dans l'intervalle étudié est :

$$\rho(x) = \frac{\omega(E, x)}{\Omega(E)} \quad (\text{I- 12})$$

C'est aussi une gaussienne, de la forme :

$$\rho(x) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(x-x_m)^2}{2\Delta^2} \right] \quad (\text{I- 13})$$

Où  $x_m$ , valeur la plus probable de  $x$ , est égale à sa valeur moyenne  $\bar{x}$ , et où  $\Delta^2$  représente l'écart quadratique moyen de la distribution de  $x$ .

La densité d'états partielle  $\omega(E, x)$  est maximale pour  $x = x_m$ . De même que pour la distribution des états accessibles est d'autant plus proche de la valeur  $x = x_m$  que le système contient plus de particules. Pour les grands systèmes, cette distribution s'approche d'une distribution  $\delta$  de Dirac. On peut alors négliger les fluctuations et supposer que le système se trouve constamment dans un état où  $x$  a sa valeur la plus probable.

Considérons à nouveau le cas où la variable interne  $x$  a une valeur comprise entre  $x$  et  $x + \delta x$ . On peut définir une entropie partielle correspondant à cet intervalle de  $x$  sous la forme :

$$S^*(E, x) = K_B \ln [\omega(E, x) \delta x] \quad (\text{I- 14})$$

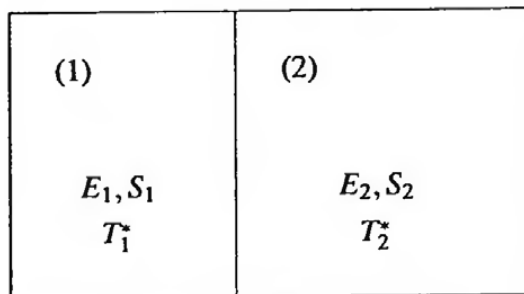
Cette entropie partielle ne tient compte que des états accessibles pour lesquels  $x$  a une des valeurs choisies. On a évidemment  $S^*(E, x) < S(E)$ , où  $S(E)$  est l'entropie du système incluant tous les états accessibles.

L'entropie partielle est elle-même une variable fluctuante. Si on choisit une valeur pour  $\delta x$  indépendante de  $x$ , on trouve que  $S^*(E, x)$  est maximale pour  $x = x_m$ .

#### I-4. Equilibre thermique :

Considérons un grand système dans un état d'équilibre statistique correspondant à l'état le plus probable pour toutes les variables internes. L'entropie du système est donc maximale. Supposons qu'on divise ce système en deux sous - systèmes (1) et (2), d'énergies  $E_1$  et  $E_2$  et d'entropies  $S_1$  et  $S_2$  (fig I-2). L'énergie et l'entropie du système global sont données par :

$$E = E_1 + E_2 \quad \text{et} \quad S = S_1 + S_2$$



**Figure I- 2 Equilibre de deux sous-systèmes. La paroi est fixée. On a  $T_1^* = T_2^*$**

On suppose que les deux sous-systèmes peuvent échanger de l'énergie, l'ensemble restant isolé et toutes les autres grandeurs ( $N$ ,  $V$ , etc.) restant fixées.  $E_1$  et  $E_2$  deviennent donc des variables internes, susceptibles de fluctuer. A l'équilibre l'entropie est maximale, et on peut écrire :



$$dS = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N,V} dE_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N,V} dE_2 = 0 \quad (\text{I- 15})$$

Puisque  $dE_1 + dE_2 = 0$ , on en déduit :

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N,V} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N,V} \quad (\text{I- 16})$$

On pose  $\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T^*}$  ou  $T^*$  est par définition la température microcanonique du système. C'est une variable fluctuante. L'égalité (I- 16) s'écrit donc :

$$T_1^* = T_2^* \quad (\text{I- 17})$$

D'où on déduit que dans un système isolé à l'équilibre la température microcanonique est la même partout. On dit que le système est en équilibre thermique.

Notons que si l'on part d'un système hors équilibre, par exemple si initialement  $T_{1,i}^* > T_{2,i}^*$ , l'énergie passe spontanément (de façon irréversible) d'un endroit à un autre pour atteindre l'état d'équilibre, état final le plus probable où  $T_{1,f}^* = T_{2,f}^*$ .

Cette évolution se fait avec augmentation d'entropie.

Soit :

$$dS = \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N,V} dE_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N,V} dE_2 > 0 \text{ avec } dE_1 + dE_2 = 0$$

On en déduit :

$$\left( \frac{1}{T_{1,i}^*} - \frac{1}{T_{2,i}^*} \right) dE_1 > 0 \quad (\text{I- 18})$$

Si  $T_{1,i}^* > T_{2,i}^*$ , alors  $dE_1 < 0$  : l'énergie passe du corps le plus chaud au corps le plus froid.

### **I-5. Equilibre mécanique :**

Soit une enceinte de volume  $V$  contenant un gaz en équilibre thermique. Cette enceinte est divisée en deux sous- systèmes (1) et (2) de volumes

respectifs  $V_1$  et  $V_2$  séparés par une paroi mobile (**fig I- 3**). Les entropies respectives des deux sous- systèmes sont  $S_1$  et  $S_2$ , l'entropie totale étant  $S = S_1 + S_2$ .

On obtient l'équilibre mécanique lorsque  $S$  est maximale, soit :

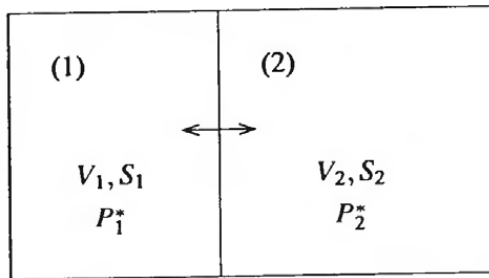
$$dS = \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E,N} dV_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E,N} dV_2 = 0 \quad (\text{I- 19})$$

Puisque

$$dV_1 + dV_2 = 0$$

On en déduit :

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{E,N} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{E,N} \quad (\text{I- 20})$$



**Figure I-3 Equilibre mécanique de deux sous-systèmes. La paroi est mobile. On a  $P_1^* = P_2^*$**

Posons:

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{P^*}{T^*} \quad (\text{I- 21})$$

Où  $P^*$  est par définition la pression microcanonique du système.

Le gaz étant en équilibre thermique, et l'équilibre mécanique est caractérisé par :

$$P_1^* = P_2^* \quad (\text{I- 22})$$

C'est-à-dire que la pression microcanonique d'un système en équilibre mécanique est la même partout.

Si le système est hors équilibre thermique et hors équilibre mécanique au départ, l'évolution se fait avec une variation d'entropie :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E,N} dV \quad (\text{I- 23})$$

$$dS = \frac{1}{T^*} dE + \frac{P^*}{T^*} dV \quad (\text{I- 24})$$

On peut réécrire la relation (I- 24) sous la forme :

$$dE = T^* dS - P^* dV \quad (\text{I- 25})$$

Cette relation ressemble à une autre relation bien connue en thermodynamique classique, où E est l'énergie interne du système, P sa pression et T sa température absolue. La relation (I- 25) est cependant établie entre variables fluctuantes, et elle ne pourra être identifiée à la relation de la thermodynamique classique qu'à la condition de négliger les fluctuations.

### I-6. Equilibre chimique :

Supposons maintenant que la paroi entre les volumes  $V_1$  et  $V_2$  soit perméable aux particules. Soit  $N_1$  le nombre de particules dans le volume  $V_1$ ,  $N_2$  le nombre de particules dans le volume  $V_2$ . Si le système est en équilibre thermique et en équilibre mécanique, la variation d'entropie ne sera qu'en fonction de la variation du nombre de particules, soit :

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E,N} = \left( \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E,N} \quad (\text{I- 26})$$

On pose

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,N} = - \frac{\mu^*}{T^*} \quad (\text{I- 27})$$

$\mu^*$  est, par définition, le potentiel chimique des particules considérées. On dit que le système est en équilibre chimique si  $\mu^*_1 = \mu^*_2$ , c'est-à-dire si le potentiel chimique correspondant est constant à l'intérieur du système.

On peut ainsi généraliser la relation (I-25) qui devient :

$$dS = T^* dS - P^* dV + \mu^* dN \quad (\text{I- 28})$$

Si le système contient plusieurs espèces chimiques pouvant fluctuer, on définit le potentiel chimique associé à chacune des espèces  $i$  :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{E,V,N_j} = -\frac{\mu^*}{T^*} \quad (\text{I- 29})$$

Et la relation (I- 28) s'écrit alors :

$$dE = T^* dS - P dV + \sum_i \mu^* dN_i \quad (\text{I- 30})$$

### I-7. Equilibre pour une variable interne $x$ quelconque :

D'une manière générale, si  $x$  est la seule quantité pouvant varier dans un système, l'équilibre est atteint pour :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{E,N,V} = \text{const.} \quad (\text{I- 31})$$

On pose:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{E,N,V} = -\frac{X^*}{T^*} \quad (\text{I- 32})$$

Où  $X^*$  s'appelle la grandeur conjuguée de  $x$  : D'où la relation générale :

$$dE = T^* dS - P^* dV + \sum_i \mu^* dN_i + X dx \quad (\text{I- 33})$$

### I-8. Le gaz parfait classique :

Considérons  $N$  particules sans interaction contenues dans un volume  $V$ . Si la température n'est pas trop proche du zéro absolu, ce gaz a un comportement classique et on peut utiliser la physique statistique classique pour décrire ses propriétés. L'espace de phase associé a  $6N$  dimensions. L'énergie interne du gaz est exclusivement sous forme cinétique car, par hypothèse, il n'y a pas d'interaction entre les particules. Elle vaut :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (\text{I- 34})$$

Où  $m$  est la masse d'une particule et  $p_i$  son impulsion. Nous supposons que le gaz est monoatomique et que les particules ont un spin nul. Le nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles au système, dont l'énergie est comprise entre  $E_0$  et  $E_0 + \delta E$ , est égal à l'hypervolume de l'espace de phase auquel il peut avoir accès, divisé par le volume de la cellule élémentaire qui vaut  $h^{3N}$ :

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_v d^{3N}q d^{3N}p \quad (\text{I- 35})$$

L'intégrale est de dimensions  $6N$ . Parmi celles-ci,  $3N$  dimensions se rapportent aux coordonnées  $\mathbf{q}_i$  et  $3N$  aux impulsions  $\mathbf{p}_i$ . Les particules sont confinées dans un hypervolume et leur énergie totale est comprise entre  $E_0$  et  $E_0 + \delta E$ . Les éléments différentiels de l'hypervolume  $d^{3N}\mathbf{q}$  et  $d^{3N}\mathbf{p}$  sont associés aux coordonnées et aux impulsions, respectivement. En coordonnées cartésiennes

On a :

$$d^{3N}\mathbf{q} d^{3N}\mathbf{p} = \prod_{i=1}^N dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} \cdot \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \quad (\text{I- 36})$$

Pour obtenir  $\Omega$ , nous allons d'abord évaluer  $\Omega(E_0)$ , le nombre de micro-états dont l'énergie est inférieure à  $E_0$ . Cette quantité est obtenue par l'intégrale suivante :

$$\Omega(E_0) = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_{v, E < E_0} d^{3N}\mathbf{q} d^{3N}\mathbf{p} = \frac{1}{h^{3N}} \int_v \dots \int d^{3N}\mathbf{q} \int_{E < E_0} \dots \int d^{3N}\mathbf{p} \quad (\text{I-37})$$

L'intégration sur le volume est immédiate :

$$\int \dots \int_v d^{3N}\mathbf{q} = \prod_{i=1}^N \iiint_v d^3 \mathbf{q}_i \quad (\text{I- 38})$$

Puisque l'intégrale **3N-uple** portant sur les coordonnées peut s'écrire comme le produit de  $N$  intégrales triples portant sur les coordonnées de chaque particule :

$$\iiint_v d^3 \mathbf{q}_i = \iiint_v dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} \quad (\text{I-39})$$

Il nous reste à évaluer l'intégrale **3N-uple** portant sur les impulsions :

$$\int_v \dots \int_{E < E_0} d^{3N}\mathbf{p} \quad (\text{I- 40})$$

Le volume d'intégration correspond à la condition :

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq E_0 \quad (\text{I- 41})$$

Or:

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = E_0 \quad (\text{I- 42})$$

Qui représente l'équation d'une sphère de rayon  $R = \sqrt{2mE_0}$  dans l'espace à  $3N$  dimensions où les impulsions jouent le rôle des coordonnées. Notre problème se ramène donc à calculer le volume d'une sphère de rayon  $R$  dans un espace à  $3N$  dimensions. Dans l'espace ordinaire à 3 dimensions, nous connaissons le résultat est  $\frac{3}{4}\pi R^3$ . Pour évaluer  $V$ , simplifions nos notations et supposons que l'espace de dimension  $n = 3N$  soit repéré par un système de coordonnées cartésiennes  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  dont l'origine coïncide avec le centre de la sphère de rayon  $R$ . Un point de cet espace est repéré par le vecteur  $\mathbf{r}$  de composantes  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . L'élément de volume élémentaire  $d\mathbf{r}$  vaut :

$$d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^n dx_i \quad (\text{I- 43})$$

Si l'équation de la sphère s'écrit :

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = R^2 \quad \text{Son volume est } V = \int \dots \int_{\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq R^2} d\mathbf{r} \quad (\text{I- 44})$$

Il est proportionnel à  $R^n$ , soit :

$$V = C_n R^n \quad (\text{Si } n = 3, C_n = \frac{4}{3}\pi) \quad (\text{I- 45})$$

Revenons à présent au problème initial. Les résultats précédents et la relation

(I-37) donnent pour  $\Omega(E_0)$  (relation I-36) :

$$\Omega(E_0) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N} \quad (\text{I- 46})$$

$$\text{soit,} \quad \Omega(E_0) = \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{V^N}{h^{3N}} E_0^{\frac{3N}{2}} \quad (\text{I- 47})$$

Puisque  $R = \sqrt{2mE_0}$

Nous venons d'évaluer le nombre de micro-états classiques correspondant à  $N$  particules indépendantes dont l'énergie est inférieure à  $E_0$ . En mécanique classique, les particules sont discernables car si nous connaissons leurs positions et impulsions initiales, nous pouvons prédire la valeur de ces

quantités à tout instant ultérieur. La réalité est néanmoins toute autre. En effet, la mécanique quantique, qui permet à l'heure actuelle la meilleure description du monde microscopique, dit qu'il n'est pas possible de mesurer simultanément la position et l'impulsion d'une particule. Par conséquent, toutes les particules du gaz (qui sont des bosons ou des fermions) sont indiscernables. Le résultat que venons de trouver ne tient pas compte de cette propriété et si nous l'utilisions tel quel, il conduirait parfois à des résultats erronés nous allons dès maintenant corriger ce nombre. De la même manière que nous avons introduit la constante  $h$ , pour évaluer le nombre de micro-états dans l'espace des phases classique et pour tenir compte de l'impossibilité de mesurer simultanément l'impulsion et la coordonnée d'une particule, nous allons prendre en compte l'indiscernabilité des particules à l'aide du raisonnement suivant : pour  $N$  particules il y a  $N!$  permutations possibles correspondant à  $N!$  configurations qui sont toutes identiques lorsque les particules sont indiscernables. Par conséquent, nous obtenons un nombre de micro-états accessibles  $N!$  fois trop grand. Il faut donc diviser le résultat donné par l'équation (I- 47) par  $N!$ . Ce raisonnement très simple conduit à une approximation qui n'est valable que si la probabilité d'occuper un micro-état particulier est faible. Ceci est vrai pour un gaz parfait à la température ordinaire. Dans le cadre de cette approximation qui s'avère excellente, on obtient :

$$\Omega(E_0) = \frac{1}{N!} \frac{(2m\pi)^{\frac{3N}{2}} V^N}{\left(\frac{3N}{2}\right)! h^{3N}} E_0^{\frac{3N}{2}} \quad (\text{I- 48})$$

Le facteur  $\frac{1}{N!}$  et le terme  $\frac{1}{h^{3N}}$  ne peuvent pas être obtenus par des considérations fondées uniquement sur la mécanique classique. Ces deux termes proviennent d'effets quantiques qui subsistent même lorsque les nombres quantiques qui permettent de décrire le système sont grands (limite dite semi-classique). La relation (I-48) peut être réécrite en tenant compte de la définition de l'espacement  $\epsilon_0$  des niveaux dans le calcul quantique des états d'énergie d'une boîte cubique :

$$\epsilon_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{\frac{2}{3}}} \rightarrow \Omega(E_0) = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{2^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{E_0}{\epsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (\text{I- 49})$$

L'intérêt de cette transformation est d'exprimer  $\Omega(E_0)$  uniquement en fonction de quantités sans dimensions. La densité de micro-états à l'énergie  $E_0$  vaut :

$$\omega(E_0) = \left( \frac{d\Omega(E)}{dE} \right)_{E=E_0} = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{2^{3N} \left( \frac{3N}{2} - 1 \right)!} \left( \frac{E_0}{\epsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2} - 1} \frac{1}{\epsilon_0} = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{2^{3N} \left( \frac{3N}{2} - 1 \right)!} \left( \frac{E_0}{\epsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2} - 1} \frac{1}{E_0}$$

**(I- 50)**

D'où:

$$\omega(E_0) \delta E = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{2^{3N} \left( \frac{3N}{2} - 1 \right)!} \left( \frac{E_0}{\epsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2} - 1} \frac{\delta E}{E_0}$$

**(I- 51)**

Compte tenu de (I-3), l'entropie vaut :

$$\frac{S}{K_B} = - \left( \log N! - \log \left( \frac{3N}{2} - 1 \right)! + \frac{3N}{2} \log \frac{\pi}{4} + \frac{3N}{2} \log \left( \frac{E_0}{\epsilon_0} \right) + \log \left( \frac{\delta E}{E_0} \right) \right)$$

**(I- 52)**

Sachant que  $E \gg \epsilon_0$  de plus, comme  $N$  est très grand (de l'ordre de  $10^{23}$  par exemple)  $\frac{3N}{2} - 1 \approx \frac{3N}{2}$ . D'autre part  $\delta E \ll E_0$  si bien que  $\log \delta E / E_0$  est négligeable comparé aux autres termes. Nous aboutissons donc aux propriétés suivantes que nous avons déjà évoquées plus haut :

$$S = K_B \log \Omega \cong K_B \log \omega(E_0) \cong K_B \log \left( \frac{E_0}{\epsilon_0} \right)$$

**(I- 53)**

**Remarques.**

1- Il n'est même pas nécessaire, lorsque  $N$  est grand, d'avoir  $\delta E \ll E_0$  pour que la relation (I-52) soit satisfaite. Il suffirait même d'avoir  $\frac{\delta E}{E_0} \cong 1$  pour que cela soit vrai.

2- La substitution de  $\Omega$  par  $\omega(E)$  ou par  $\Omega(E_0)$  dans l'expression de l'entropie peut être retenue par l'analogie très imagée suivante où l'on considère une orange dans un espace à  $n$  dimensions. Lorsque  $n$  est très grand, ce qui est le cas ici, le volume de la peau de l'orange est pratiquement égal au volume de l'orange entière.

Utilisons la formule de Stirling pour évaluer le logarithme des factorielles. Nous obtenons après simplifications :



$$S = -N \log N + N + \frac{3N}{2} \log \left( \frac{\pi}{4} \right) - \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \log \left( \frac{E_0}{\varepsilon_0} \right) \quad (\text{I- 54})$$

Soit, en remplaçant  $\varepsilon_0$  par sa valeur :

$$S = NK_B \log \left[ V \left( \frac{4\pi m E_0}{3h^3} \frac{1}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} NK_B + K_B (-N \log N + N) \quad (\text{I- 55})$$

Nous retrouvons le résultat de la thermodynamique, à savoir que  $S$  est une fonction de  $E = E_0$ , de  $V$  et de  $N$  :  $S = S(E, V, N)$ . Pour étudier son influence sur les résultats, nous avons à dessein séparé le terme correspondant à  $\log N!$  (dans les parenthèses de droite) qui tient compte de l'indiscernabilité des particules. Par commodité, posons :

$$\alpha = K_B (-N \log N + N) \quad (\text{I- 56})$$

Alors :

$$S = NK_B \log \left( \frac{E_0}{N \varepsilon_0} \right)^{3/2} + NS_0 + \alpha \quad (\text{I- 57})$$

Où :

$$S_0 = \frac{3K_B}{2} \left( 1 + \log \frac{\pi}{4} \right) \quad (\text{I- 58})$$

L'énergie étant quelconque, nous la désignerons à présent par la variable  $E$ , sans indice. On peut, à partir de l'expression (I-57), calculer explicitement l'énergie interne en fonction des variables  $S$ ,  $V$  et  $N$ .

$$E = E(S, V, N) = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left( \frac{2}{3} \frac{S}{NK_B} - 1 - \frac{2\alpha}{3Nk} \right) = \frac{3h^2}{4\pi} \frac{N^{\frac{5}{2}}}{V^{\frac{2}{3}}} \exp \left( \frac{2}{3} \frac{S}{NK_B} - \frac{5}{3} \right) \quad (\text{I-59})$$

La température du système est définie par :

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad \text{ou} \quad T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (\text{I- 60})$$

ce qui donne :

$$T = \frac{2E}{3NK_B} \quad (\text{I- 61})$$

L'énergie interne peut donc s'écrire :

$$E = \frac{3}{2} N K_B T \quad (\text{I- 62})$$

L'énergie interne est donc une grandeur extensive (elle est proportionnelle à  $N$ ). Pour  $N$  fixé, nous voyons qu'elle ne dépend que de la température : c'est la *loi de Joule*. En particulier, pour une mole de gaz :

$$E = \frac{3}{2} R T \quad (\text{I- 63})$$

Car  $N = N_{\text{Av}} \text{ et } N K_B = R$ , la constante des gaz parfaits. La capacité calorifique à volume constant de ce gaz monoatomique vaut :

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} N K_B \quad (\text{I- 64})$$

Pour une mole, nous retrouvons le résultat connu :

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (\text{I- 65})$$

Nous pouvons également calculer la pression du gaz :

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{N K_B T}{V} \quad (\text{I- 66})$$

Ce qui nous permet d'obtenir l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$P = N K_B T \quad (\text{I- 67})$$

Soit pour une mole :

$$P V = R T \quad (\text{I- 68})$$

L'énergie par particule,  $\epsilon$ , est égale à :

$$\epsilon = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} K_B T \quad (\text{I- 69})$$

Ce qui permet d'écrire :

$$S = N K_B \log V \epsilon^{\frac{3}{2}} + N S_0 + \alpha \quad (\text{I- 70})$$

**Remarque.**

Il est important de noter que pour calculer  $P$  (relation **I-64**), il faut utiliser l'expression (**I-59**), où  $E$  est exprimée en fonction des trois variables indépendantes  $S$ ,  $V$  et  $N$ . Si l'on partait de la relation (**I-62**), il faudrait

exprimer  $T$  en fonction de  $S$ ,  $V$  et  $N$ , car  $T$  est une variable dépendante. On obtiendrait bien sûr le même résultat pour  $P$ .

### **I-9. Conclusion :**

Dans ce chapitre (ensemble microcanonique) était consacrée à l'étude d'un système isolé en équilibre. Nous avons introduit l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés thermodynamiques de ce système à partir de données microscopiques. Nous allons maintenant considérer un système  $S$  en équilibre thermique avec un thermostat  $T$ . Ce dernier est un système macroscopique dont la température,  $T$ , est constante malgré d'éventuels échanges de chaleur avec le système  $S$ . Cela implique que sa capacité calorifique soit bien supérieure à celle du système étudié, *i.e.* qu'il ait un nombre de degrés de liberté bien plus grand que  $S$ . Par exemple,  $S$  peut être une bouteille immergée dans une piscine qui joue le rôle de thermostat  $T$ . Notre problème est de décrire les propriétés du système  $S$ .

# CHAPITRE II

## *L'ENSEMBLE CANONIQUE*

## II-1. Introduction :

Comme le système  $S+T$  est isolé et en équilibre statistique, on peut le décrire par l'ensemble microcanonique. Soit  $E_0$  son énergie totale (définie à  $\delta E$  près, quantité que nous négligerons car nous avons vu dans la partie précédente qu'elle n'influe pas sur les résultats relatifs à un système macroscopique). Considérons un micro-état particulier  $r\{j\}$  du système  $S$ , d'énergie  $E_r$ . Nous caractériserons un micro-état par : le nombre  $r$  auquel est associé le niveau d'énergie  $E_r$ , et l'ensemble  $\{j\}$  qui contient les autres nombres quantiques nécessaires pour définir complètement le micro-état lorsque le niveau d'énergie est dégénéré.

**Exemple.** À une particule libre de spin  $s$ , placée entre deux murs parallèles de hauteur infinie, et évoluant selon une seule dimension, on peut associer  $2s + 1$  micro-états différents pour chaque niveau d'énergie. Dans ce cas  $\{j\} \equiv (S, S_z)$  où  $S_z$  varie de  $-s$  à  $+s$  par sauts d'une unité. Lorsque l'énergie du système  $S$  est égale à  $E_r$ , celle du thermostat  $T$  est égale à  $E_T$ . Dans la limite thermodynamique, que nous supposons toujours satisfaite, l'énergie des deux systèmes est additive :

## II-2. Probabilité de l'ensemble canonique :

$$E_0 = E_T + E_r \quad (\text{II-1})$$

La probabilité d'obtenir  $S$  dans le micro-état  $r\{j\}$  vaut :

$$P_{r\{j\}} = \frac{1 \cdot \Omega_T(E_0 - E_r)}{\Omega_T} \quad (\text{II-2})$$

Où  $\Omega_T(E_0 - E_r)$  est le nombre de micro-états accessibles à  $T$  dont l'énergie est

$E_T = E_0 - E_r$ . La quantité au dénominateur,  $\Omega_T$ , est une *constante* égale au nombre total de micro-états accessibles au système total  $S + T$  :

$$\Omega_T = \sum_{r\{j\}} \Omega_T(E_0 - E_r) = \frac{1}{c'} \quad (\text{II-3})$$

Donc :

$$P_{r\{j\}} = c' \Omega_T(E_0 - E_r) \quad (\text{II-4})$$

La distribution de probabilité,  $P_{r\{j\}}$ , doit être normalisée :

$$\sum_r \sum_{\{j\}} P_{r\{j\}} = 1 \quad (\text{II-5})$$

Comme le thermostat a un nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand que  $S$ , on a :  $E_r \ll E_T$ . Par conséquent, on a aussi  $E_r \ll E_0$ . Ceci va nous permettre de développer la fonction  $\text{Log } \Omega_T(E_0 - E_r)$  (qui varie dans le même sens que  $(E_0 - E_r)$ , mais beaucoup plus lentement) au voisinage de  $E_0$  :

$$\text{Log } \Omega_T(E_0 - E_r) = \text{Log } \Omega_T(E_0) - \left( \frac{\partial \text{Log } \Omega_T}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_r + \dots \quad (\text{II-6})$$

Et de nous restreindre au premier ordre. La dérivée partielle intervenant dans l'expression ci-dessus est évaluée à volume et nombre de particules constants. Elle est reliée à la température  $T$  du thermostat, qui est constante, par :

$$\left( \frac{\partial \text{Log } \Omega_T}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{kT} = \beta \quad (\text{II-7})$$

Donc :

$$\text{Log } \Omega_T(E_0 - E_r) = \text{Log } \Omega_T(E_0) - \beta(E_r) \quad (\text{II-8})$$

Soit :

$$\Omega_T(E_0 - E_r) = \text{Log } \Omega_T(E_0) - \beta(E_r) \quad (\text{II-9})$$

La quantité  $\Omega_T(E_0)$  est une constante, ce qui signifie que l'expression (II-2) peut être écrite sous la forme :

$$P_{r\{j\}} = C e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-10})$$

Où  $C$  est une constante déterminée par la condition de normalisation (II-5)

$$\frac{1}{C} = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-11})$$

En physique statistique, on appelle la quantité  $\frac{1}{C}$  la *fonction de partition* du système. Nous la noterons par le symbole  $Z$  :

$$Z = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-12})$$

On peut alors écrire :

$$P_{r\{j\}} = \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-13})$$

$P_{r\{j\}}$  est la probabilité d'obtenir le micro-état  $r\{j\}$ , d'énergie  $E_r$ , lorsque le système  $S$ , est en équilibre statistique avec le thermostat  $T$ .

Un *ensemble canonique* est une collection de systèmes en équilibre statistique avec un thermostat à la température  $T$ . Chacun d'entre eux est une réplique de  $S$  au niveau macroscopique et obéit à la loi de probabilité (II-13). Le terme  $e^{-\beta E_r}$  est appelé *facteur de Boltzmann* et la distribution (II-13) s'appelle parfois *distribution de Gibbs*. Il est important de rappeler que la notion d'ensemble permet de calculer la valeur moyenne des grandeurs macroscopiques comme une moyenne prise sur l'ensemble des systèmes à un instant donné, plutôt que par une moyenne dans le temps de ces mêmes grandeurs pour un système particulier. L'équation (II-13) donne la probabilité de trouver le système  $S$  dans un micro-état particulier  $r\{j\}$  d'énergie  $E_r$ . Si  $g_r$  est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_r$ , la probabilité de trouver  $S$  avec une énergie  $E_r$  est égale à :

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{g_r}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-14})$$

Nous avons supposé jusqu'ici que le spectre en énergie du système est discret. S'il est continu, ou si les niveaux sont tellement proches les uns des autres qu'ils apparaissent comme continus au niveau macroscopique, la probabilité d'observer une énergie comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$  ( $\delta E \ll E$ ) est égale à :

$$P(E_r) = \frac{\Omega(E)}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-15})$$

Où  $\Omega(E)$  est le nombre de micro-états compris entre  $E$  et  $E + \delta E$ . Si  $S$  est un système macroscopique normal,  $\Omega(E)$  croît fortement, alors que  $e^{-\beta E_r}$  est une fonction décroissante. Le produit  $\Omega(E)e^{-\beta E_r}$  est alors une fonction fortement en pic à la valeur  $E = \tilde{E}$ . Les fluctuations de  $P(E)$  autour de  $P(\tilde{E})$  seront d'autant plus faibles que le nombre de degrés de liberté du système est plus grand. Nous évaluerons ces fluctuations plus loin et nous verrons que la largeur relative de la distribution en énergie varie comme  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ , où  $N$  est le nombre de particules. Ces fluctuations sont donc négligeables pour un système macroscopique. Dans ce cas, l'ensemble canonique peut alors avantageusement remplacer l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés d'un système isolé, bien qu'il ne s'applique, en toute rigueur, qu'à un système en équilibre avec un thermostat.

**Remarque.**

Nous avons supposé que  $S$  est couplé à un thermostat extérieur  $T$ . Il est aussi possible d'utiliser l'ensemble canonique pour étudier les propriétés d'un

Sous-système appartenant à un système dont la température est égale à  $T$ . Cela permet par la suite d'étudier plus facilement les propriétés du système global. Dans ce cas, le rôle du thermostat est joué par la partie du système complémentaire au sous-système étudié. Par exemple, le sous-système peut être une molécule appartenant à un gaz parfait. Le reste du gaz joue, pour celle-ci, le rôle du thermostat. Cela peut être aussi l'atome d'un réseau cristallin à condition qu'il soit faiblement couplé (pour que les énergies soient additives) aux autres Atomes. Le reste du réseau constitue alors un thermostat pour l'atome considéré, *etc.* Il faut néanmoins garder à l'esprit que si l'on se place au niveau quantique, il faut être capable de distinguer le sous-système du reste pour pouvoir l'étudier. Ceci n'est pas toujours possible si les particules sont indiscernables.

### II-3. Système dont l'énergie moyenne est fixée :

Dans la section précédente, nous avons montré que l'ensemble canonique permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ . Nous allons voir à présent qu'il peut être aussi utilisé pour étudier un système dont l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  est fixée.

Considérons un système dont l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  est fixée et soit  $P_i$  la probabilité d'occuper un micro-état  $i$ . À l'équilibre, l'entropie d'information:

$$S = -k \sum_{\{M\}} P_i \log P_i \quad (\text{II-16})$$

Doit être maximale. La somme intervenant dans la relation (II-16) porte sur l'ensemble  $\{M\}$  de tous les micro-états accessibles. Deux contraintes doivent être satisfaites lors de la recherche du maximum :

$$\sum_{\{M\}} P_i \log P_i = 1 \quad (\text{II-17})$$

Qui exprime que les probabilités sont normalisées, et :

$$\sum_{\{M\}} P_i E_i = \langle E \rangle \quad (\text{II-18})$$

Où  $E_i$  est l'énergie du micro-état  $i$ . la relation (II-18) signifie que l'énergie moyenne du système est fixée.

#### Remarque.

L'énergie associée à un micro-état  $i$  est appelée  $E_i$ . Il faut noter que plusieurs micro-états peuvent conduire à une même valeur de l'énergie. C'est le cas si le système possède des niveaux d'énergie dégénérés. La classification que nous avons adoptée dans cette section n'est qu'une renumérotation pure et simple des micro-états définis dans la section



précédente où chacun d'entre eux porte un numéro différent. Précédemment, nous avons classé les micro-états selon leur niveau énergie  $E_r$ , puis, pour chaque valeur de l'indice  $r$ , selon les nombres quantiques  $\{j\}$ . Le nombre de micro-états est bien entendu le même dans les deux classifications. Afin de bien comprendre la différence entre les

deux classifications  $i$  et  $r\{j\}$ , nous allons utiliser l'analogie suivante :

Considérons **10** boules : **2** rouges, **3** blanches, **4** noires et **1** verte. Sur chacune d'entre elles, nous pouvons porter un numéro compris entre **1** et **10**. C'est ce qui correspond à l'indice  $i$  que nous avons défini plus haut. Nous pouvons aussi adopter une autre classification constituée de deux nombres. Le premier indique la nature de la couleur ( $r=1=\text{rouge}$ ,  $r=2=\text{blanche}$ ,  $r=3=\text{noire}$  et  $r=4=\text{verte}$ ). Ce serait l'équivalent du niveau d'énergie défini dans la section précédente. Le second,  $\{j\}$ , permet de caractériser chaque boule de couleur  $r$ . Les deux classifications sont équivalentes. Dans le premier cas  $i$  varie de **1** à **10**.

Dans le second  $r$  varie de **1** à **4** et, pour chaque valeur de  $r$ ,  $\{j\}$  varie de **1** au nombre de boules de couleur  $r$ . Ce dernier indice est en rapport avec la dégénérescence  $g_r$  associée à la couleur.

Pour rechercher le maximum de  $S$ , compte tenu des contraintes (II-17) et (II-18), nous allons utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Pour cela, il faut chercher le maximum de l'expression :

$$F = S - \lambda_1 (\sum_{\{M\}} P_i - 1) - \lambda_2 (\sum_{\{M\}} P_i E_i - \langle E \rangle) \quad (\text{II-19})$$

Où  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les multiplicateurs de Lagrange associés respectivement aux contraintes (II-17) et (II-18). Les variables par rapport auxquelles on recherche le maximum sont les  $P_i$ . La condition d'extremum de  $F$ , que nous admettrons être un maximum, s'écrit :

$$\frac{\partial F}{\partial P_i} = 0 \quad \forall i \quad (\text{II-20})$$

Soit, en tenant compte de (II-16) :

$$-k \log P_i - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0 \quad \forall i \quad (\text{II-21})$$

Posons  $\lambda = \frac{\lambda_1}{k}$  et  $\beta = \frac{\lambda_2}{k}$ , on obtient :

$$P_i = \exp(-1 - \lambda) \exp(-\beta E_i) \quad (\text{II-22})$$

La condition de normalisation (II-17) donne :

$$\exp(-1 - \lambda) = \frac{1}{\sum_{\{M\}} \exp(-\beta E_i)} \quad (\text{II-23})$$

D'où :

$$P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_{\{M\}} \exp(-\beta E_i)} \quad (\text{II-24})$$

En posant :

$$Z = \sum_{\{M\}} \exp(-\beta E_i) \quad (\text{II-25})$$

Nous introduisons, comme précédemment, la *fonction de partition*  $Z$ . Nous avons alors :

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (\text{II-26})$$

Qui permet d'écrire, en tenant compte de (II-17) :

$$S = -k \sum_{\{M\}} P_i \log P_i = k(\log Z + \beta \sum_{\{M\}} P_i E_i) = k(\log Z + \beta \langle E \rangle) \quad (\text{II-27})$$

Lorsque  $S$  est maximum, ce qui est le cas ici, l'entropie d'information peut être identifiée à l'entropie statistique, *i.e.* à l'entropie thermodynamique. La valeur moyenne  $\langle E \rangle$  n'est autre que l'énergie interne thermodynamique. Sachant que  $Z$  est une fonction de  $\beta$ ,  $V$  et  $N$  et que ces quantités sont constantes, on en déduit :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} \right)_{V,N} = k\beta \quad (\text{II-28})$$

Or  $\left( \frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} \right)_{V,N}$  est égale à  $\frac{1}{T}$ . Donc :

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (\text{II-29})$$

Comme dans la section précédente. Nous retrouvons ainsi la distribution canonique. Celle-ci peut donc s'appliquer, soit lorsque la température du système est constante, soit lorsque son énergie moyenne est fixée. Néanmoins, dans la pratique, cette dernière condition ne peut être obtenue que lorsque le système est en contact avec un thermostat. Enfin, rappelons que dans le cas de l'ensemble microcanonique c'est l'énergie  $E$  du système

qui est fixée, alors que dans le cas de l'ensemble canonique c'est son énergie moyenne  $\langle E \rangle$ .

**Remarque.**

Lorsque l'on utilise l'ensemble microcanonique, on ne considère que les Micro-états accessibles au système, *i.e.* ceux pour lesquels l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$ . L'évaluation de leur nombre est en général difficile aussi utilise-t-on rarement cet ensemble dans les applications. Dans le cas présent (ensemble canonique), on considère que tous les micro-états sont possibles (il n'y a aucune contrainte sur l'énergie). La sélection de ceux qui ont une contribution importante, compte tenu des conditions imposées au système, se fait par le facteur de Boltzmann qui rend la contribution des autres micro-états négligeable. L'existence de fluctuations de l'énergie totale autour de la valeur Moyenne  $\langle E \rangle$  n'est pas importante pour les systèmes constitués d'un grand nombre de particules, ce qui est le cas pour les systèmes macroscopiques. Pour ces derniers, les fluctuations en énergie sont alors faibles, de l'ordre de  $\delta E$  ou même inférieures. Dans ce cas, on peut utiliser l'ensemble canonique à la place de l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés d'un système isolé. Il n'y a que dans les situations, par ailleurs peu fréquentes, où l'on considère un faible nombre de particules, que l'on observe des différences dans les résultats obtenus avec les deux types d'ensembles. Comme nous allons le voir dans la suite, l'ensemble canonique est beaucoup plus facile à utiliser que l'ensemble microcanonique.

#### II-4. La fonction de partition :

La fonction de partition, définie par l'équation (II-12), joue un rôle très important en physique statistique. Nous allons lui consacrer maintenant le reste de cette partie. Rappelons son expression :

$$Z = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-30})$$

Où la somme porte sur tous les niveaux d'énergie (somme sur l'indice  $r$ ) et sur tous les micro-états ayant l'énergie  $E_r$  (somme sur  $\{j\}$ ). Cette dernière somme tient compte de la dégénérescence des niveaux d'énergie. En effet, plusieurs micro-états peuvent conduire à la même valeur de l'énergie  $E_r$ . Si  $g_r$  est la dégénérescence du niveau  $r$  on peut aussi écrire  $Z$  comme :

$$Z = \sum_r g_r e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-31})$$

Si le spectre des niveaux d'énergie est continu, ou si ceux-ci sont très rapprochés les uns des autres,  $Z$  s'écrit :

$$Z = \int \omega(E) e^{-\beta E} dE \quad (\text{II-32})$$

Où  $\omega(E)$  est la densité d'états d'énergie  $E$ . La quantité  $\omega(E)dE$ , qui est le nombre de micro-états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ , joue alors le rôle du facteur de dégénérescence  $g_r$  de l'expression (II-31).

Quel que soit le spectre des niveaux d'énergie d'un système, il est important de retenir que la fonction de partition s'obtient en sommant le facteur de Boltzmann  $e^{-\beta E_r}$  sur tous les micro-états du système à  $N$  particules, et pas seulement sur les niveaux d'énergie.

*L'exemple suivant permet une illustration de la fonction de partition.* Considérons un oscillateur harmonique à une dimension. Les niveaux d'énergie sont donnés par  $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ . Si nous plaçons une seule particule de spin nul sur ces niveaux,  $Z$  est donnée par :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

Par contre, si la particule a un spin  $s = \frac{3}{2}$ , chaque niveau d'énergie est dégénéré  $(2s + 1)$  soit 4 fois. La fonction de partition devient alors :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s_z = -\frac{3}{2}}^{+\frac{3}{2}} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} 4e^{-\beta E_n}$$

## II-5. Relation entre $z$ et les grandeurs thermodynamiques :

La fonction de partition dépend de  $\beta$  (donc de  $T$ ) et des niveaux d'énergie à  $N$  particules. Ceux-ci dépendent du volume  $V$  et du nombre de particules  $N$ . Par conséquent :

$$Z = Z(T, V, N) \quad (\text{II-33})$$

La connaissance de la fonction de partition d'un système permet de calculer toutes ses propriétés thermodynamiques.

**Remarque.** Dans la suite, nous utiliserons parfois, pour alléger les notations, des dérivées partielles sans indiquer les variables qui sont maintenues constantes. Les trois variables utilisées étant  $T$ ,  $V$  et  $N$ , une dérivée partielle par rapport à l'une d'entre elles signifie que les autres sont maintenues constantes.

### II-5-1. L'énergie interne :

Travaillons à volume et nombre de particules constants pour que les niveaux d'énergie restent inchangés. L'énergie interne est la valeur moyenne de l'énergie prise sur l'ensemble canonique. La probabilité  $P(E_r)$  d'obtenir le niveau d'énergie  $E_r$  est égale à :

$$P(E_r) = \frac{\sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r}}{Z} = \frac{g_r e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (\text{II-34})$$

L'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  vaut donc :

$$\langle E \rangle = \sum_r E_r P(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} E_r e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-35})$$

En remarquant que :

$$\sum_r \sum_{\{j\}} E_r e^{-\beta E_r} = \sum_r \sum_{\{j\}} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z \quad (\text{II-36})$$

On trouve :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left( \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad (\text{II-37})$$

Comme  $\beta = \frac{1}{kT}$ , on en déduit :

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad \text{où} \quad \frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \quad (\text{II-38})$$

Ce qui permet d'écrire l'expression de  $\langle E \rangle$  sous la forme :

$$\langle E \rangle = kT^2 \left( \frac{\partial \log Z}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{II-39})$$

Nous avons vu, au début de cette partie, que l'ensemble canonique permet de décrire un système en équilibre avec un thermostat, et dont l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  est fixée. Si les fluctuations de  $E$  autour de  $\langle E \rangle$  sont faibles, il peut alors avantageusement remplacer l'ensemble microcanonique pour lequel  $E$  est fixé (et non pas  $\langle E \rangle$ ). Il est donc important de calculer l'écart type  $\Delta E$  associé à la grandeur  $E$ . La variance  $(\Delta E)^2$  est définie par :

$$(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (\text{II-40})$$

Comme nous connaissons  $\langle E \rangle$ , il suffit de calculer  $\langle E^2 \rangle$  :

$$\langle E^2 \rangle = \sum_r E_r^2 P(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} E_r^2 e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-41})$$

De la même manière que précédemment (expression II-36) :

$$E_r^2 e^{-\beta E_r} = -E_r \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} = - \frac{\partial}{\partial \beta} E_r e^{-\beta E_r} = \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \right)^2 e^{-\beta E_r} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-42})$$

D'où :

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (\text{II-43})$$

Remarquons que :

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z + \langle E \rangle^2 \quad (\text{II-44})$$

Alors :

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log Z = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \quad (\text{II-45})$$

Soit, en utilisant (II-78) :

$$(\Delta E)^2 = k T^2 \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = k T^2 C_V \quad (\text{II-46})$$

Où  $C_V$  est la capacité calorifique à volume constant. Comme  $(\Delta E)^2$  est positif ou nul,  $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \geq 0$ . L'énergie interne augmente avec la température. Les fluctuations relatives de l'énergie autour de  $\langle E \rangle$  sont données par :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{kT}{\langle E \rangle} \sqrt{\frac{C_V}{k}} \quad (\text{II-47})$$

Pour évaluer l'ordre de grandeur de cette quantité sur un exemple, nous allons utiliser les résultats obtenus dans la partie précédent pour un gaz parfait classique avec l'ensemble microcanonique :  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT$  et  $C_V = \frac{3}{2} Nk$ . Il Vient :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{II-48})$$

Les fluctuations relatives sont donc proportionnelles à  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ . Si  $N \sim 10^{24}$ , elles seront de l'ordre de  $10^{-12}$ . Ceci est trop faible au point qu'on ne pourra que rarement les observer à notre échelle. Pour un système macroscopique, tout se passe donc comme si l'énergie était bien définie et égale à  $\langle E \rangle$ . Cette constatation permet d'utiliser l'ensemble canonique à la place de l'ensemble microcanonique pour décrire l'équilibre statistique d'un système *isolé* constitué d'un grand nombre de particules ou de degrés de liberté. On peut

aussi, bien entendu, utiliser l'ensemble canonique pour décrire un système macroscopique en équilibre avec un thermostat, ce qui est un cas fréquemment rencontré dans la pratique.

### **II-5-2. La pression :**

Travaillons maintenant à  $T$  et  $N$  constants et supposons que le volume  $V$  du système change de manière quasistatique de la valeur  $V$  à la valeur

$V + dV$ . Ce changement entraîne une modification des niveaux d'énergie. Lorsqu'un système de l'ensemble est dans un micro-état d'énergie  $E_r$ , la pression est donnée par:

$$P_r = - \left( \frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{\beta, N} \quad (\text{II-49})$$

La pression mesurée à l'échelle macroscopique est la valeur moyenne de cette quantité prise sur l'ensemble canonique :

$$\langle P \rangle = \sum_r P_r \rho_r(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} \left( - \frac{\partial E_r}{\partial V} \right) e^{-\beta E_r} \quad (\text{II-50})$$

En remarquant que :

$$\frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\beta e^{-\beta E_r} \frac{\partial E_r}{\partial V} \quad (\text{II-51})$$

Il vient :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \frac{\partial E_r}{\partial V} \quad (\text{II-52})$$

Ou :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = kT \left( \frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (\text{II-53})$$

Lorsque  $N$  est grand, les fluctuations de  $P$  autour de  $\langle P \rangle$  sont négligeables. Toute mesure de la pression conduit à la valeur  $\langle P \rangle$  (qui n'est pas discernable de la valeur la plus probable  $\tilde{P}$ ). Par conséquent, nous noterons parfois les quantités thermodynamiques moyennes telle que  $\langle E \rangle$ ,  $\langle P \rangle$ , ... simplement par  $E, P, \dots$

### **II-5-3. L'entropie :**

Supposons le nombre de particules constant. La fonction de partition dépend alors de deux variables  $T$  (ou  $\beta$ ) et  $V$  :

$$Z = Z(\beta, V) = Z(T, V) \quad (\text{II-54})$$

Écrivons l'expression de la différentielle totale de  $\log Z$  :

$$d\log Z = \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \log Z}{\partial V} dV \quad (\text{II-55})$$

Soit:

$$d\log Z = -\langle E \rangle d\beta + \beta \langle P \rangle dV \quad (\text{II-56})$$

Or:

$$d(\beta \langle E \rangle) = \langle E \rangle d\beta + \beta d\langle E \rangle \quad (\text{II-57})$$

Si l'on additionne (II-56) et (II-57) on obtient :

$$d(\log Z + \beta \langle E \rangle) = \beta (d\langle E \rangle + \langle P \rangle dV) \quad (\text{II-58})$$

Or:

$$d\langle E \rangle \geq T dS - \langle P \rangle dV \quad (\text{II-59})$$

D'où :

$$d(\log Z + \beta \langle E \rangle) = \beta T dS = \frac{dS}{k} \quad (\text{II-60})$$

Ce qui conduit, après intégration, à :

$$S = k(\log Z + \beta \langle E \rangle) \quad (\text{II-61})$$

On choisit la constante d'intégration nulle car lorsque  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $S \rightarrow k \ln g_0$ , où  $g_0$  est la dégénérescence de l'état fondamental (troisième principe de la thermodynamique).

#### II-5-4. L'énergie libre :

La relation (II-61) peut s'écrire sous la forme :

$$\langle E \rangle = -TS = -kT \log Z \quad (\text{II-62})$$

Or le premier membre représente la définition de l'énergie libre  $F$ . Donc :

$$F = -kT \log Z \quad (\text{II-63})$$

Où :

$$Z = e^{-\frac{F}{kT}} \quad (\text{II-64})$$



Nous admettrons, sans démonstration, que la relation (II-63), liant  $F$  et  $Z$ , est valable même si le nombre de particules varie. La relation entre l'énergie libre et la fonction de partition est particulièrement simple. Ceci n'est pas un accident. En thermodynamique, on voit que lorsque les variables indépendantes choisies sont  $T$ ,  $V$  et  $N$ , l'énergie libre est la fonction d'état qui est la plus appropriée pour traiter les problèmes. Dans le cas de l'ensemble canonique, où l'on a les mêmes variables indépendantes, c'est la fonction de partition qui joue ce rôle.

### II-5-5. Le potentiel chimique :

Nous avons supposé jusqu'ici que le nombre de particules,  $N$ , du système était constant. Supposons à présent qu'il puisse varier. Alors,  $Z = Z(T, V, N)$ . En différentiant l'équation (II-63), on obtient :

$$dF = -d(kT \log Z) \quad (\text{II-65})$$

Évaluons le second membre :

$$\begin{aligned} -d(kT \log Z) &= -k \left( \frac{\partial}{\partial T} T \log Z \right)_{V,N} dT \\ &\quad -kT \left( \frac{\partial}{\partial V} T \log Z \right)_{T,N} dV \\ &\quad -kT \left( \frac{\partial}{\partial N} T \log Z \right)_{T,N} dN \end{aligned} \quad (\text{II-66})$$

Or nous savons que :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (\text{II-67})$$

En identifiant (II-66) et (II-67) on retrouve :

$$P = kT \left( \frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{II-68})$$

$$S = k \left( \frac{\partial T \log Z}{\partial T} \right)_{V,N} = k \log Z + kT \left( \frac{\partial \log Z}{\partial T} \right)_{V,N} = k (\log Z + \beta \langle E \rangle) \quad (\text{II-69})$$

Nous obtenons de plus le potentiel chimique :

$$\mu = -kT \left( \frac{\partial \log Z}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \log Z}{\partial N} \right)_{\beta,V} \quad (\text{II-70})$$

**Remarque.** Le potentiel chimique peut être calculé par la même méthode que celle utilisée pour calculer la pression moyenne. En effet, le potentiel chimique  $\mu_r$  associé au micro-état  $r$  est donné par :

$$\mu_r = \left( \frac{\partial E_r}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (\text{II-71})$$

On trouve pour la valeur moyenne  $\langle \mu \rangle$ , que nous pouvons appeler  $\mu$  car les fluctuations sont négligeables pour un système macroscopique, à nouveau l'expression (II-110).

## II-5-6. Propriétés liées à l'additivité de l'énergie :

### a) Translation de l'échelle des énergies :

Supposons que l'on fasse une translation de l'échelle des énergies d'une quantité  $\varepsilon_0$ . L'énergie du micro-état  $r$  devient :

$$E_r^* = E_r + \varepsilon_0 \quad (\text{II-72})$$

Et la fonction de partition :

$$Z^* = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta(E_r + \varepsilon_0)} = e^{-\beta\varepsilon_0} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = e^{-\beta\varepsilon_0} Z \quad (\text{II-73})$$

En conséquence, on a :

$$\log Z^* = \log Z - \beta\varepsilon_0 \quad (\text{II-74})$$

Qui implique :

$$\langle E^* \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z^* = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z + \varepsilon_0 = \langle E \rangle + \varepsilon_0 \quad (\text{II-75})$$

Et :

$$S^* = k(\log Z^* + \beta \langle E^* \rangle) = k(\log Z + \beta \langle E \rangle) = S \quad (\text{II-76})$$

Les expressions (II-75) et (II-76) montrent que l'énergie interne et l'entropie du système se transforment très simplement lors d'un changement d'échelle.

### b) Fonction de partition de deux systèmes en interaction faible :

Si un système est composé de deux sous-ensembles **A** et **B** en interaction faible, ou si le mouvement des particules peut être décrit au moyen de deux ensembles de degrés de liberté indépendants, l'énergie d'un micro-état  $E_{rs}$  (l'indice  $r$  se réfère au sous-système A et l'indice  $s$  au sous-système B) peut alors s'écrire comme :

$$E_{rs} = E_r^A + E_s^B \quad (\text{II-77})$$

**Exemple.** Dans un gaz monoatomique, l'ensemble  $r$  peut faire référence aux degrés de liberté associés au mouvement de translation du centre de masse de chacune des molécules ( $t$ ), alors que  $s$  peut désigner les degrés de liberté associés aux excitations électroniques de chaque atome ( $e$ ). Avec l'hypothèse (II-77), la fonction de partition du système total s'écrit :

$$Z = \sum_{rs} e^{-\beta(E_r^A + E_s^B)} = \sum_r e^{-\beta E_r^A} \sum_s e^{-\beta E_s^B} = Z^A Z^B \quad (\text{II-78})$$

La propriété d'additivité des énergies implique une simple factorisation des fonctions de partition correspondant aux deux familles de degrés de liberté, ou aux deux sous-systèmes. Nous verrons par la suite la grande utilité de cette propriété.

## II-6. Applications de la fonction de partition :

Nous venons de voir qu'il est possible de calculer les grandeurs thermodynamiques à partir de la fonction de partition. L'utilisation de celle-ci se révèle un outil particulièrement puissant car il est souvent possible de factoriser  $Z$  en un produit de contributions indépendantes. Ainsi, au lieu de résoudre un problème compliqué, on est amené à résoudre, de manière indépendante, plusieurs problèmes beaucoup plus simples. Pour cette raison, il est intéressant de calculer la fonction de partition de systèmes très simples, constitués par exemple d'une particule en équilibre avec un thermostat. Les propriétés que nous allons calculer pour ces systèmes simples seront quelque peu académiques car les fluctuations des variables macroscopiques autour de leur valeur moyenne sont importantes. Ces exemples sont néanmoins utiles, d'une part pour bien comprendre la méthode, d'autre part parce que certains des résultats obtenus pourront être utilisés pour construire la fonction de partition de systèmes plus complexes, mais plus proches de la réalité.

### II-6-1. Système à deux niveaux

Un système à deux niveaux peut être constitué par une particule de spin  $\frac{1}{2}$  placée dans un champ magnétique  $\mathbf{B}$ . Dans ce cas, l'énergie des niveaux est égale à  $\pm \mathbf{MB}$ , où  $\mathbf{M}$  est le moment magnétique associé au spin. Si cette particule fait partie d'un système contenant  $N$  particules discernables (par exemple si chaque particule se trouve aux nœuds d'un réseau cristallin) dont la température est  $T$ , les  $N - 1$  particules restantes jouent alors le rôle du thermostat. Ce modèle à deux niveaux pourrait aussi s'appliquer, par exemple, au calcul de la probabilité d'obtenir l'un des deux niveaux électroniques de la molécule de monoxyde d'azote (**NO**) qui sont séparés par  $2,45 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ .

Prenons comme origine de l'échelle des énergies le niveau le plus bas et soit  $\varepsilon$  la valeur de l'énergie du second niveau. Nous supposons qu'ils ne sont pas dégénérés ( $g_1 = g_2 = 1$ ). La fonction de partition  $Z$  s'écrit :

$$Z = e^{-\beta 0} + e^{-\beta \varepsilon} = 1 + e^{-\beta \varepsilon} \quad (\text{II-79})$$

L'énergie moyenne vaut :

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \quad (\text{II-80})$$

La capacité calorifique à volume constant est égale à :

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = k \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(1 + e^{\varepsilon/kT})^2} \quad (\text{II-81})$$

Lorsque  $T \rightarrow 0$ ,  $C_V \rightarrow 0$  et lorsque  $T \rightarrow \infty$ ,  $C_V \rightarrow 0$ . Comme  $C_V$  est une quantité toujours positive, elle a un maximum. Celui-ci correspond à  $T = 0, 417 \frac{\varepsilon}{k}$  où

$$C_V = 0, 439k.$$

Ce comportement, où  $C_V$  croît d'abord pour décroître ensuite, s'appelle *l'anomalie de Schottky*. La variance  $(\Delta E)^2$  de la distribution en énergie est donnée par (II-46) :

$$(\Delta E)^2 = kT^2 C_V = \frac{\varepsilon^2 e^{\varepsilon/kT}}{(1 + e^{\varepsilon/kT})^2} = \langle E \rangle^2 e^{\varepsilon/kT} \quad (\text{II-82})$$

Pour  $kT \gg \varepsilon$ , i.e. pour les grandes valeurs de la température,  $\Delta E \rightarrow \langle E \rangle = \frac{\varepsilon}{2}$  : les fluctuations sont loin d'être négligeables. Ceci provient de ce que nous ne considérons qu'une seule particule. Lorsque  $T \rightarrow 0$ ,  $\langle E \rangle \rightarrow 0$  comme  $e^{\varepsilon/kT}$  et  $\Delta E \rightarrow 0$  : le système est dans l'état d'énergie le plus bas. L'entropie est donnée par (II-61) :

$$S = k(\log Z + \beta \langle E \rangle) = k \log(1 + e^{\varepsilon/kT}) + k \frac{\frac{\varepsilon}{kT}}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \quad (\text{II-83})$$

Lorsque la température est élevée ( $kT \gg \varepsilon$ ) :  $S \rightarrow k \log 2$ . En effet, lorsque la différence d'énergie entre deux niveaux est négligeable comparée à  $kT$  ( $kT \gg \varepsilon$ ), les deux niveaux sont équiprobables et le nombre de micro-états accessibles au système vaut  $\Omega = 2$ . Par conséquent :

$$S = k \log \Omega = k \log 2 \quad (\text{II-84})$$

Au contraire, lorsque  $T \rightarrow 0$ ,  $S \rightarrow 0$  car seul le niveau le plus bas est occupé, d'où  $\Omega = 1$ . Nous retrouvons, dans cet exemple particulier, la limite prédite par le troisième principe de la thermodynamique. L'énergie libre est donnée par l'expression (II-63) :

$$F = -kT \log Z = -kT \log(1 + e^{-\varepsilon/kT}) \quad (\text{II-85})$$

### II-6-2. L'oscillateur harmonique à une dimension :

Un modèle d'oscillateur harmonique à une dimension peut être utilisé pour décrire les vibrations d'une molécule autour de sa position d'équilibre ou tout autre phénomène physique dont l'énergie potentielle est une forme quadratique de la coordonnée. En particulier, on peut l'utiliser comme approximation pour traiter les oscillations de faibles amplitudes d'un système au voisinage de sa position d'équilibre,  $x_0$ , si son énergie potentielle coïncide à peu près avec la parabole osculatrice en  $x_0$ . Ainsi, si  $U_P(x)$  est l'énergie potentielle du système, on peut faire un développement de Taylor de  $U_P(x)$  au voisinage du point  $x_0$ , point où elle est minimale :

$$U_P(x) = U_P(x_0) + (x - x_0) \left( \frac{dU_P(x)}{dx} \right)_{x=x_0} + \frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left( \frac{d^2 U_P(x)}{dx^2} \right)_{x=x_0} + ..$$

(II-86)

Or  $\left( \frac{dU_P(x)}{dx} \right)_{x=x_0} = 0$  car  $U_P(x_0)$  est minimale en  $x_0$ . En choisissant l'origine des coordonnées en  $x_0$  et celle des énergies en  $U_P(x_0)$ , on voit que l'énergie potentielle est de la forme :  $\frac{1}{2} K x^2 + \text{termes d'ordre supérieurs}$ . Si, dans le domaine considéré, ceux-ci sont négligeables par rapport au terme  $\frac{1}{2} K x^2$ , on peut utiliser un oscillateur harmonique à une dimension pour modéliser l'évolution du système. Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension sont non dégénérés et donnés par l'équation :

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{où } n = 1, 2, .. \quad (\text{II-87})$$

La fonction de partition vaut :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} \quad (\text{II-88})$$

Ou :

$$Z = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \left( \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n \hbar \omega) \right) \quad (\text{II-89})$$

L'expression entre parenthèses est une progression géométrique de raison  $r = e^{-\beta \hbar \omega}$

**Remarque.** La somme  $S$  d'une progression géométrique de raison  $r$ , dont le premier terme vaut  $a$ , s'évalue de la manière suivante :

$$S = a + ar + \dots + ar^n \quad (\text{II-90})$$

$$rS = ar + ar^2 + \dots + ar^{n+1} \quad (\text{II-91})$$

La différence entre (II-130) et (II-131) donne :

$$S(1 - r) = a(1 - r^{n+1}) \text{ ou } S = a \frac{1 - r^{n+1}}{1 - r} \quad (\text{II-92})$$

Si  $|r| < 1$  et  $n \rightarrow \infty$ , on a :

$$S \rightarrow \frac{a}{1 - r} \quad (\text{II-93})$$

Comme  $r = e^{-\beta \hbar \omega} < 1$ , nous pouvons appliquer le résultat (II-93) au calcul de  $Z$  (équation II-89). Cela conduit à :

$$Z = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\beta \frac{\hbar \omega}{2}} - e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \frac{\hbar \omega}{2})} \quad (\text{II-94})$$

Calculons à présent quelques grandeurs thermodynamiques :

$$\langle E \rangle = \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar \omega}{2} \frac{e^{\beta \frac{\hbar \omega}{2}} + e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}}}{e^{\beta \frac{\hbar \omega}{2}} - e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}}} = \frac{\hbar \omega}{2} \coth \beta \frac{\hbar \omega}{2} \quad (\text{II-95})$$

Où :

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \quad (\text{II-96})$$

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = k \left( \frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{\hbar \omega}{2kT}} \quad (\text{II-97})$$

Les fluctuations relatives de l'énergie ne sont pas faibles (nous avons un système à un degré de liberté). Elles valent :

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{kT}{\langle E \rangle} \sqrt{\frac{C_V}{k}} = \frac{1}{\cosh \frac{\hbar \omega}{2kT}} \quad (\text{II-98})$$

L'entropie est égale à :

$$S = k(\log Z + \beta \langle E \rangle) = k \left[ -\log \left( 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2kT} \right) + \frac{\hbar \omega}{2kT} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \right] \quad (\text{II-99})$$

Et l'énergie libre à :

$$F = -kT \log Z = kT \log(2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2kT}) \quad (\text{II-100})$$

### II-6-3. Particule libre dans une boîte cubique :

Il est intéressant de calculer la fonction de partition d'une particule libre dans une boîte cubique car elle est à la base du calcul des propriétés d'un gaz parfait. Les niveaux d'énergie à une particule sont donnés par :

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{II-101})$$

Où  $n_x, n_y$  et  $n_z$  sont des entiers strictement positifs. Posons :  $\varepsilon_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$   
La fonction de partition s'écrit :

$$\xi = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\varepsilon_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{kT} \right] \quad (\text{II-102})$$

Dans cette section, la fonction de partition correspondant à une particule est représentée par le symbole  $\xi$ , plutôt que par  $Z$  qui sera utilisée pour la fonction de partition totale du gaz.

**Remarque.**  $n_x, n_y$  et  $n_z$  varient de manière indépendante de la valeur 1 à l'infini. Cela permet de générer tous les micro-états possibles. La fonction de partition  $Z$  est, par définition, la somme sur tous ces micro-états du facteur de Boltzmann. Parmi les combinaisons  $n_x, n_y$  et  $n_z$  rencontrées au cours de la sommation, certaines peuvent correspondre à un même niveau d'énergie si celui-ci est dégénéré. Cette manière de procéder, où l'on somme sur tous les micro-états, est plus simple que celle qui consiste à chercher la dégénérescence de chaque niveau, puis à sommer le facteur de Boltzmann correspondant ( $\sum_r \sum \{j\}$ ). Le résultat des deux façons de procéder est bien entendu identique.

Comme  $n_x, n_y$  et  $n_z$  peuvent varier de manière indépendante, on peut fixer deux d'entre eux,  $n_y$  et  $n_z$  par exemple, et faire la somme sur le troisième. Puis, on peut fixer  $n_x$  et sommer sur  $n_y$ . Enfin, on somme sur le dernier nombre quantique. On peut donc écrire (II-102) sous la forme :

$$\xi = \sum_{n_x=1}^{\infty} \left( e^{-\frac{\varepsilon_0 n_x^2}{kT}} \right) \sum_{n_y=1}^{\infty} \left( e^{-\frac{\varepsilon_0 n_y^2}{kT}} \right) \sum_{n_z=1}^{\infty} \left( e^{-\frac{\varepsilon_0 n_z^2}{kT}} \right) \quad (\text{II-103})$$

Lorsque la température n'est pas trop proche du zéro absolu (gaz parfait classique), nous avons déjà fait remarquer que les niveaux d'énergie étaient très rapprochés comparés à l'énergie d'agitation thermique des particules constituant le gaz. Par conséquent, dans l'équation (II-103), nous pouvons remplacer, avec une excellente approximation, les sommes portant sur les nombres quantiques par des intégrales allant de zéro à l'infini :

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-n_x \frac{2\varepsilon_0}{kT}} \approx \int_0^{\infty} e^{-x \frac{2\varepsilon_0}{kT}} dx \quad (\text{II-104})$$

Cette intégrale vaut  $\sqrt{\frac{\pi kT}{4\varepsilon_0}}$ .

D'où :

$$\xi = \left( \frac{\pi kT}{4\varepsilon_0} \right)^2 = \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (\text{II-105})$$

Calculons les grandeurs thermodynamiques associées à ce système :

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} = \frac{3}{2} kT \quad (\text{II-106})$$

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k \quad (\text{II-107})$$

$$F = -\frac{3}{2} kT \log \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) - kT \log V \quad (\text{II-108})$$

$$S = k(\log Z + \beta \langle E \rangle)$$

$$S = k \log V + \frac{3}{2} k \log T + \frac{3}{2} k \log \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} k \quad (\text{II-109})$$

Enfin :

$$\langle P \rangle = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_V = \frac{kT}{V} \quad (\text{II-110})$$

#### **II-6-4. Rotation d'une molécule diatomique hétéronucléaire :**

On peut parfois considérer une molécule diatomique comme un rotateur rigide dont le moment d'inertie par rapport à un axe passant par son centre de masse est égal à  $I$ .



Comme c'est le cas pour un oscillateur harmonique, les niveaux d'énergie associés à cette rotation sont quantifiés et ont pour valeur :

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (\text{II-111})$$

Où  $J$  désigne le nombre quantique associé à la rotation de la molécule, *i.e.* au moment angulaire total,  $\mathbf{J}$ , de celle-ci. La quantité  $J$  ne peut prendre que des valeurs entières, positives, ou nulles. Chaque niveau d'énergie est dégénéré :

$g_J = 2J + 1$ . Cette dégénérescence provient de la projection du moment angulaire sur l'axe  $z$ ,  $J_z$ , qui varie de  $-J$  à  $+J$  par saut d'une unité. Ceci est tout à fait équivalent au problème du moment orbital, caractérisé par les deux nombres quantiques  $l$  et  $m$ . Chaque niveau d'énergie est dégénéré  $g_J$  fois car, dans l'expression (II-111),  $E_J$  ne dépend pas de  $J_z$ .

**Remarque.** En mécanique classique, l'énergie d'un rotateur rigide vaut  $\frac{J^2}{2I}$  où  $\mathbf{J}$  est le moment angulaire total du rotateur. En mécanique quantique, on associe un opérateur à chaque observable classique. L'opérateur associé à l'énergie de rotation vaut  $\frac{J^2}{2I}$ . Ses valeurs propres, qui sont les résultats possibles d'une mesure faite sur le système, sont égales à  $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2IkT}$  ce qui est précisément l'équation (II-111). La fonction de partition du rotateur rigide s'écrit :

$$Z = \sum_{J=1}^{\infty} (2J+1) \exp \left[ -\frac{J(J+1)\hbar^2}{2IkT} \right] \quad (\text{II-112})$$

Malheureusement, il n'est pas possible de calculer explicitement la valeur de cette somme et on ne peut le faire que numériquement. Néanmoins, pour illustration, nous allons étudier deux cas limites. L'un correspond à une température faible, l'autre à une température élevée. Lorsque la température est faible, *i.e.* si  $kT \ll \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$ , le terme qui contribue le plus à la somme est celui correspondant à  $J = 0$ . Cela signifie que le système a une très grande chance de se trouver dans l'état fondamental associé à la rotation. Dans cette situation, on peut se limiter aux deux premiers états, *i.e.* aux deux premiers termes de la somme (II-112). On trouve :

$$Z \approx 1 + 3 \exp \left( -\frac{\hbar^2}{IkT} \right) \text{ avec } \frac{\hbar^2}{IkT} \gg 1 \quad (\text{II-113})$$

D'où :

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} = \frac{\hbar^2}{L} \frac{3e^{-\frac{\hbar^2}{LkT}}}{1+3e^{-\frac{\hbar^2}{LkT}}} \approx 3 \frac{\hbar^2}{L} e^{-\frac{\hbar^2}{LkT}} \quad (\text{II-114})$$

Lorsque  $T \rightarrow 0$ ,  $\langle E \rangle \rightarrow 0$  (le système est dans son état fondamental).  
L'entropie est donnée par :

$$S = k \log Z + \frac{\langle E \rangle}{T} = k \left( \log \left( 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{LkT}} \right) + 3 \frac{\hbar^2}{LkT} e^{-\frac{\hbar^2}{LkT}} \right) \quad (\text{II-115})$$

Or  $\log \left( 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{LkT}} \right) \approx 3e^{-\frac{\hbar^2}{LkT}}$ . Ce terme est négligeable comparé à  $\frac{\langle E \rangle}{kT}$  car  $\frac{\hbar^2}{LkT} \gg 1$ .

d'où: 
$$S \approx 3 \frac{\hbar^2}{LkT} e^{-\frac{\hbar^2}{LkT}} \quad (\text{II-116})$$

Lorsque  $T \rightarrow 0$ , on trouve  $S \rightarrow 0$ , en accord avec le troisième principe de la thermodynamique. Enfin :

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V \approx 3k \left( \frac{\hbar^2}{LkT} \right)^2 \exp \left( -\frac{\hbar^2}{LkT} \right) \quad (\text{II-117})$$

$C_V \rightarrow 0$  quand  $T \rightarrow 0$ .

Examinons à présent la limite inverse, où  $kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$ . Dans ce cas, un grand nombre de niveaux excités ( $J \neq 0$ ) ont une probabilité non nulle d'être occupés. Comme pour l'exemple relatif à une particule libre dans une boîte cubique, on peut remplacer la somme sur  $J$  par une intégrale :

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)\hbar^2}{2IkT}} dJ \approx \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)\hbar^2}{2IkT}} dJ \quad (\text{II-118})$$

Si nous posons  $x = J(J+1)$ , on a  $dx = (2J+1)dJ$ , et:

$$Z \approx \int_0^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT}x} dx = \frac{2IkT}{\hbar^2} = \frac{2I}{\beta \hbar^2} \quad (\text{II-119})$$

Donc :

$$\log Z \approx -\log \beta + \log \frac{2I}{\beta \hbar^2} \quad (\text{II-120})$$

Et :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (\text{II-121})$$

Ainsi, lorsque  $kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$ , l'énergie moyenne dans le mouvement de rotation est égale à  $kT$ .

### II-6-5. Molécule hétéronucléaire dans une boîte cubique :

Nous avons calculé précédemment la fonction de partition associée à certains degrés de liberté particuliers (appelés aussi modes) d'un atome ou d'une molécule : excitation électronique, translation, vibration et rotation. Lorsque certaines conditions sont remplies, les résultats obtenus peuvent être utilisés pour traiter des problèmes plus compliqués. C'est ce que nous allons faire maintenant en considérant une molécule hétéronucléaire qui possède deux niveaux moléculaires. Elle est enfermée dans une boîte cubique de côté  $L$ . Cette molécule peut vibrer le long de son axe de symétrie et peut tourner autour d'un axe passant par son centre de gravité. Pour pouvoir utiliser les résultats précédents, il faut que l'énergie totale de ce système,  $E$ , soit égale à la somme des énergies associées à chacun des modes étudiés :

$$E = E_e + E_t + E_v + E_R \quad (\text{II-122})$$

Où  $E_e$ ,  $E_t$ ,  $E_v$  et  $E_R$  sont respectivement les énergies électronique, de translation, de vibration et de rotation. L'équation (II-122) signifie physiquement que chaque mode est indépendant des autres, *i.e.* qu'il n'y a pas d'interaction entre eux. C'est une approximation qui peut être souvent suffisante pour décrire une situation réelle. Dans la réalité, on a souvent un couplage entre les différents modes ce qui rend impossible la décomposition donnée par l'équation (II-122). Par exemple, pour les modes de vibration et de rotation, il est clair que lorsque la molécule vibre, la distance entre les deux atomes de la molécule varie. Par conséquent, le moment d'inertie de l'ensemble change, ce qui modifie légèrement les niveaux d'énergie de rotation.

Dans le cas où l'équation (II-122) est satisfaite, la fonction de partition du système s'écrit :

$$Z = \sum_{\{M\}} \exp[-\beta(E_e + E_t + E_v + E_R)]$$

$$Z = \sum_{\{e\}} \sum_{\{t\}} \sum_{\{v\}} \sum_{\{R\}} \exp[-\beta(E_e + E_t + E_v + E_R)] \quad (\text{II-123})$$

Où l'on somme sur tous les micro-états  $\{M\}$  possibles du système. Comme dans le cas d'une particule dans une boîte cubique, cette somme peut être décomposée en quatre sommes indépendantes portant sur l'ensemble des niveaux électroniques  $\{e\}$ , de translation  $\{t\}$ , de vibration  $\{v\}$  et de rotation

$\{R\}$ . Par suite de l'additivité des énergies associées aux différents modes, on obtient :

$$Z = \left( \sum_{\{e\}} \exp(-\beta E_e) \right) \left( \sum_{\{t\}} \exp(-\beta E_t) \right) \left( \sum_{\{v\}} \exp(-\beta E_v) \right) \left( \sum_{\{R\}} \exp(-\beta E_R) \right) = Z_e Z_t Z_v Z_R$$

(II-124)

La fonction de partition totale,  $Z$ , peut être factorisée en un produit de quatre fonctions de partition correspondant aux différents modes :  $Z_e$ , excitation électronique ;  $Z_t$ , translation ;  $Z_v$ , vibration et  $Z_R$ , rotation. Chacune d'entre elles a été calculée précédemment, ce qui permet d'évaluer facilement  $Z$ . Ce qui vient d'être fait sur un cas particulier est tout à fait général (*cf.* section II.5.5). Lorsque l'on peut séparer l'énergie totale en une somme de plusieurs contributions indépendantes, correspondant à des modes plus simples, on peut factoriser la fonction de partition et l'on ramène alors la résolution d'un problème complexe à celle de plusieurs problèmes plus simples.

## II-7. Conclusion :

L'ensemble microcanonique, correspondant à un système isolé dont l'énergie  $E$  est fixée à l'incertitude  $\delta E$  près, fournit une méthode statistique générale applicable en principe à n'importe quel système en équilibre pour obtenir son entropie et caractériser son état thermodynamique. Cette méthode a l'intérêt d'utiliser les caractéristiques microscopiques du système pour en déduire les grandeurs macroscopiques. Elle est cependant souvent lourde et difficile à utiliser, à cause de la difficulté du dénombrement des états accessibles  $\Omega(E)$  pour des systèmes réels. D'autre part, on doit plus souvent étudier en pratique des systèmes en contact thermique avec leur environnement, que des systèmes isolés. On sera amené, dans ce cas, à utiliser les résultats de l'ensemble statistique appelé ensemble canonique.

# CHAPITRE III

*L'ENTROPIE DE BOLTZMANN  
ET L'ENTROPIE DE GIBBS*

### **III-1. Introduction :**

En considérant un système (classique ou quantique) avec des variables microscopiques gouvernées par le hamiltonien

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(\xi, \mathbf{X}) \quad (\text{III-1})$$

$\mathbf{X} = \{X_i\}$  Les autres paramètres externes

En supposant la conservation de l'énergie

$$\mathbf{E} = \mathbf{H} \quad (\text{III-2})$$

L'opérateur densité d'état

$$\rho(\xi, \mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{X}) = \frac{\delta(\mathbf{E} - \mathbf{H})}{\omega(\mathbf{E}, \mathbf{X})} \quad (\text{III-3})$$

Normalisée par la densité d'état

$$\omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{X}) = \text{Tr}[\delta(\mathbf{E} - \mathbf{H})] \quad (\text{III-4})$$

Dans un système classique, la trace correspond à l'intégrale dans l'espace des phases sur  $\xi$ .

Notons par la moyenne de la grandeur  $\mathbf{F}$  par

$$\langle \mathbf{F} \rangle = \text{Tr}[\mathbf{F} \cdot \rho] \quad (\text{III-5})$$

En intégrant sur la densité d'état

$$\Omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{X}) = \text{Tr}[\Theta(\mathbf{E} - \mathbf{H})] \quad (\text{III-6})$$

$$\text{Où } \omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{X}) = \frac{\partial \Omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{X})}{\partial \mathbf{E}} = \Omega' \quad (\text{III-7})$$

L'opérateur densité microcanonique permet de trouver deux définitions de l'entropie (Boltzmann et Gibbs). L'expression de l'entropie de Boltzmann est évoquée dans la majorité de la bibliographie moderne alors que celle de Gibbs est attribuée à P.Hertz mais en réalité dérive de J.W Gibbs dans sa discussion sur l'analogie thermodynamique.

Des débats récents qui ont surgi sur l'expression de l'entropie deux expressions ont fait l'unanimité : l'entropie de Boltzmann et l'entropie de Gibbs

$$S_B = k \text{Log}[\omega(E, X) \cdot \varepsilon] \quad (\text{III-8})$$

$$S_G = k \text{Log}[\Omega(E, X)] \quad (\text{III-9})$$

Où  $X$  : paramètres externes, extensifs [volume, champ magnétique.....]

Et  $\varepsilon$  dimension d'une énergie.

$\Omega$  : le nombre d'états du système pour  $E' \leq E$

$\omega$  : Densité d'état

$$\text{Tel que : } \Omega(E, X) = \int_0^E \omega(E') dE' \quad (\text{III-10})$$

En général pour des systèmes thermodynamiques ayant des énergies illimitées et une densité d'état (DOS) monotone, les prédictions thermodynamiques coïncident pour les deux expressions.

Le désaccord apparaît pour les systèmes mésoscopiques (l'échelle **mésoscopique** est une échelle intermédiaire entre l'échelle microscopique, qui caractérise les atomes ou les molécules, et l'échelle macroscopique, qui caractérise les corps dans leur ensemble) avec des densités d'état non monotones.

### III-2. Notion sur l'entropie :

Nous devons d'abord clarifier les états thermodynamiques. L'état d'un système est défini par le petit ensemble de paramètres  $(E, X)$ . Les paramètres externes  $X$  peuvent être mesurés directement, mais l'énergie interne  $E$  est définie par le travail effectué dans les processus adiabatiques.

L'ingrédient de base dans toutes les considérations thermodynamiques est l'existence d'états d'équilibre.

Nous supposons que, pour des paramètres extérieurs constants et des contraintes internes fixes, chaque système est soit en équilibre ou évolue irréversiblement vers un état d'équilibre. L'équilibre ou l'évolution vers l'équilibre peuvent être observés que dans les systèmes macroscopiques par des mesures qui (soi-disant) n'influent pas sur l'ensemble des paramètres  $(E, X)$ . Dans un système mésoscopique (un système dans lequel les effets de taille finie ne sont pas négligeables) les fluctuations sont observables ou comparables aux quantités mesurées. En ce sens, l'équilibre ne peut être atteint ou de l'acte d'observer l'équilibre pourrait perturber l'état du système.

Par conséquent, nous comprenons l'équilibre (dans les systèmes macroscopiques et mésoscopiques) que l'état qui est atteint après un long intervalle de temps ( $t \rightarrow \infty$ ) lorsque tous les paramètres externes et les contraintes internes sont fixes. Avec cette définition, tout système (macroscopique ou mésoscopique) est en équilibre ou tend à l'équilibre lorsque les conditions extérieures sont fixes.

Nous dirons que deux ou plusieurs systèmes sont en contact thermique si elles peuvent échanger de l'énergie sans changer des paramètres  $X$ . Si l'échange net (moyenne) d'énergie entre deux systèmes en contact thermique est nul lorsque les paramètres  $X$  sont fixés, nous disons que les deux systèmes sont en équilibre thermique.

(Nous ne discutons pas ici la question importante de la façon dont l'échange thermique peut être observé, en particulier dans un système mésoscopique). De toute évidence, deux copies identiques d'un système sont en équilibre thermique avec un autre (en l'absence de forces externes qui devraient briser la symétrie entre eux).

La relation d'équilibre thermique (que nous désignerons par " $\sim$ ") est réflexive ( $A \sim A$ ) et symétrique ( $A \sim B \Rightarrow B \sim A$ ). Si " $\sim$ " est également transitive (à savoir  $A \sim B$  et  $B \sim C$  implique  $A \sim C$ ), puis l'équilibre thermique est une relation d'équivalence.

Si nous supposons que l'équilibre thermique est une relation d'équivalence, les classes d'équivalence d'un système forment un ensemble d'ensembles isothermes disjoints dans la dimension de l'espace des paramètres  $(n + 1)$   $[(n + 1) D](E, X)$ . Si ces ensembles sont ***nD*** hyper-surfaces, nous identifions chaque surface isothermique par un nombre  $\theta$ . Si nous pouvons définir un ordre pour ces numéros, nous appelons  $\theta$  la température empirique.

Pour choisir l'ordre de  $\theta$ , supposons que pour chaque  $X_0$  fixe, la ligne définie par les points  $(E, X_0)$ , parallèle à l'axe  $E$ , croise chaque hyper-surface isotherme en un seul point. Ensuite, nous pouvons (généralement) choisir  $\theta$  sur des intervalles dans l'ordre d'augmentation de  $E$  ( $\theta$  n'a pas à être positif). Étant donné que les hyper-surfaces isothermes sont disjointes, l'ordre de  $\theta$  est indépendant de  $X_0$ . En outre, si  $\theta(E, X_0)$  est une fonction bijective de  $E$ , alors on peut inverser à  $E(\theta, X_0)$  et définir l'état du système par  $(\theta, X_0)$  au lieu de  $(E, X_0)$ .

Discutons maintenant de l'existence de l'entropie empirique. Pour cela, nous supposons que l'on peut effectuer, les processus adiabatiques



réversibles quasistatiques sur les systèmes. Deux états A et B qui peuvent être connectés par un tel procédé sont notés  $A \leftrightarrow B$ . Puis, évidemment,  $A \leftrightarrow A$ , étant donné que les processus sont réversibles,  $A \leftrightarrow B$  implique  $B \leftrightarrow A$ . De plus, on peut combiner deux processus adiabatiques réversibles  $A \leftrightarrow B$  et  $B \leftrightarrow C$  pour obtenir  $A \leftrightarrow C$ . Cela implique que " $\leftrightarrow$ " est une relation d'équivalence sur l'ensemble des états du système d'équilibre et définit des classes d'équivalence. Les classes d'équivalence sont appelées isentropiques.

Nous employons la formulation de Carathéodory du second principe de la thermodynamique, à savoir dans le voisinage de tout état d'un système d'équilibre (d'un nombre quelconque de coordonnées thermodynamiques), il existe des états qui sont inaccessibles par des processus adiabatiques réversibles. Si les ensembles isentropiques sont disjoints les hyper-surfaces-comme les isothermes-et les lignes définies par les points  $(E, X_0)$  (où  $X_0$  est fixe) se croisent entre elles en un seul point, on peut définir l'entropie empirique  $\sigma(E, X_0)$  comme une fonction monotone croissante de E pour chaque valeur de  $X_0$ . L'entropie est une fonction d'état et toute fonction de l'entropie devrait être une transformation bijective de  $\sigma(E, X)$ .

En effet, l'entropie et la température peuvent être construites en utilisant la définition de la chaleur et de sa propriété d'être une forme holomorphe:

$$\delta Q / \theta = \delta \sigma \quad (\text{A})$$

Où  $\delta Q$  est l'échange de chaleur et  $\delta \sigma$  est la variation correspondante de l'entropie. Si le transfert de chaleur se produit à X constante, puis  $\delta Q = \delta E$  et nous obtenons de (A) la relation norme

$$\partial \sigma / \partial E \equiv 1 / \theta \quad (\text{B})$$

Choisir les valeurs  $\theta_0 = \theta(E, X)$  pour une isothermique hyper-surface  $S_{\theta_0}$  et la valeur de  $\sigma_0 = \sigma(E, X)$  pour une hyper-surface isentropique  $S_{\sigma_0}$ , on peut construire la fonction  $\sigma(E, X)$  sur  $S_{\theta_0}$  en intégrant sur  $\delta Q / \theta_0$  le long de tout le chemin sur  $S_{\theta_0}$ . Une fois que nous connaissons  $\sigma(E, X)$  sur  $S_{\theta_0}$ , nous pouvons l'étendre dans tout l'espace à l'aide de l'équation pour les hyper-surfaces isentropiques. En outre, avec  $\sigma(E, X)$  dans tout l'espace, on peut construire

$\theta(E, X)$  en utilisant l'équation (B). Dans tout cela, nous supposons que  $\theta$  ne prend pas la valeur zéro partout et isothermes et hyper-surfaces isentropiques sont lisses.

Les valeurs générales pour  $\theta$  peuvent être obtenues en définissant un thermomètre qui peut être utilisé pour sonder la température dans un système en utilisant la propriété de transitivité de la température. La typique absolue échelle de température est l'échelle Kelvin. Néanmoins, comme nous le verrons plus loin, cette échelle ne suffit pas de définir la température dans tout système physique. Pour certains systèmes dont nous avons besoin d'une échelle qui inclue également des températures négatives.

### **III-3. Postulats de Tisza-Callen :**

Nous savons comment obtenir certaines propriétés de base des systèmes thermodynamiques y compris l'existence de la température et l'entropie à partir d'hypothèses très générales et sans faire référence aux principes de la thermodynamique. Le fondement axiomatique thermodynamique de Tisza et Callen est basé sur quatre postulats suivants :

- 1- Un système isolé en état d'équilibre est caractérisé par un nombre restreint de variable extensive (E,X) entropie.
- 2- Il existe une fonction, appelée entropie  $S$ , de paramètres extensifs et définie pour tout état d'équilibre.
- 3- En l'absence de contrainte, l'entropie est maximale pour un système en équilibre.
- 4- L'entropie d'un système composite est additive sur les sous –systèmes, d'où l'entropie de chaque constituant est une fonction homogène du premier ordre.

L'entropie est continue et dérivable.

Ce postulat s'applique uniquement aux systèmes dans lesquels l'interaction entre particules appartenant à différents sous-systèmes est négligeable.

En outre, dans la formulation de Callen, il est précisé que  $S$  augmente de façon monotone avec l'énergie  $E$ .

Ce postulat implique l'existence de la température  $T$  tel que :

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_X \quad (\text{III-11})$$

En utilisant cette définition et la maximalisation de l'entropie d'un système composite à l'équilibre, on obtient :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (\text{III-12})$$

D'où la transitivity de l'équilibre thermique (principe zéro de la thermodynamique)

Nous obtenons ainsi le premier principe.

$$dE = TdS + \sum_{i=1}^n P_i dX_i \equiv \delta Q + \delta W \quad (\text{III-13})$$

Où  $\delta W$  le travail et  $P_i$  variables intensives conjuguées aux variables extensives  $X_i$ .

5- L'entropie d'un système s'annule dans l'état pour lequel

$$T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = 0 \quad (\text{III-14})$$

Ce postulat exprime le troisième principe de la thermodynamique

La problématique consiste à chercher si les différentes définitions de l'entropie sont conformes à la formulation axiomatique de la thermodynamique.

### **III-4. L'entropie de Gibbs :**

A partir de l'expression (III-9), nous définissons la température de Gibbs

$$T_G = \frac{\Omega(E,X)}{k\omega(E,X)} \quad (\text{III-15})$$

Nous considérons deux exemples pertinents : le gaz parfait et le système de spins indépendants en champ magnétique uniforme.

Pour un gaz parfait à N particules dans un volume V, le nombre total d'état est :

$$\Omega_{gp} = (E, N, V) = C_{gp}(N) V^N E^{3/2} \quad (\text{III-16})$$

Ou  $C_{gp}(N)$  constante dépendant de  $N$  seulement, et la relation entre la température et l'énergie du système est :

$$T_{G_{gp}} = \left[ \frac{2}{3k} \right] \frac{E}{N} \quad (\text{III-17})$$

Valeurs prises entre  $\left( \frac{2}{3} \right) \varepsilon_{min}/k$  (quand  $E = E_{min}$  et  $\varepsilon_{min} = \frac{E_{min}}{N}$ ) et l'infini ( $\infty$ ) (quand  $E \rightarrow \infty$ )

$E_{min}$  est l'énergie minimale du système, en générale égal à zéro.

Pour un système à  $N_0$  spins ( $N_0 \gg 1$ ) placé dans un champ magnétique uniforme  $B$ .

Son énergie s'exprime par :

$$E = -\mu B \sum_{i=1}^{N_0} S_i \quad (\text{III-18})$$

Où  $\mu$  : le moment magnétique et  $S_i = \mp \frac{1}{2}$ , correspondant à l'orientation du spin.

Pour plus de commodité prenons  $B > 0$ .

L'énergie minimale est :

$$E_0 = -\mu B \frac{N_0}{2} \quad (\text{III-19})$$

Et correspond à l'état où tous les spins pointent positivement (Parallèlement à  $B$ ) et l'énergie maximale :

$$E_1 = \mu B \frac{N_0}{2} \quad (\text{III-20})$$

Situation où tous les spins pointent négativement (sens opposé à  $B$ )

Si  $N$  le nombre de spins (down), l'énergie du système est :

$$E = N\mu B \quad (\text{III-21})$$

Et la densité d'état  $\omega_s(N)$  est égale à :

$$\omega_s(N) = \omega_s(E = N\mu B) = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} / B\mu \quad (\text{III-22})$$

Manifestement  $\omega_s(N)$  atteint le maximum quand  $N = N_0/2$

Ou bien  $= (N_0 - 1)/2$  ,  $(N_0 + 1)/2$  Lorsque  $N_0$  est impair.

Lorsque  $N_0 \gg 1$  , le nombre maximum de microétats est :

$$\omega_{s \max} = \frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{2}\right)!^2} / \mu B \quad (\text{III-23})$$

Le nombre total d'états est :

$$\Omega_s(E) = B\mu \sum_{N=0}^{E/B\mu} \omega_s(N) \quad (\text{III-24})$$

Et la température de Gibbs

$$T_{Gs} = \frac{\Omega_s(E)}{k\omega_s(E)} \quad (\text{III-25})$$

Valeur prises entre  $\frac{B\mu}{k}$  (quand  $E \rightarrow 0$ ) et  $\left(\frac{B\mu}{k}\right) \Omega_s(B\mu N_0)$

(Quand  $E \rightarrow E_{\max} = \mu B N_0$ )

Il apparait que  $T_G$  n'est pas la bonne température et  $S_G$  n'est pas appropriée à la définition de l'entropie

Il est bien connu que si  $E > \frac{\mu B N_0}{2}$  , le système de spins a une inversion de population et ne peut pas être en équilibre thermique avec un gaz parfait.

Pourtant depuis que  $T_{G_{gp}}$  prend des valeur entre  $(2/3)\frac{\varepsilon_{\min}}{k}$  et  $\infty$  et si  $\left(\frac{2}{3}\right)\frac{\varepsilon_{\min}}{k} < B\mu\Omega_s(B\mu N_0)$  alors nous pouvons trouver des énergie  $E_{gp}$  et  $E_s$  supérieures à  $\frac{\mu B N_0}{2}$  de telle sorte que :

$$T_{G_{gp}}(E_{gp}) = T_{Gs}(E_s) \quad (\text{III-26})$$

Etant donné que les températures de Gibbs sont égales, l'entropie de Gibbs du système globale est maximisée pour ces choix d'énergie qui correspond à un état de non équilibre dans le sens où l'entropie de Gibbs n'est pas physique.

### III-5. L'entropie de Boltzmann :

L'entropie de Boltzmann est finalement la plus admise et la plus utilisée en physique statistique, mais très critiquée par ceux qui considèrent l'entropie de Gibbs comme seul choix viable.

L'interprétation de  $S_B$  est différente de  $S_G$  et elle a été discutée à fond par plusieurs auteurs.

Vérifie-t-elle bien les postulats axiomatiques ?

L'expression de ( $S_B = k \text{Log}(\omega(E, X) \cdot \epsilon)$ ) est en bon accord avec le postulat (1)

L'évolution vers l'équilibre est une évolution vers le maximum des densités d'états.

Si nous mettons deux systèmes (A) et (B) en contact thermique l'énergie totale

$$E_{AB} = E_A + E_B \quad (\text{III-27})$$

Energie conservée, ainsi pour les densités d'état :

$$\omega_{AB} = \omega_A(E_A) \times \omega_B(E_B) \quad (\text{III-28})$$

La contrainte que  $E_{AB}$  reste constante conduit à la condition d'équilibre de Boltzmann :

$$\frac{1}{T_{BA}} = \left( \frac{\partial S_{BA}}{\partial E_A} \right) = \left( \frac{\partial S_{BB}}{\partial E_B} \right) = \frac{1}{T_{BB}} \quad (\text{III-29})$$

De sorte que le postulat (2) est également satisfait.

En outre, une fois le postulat (2) satisfait, dans les conditions d'équilibre, le postulat (3) est également satisfait.

La définition de  $S_B$  est basée sur l'hypothèse que tous les états du système sont équiprobables et que le système peut passer le même temps dans chacun des états.

Dans un système thermodynamique, l'état d'équilibre, qui correspond à l'égalité des paramètres intensifs (à la Boltzmann) a une énorme densité

d'état par rapport aux états non équilibre, ainsi les fluctuations sont très faibles, à savoir le système reste en équilibre.

Cette hypothèse est aussi conforme avec l'étude des petits (mésoscopiques) systèmes où les fluctuations sont observables (comparativement à la moyenne) et l'équilibre n'est jamais atteint dans le sens thermodynamique.

Si nous n'avions pas une idée sur les taux de transition entre les différents états, on peut supposer qu'ils sont comparables. Par conséquent le système évolue toujours vers des paramètres de densité d'état supérieure à savoir l'équilibre.

De l'équation (III-8) on obtient

$$T_B = \frac{\omega(E,X)}{k\omega'(E,X)} \quad (\text{III-30})$$

$$\text{Où } \omega'(E,X) = \frac{\partial \omega(E,X)}{\partial E} \quad (\text{III-31})$$

$$\text{Si } \omega'(E,X) < 0, \quad T_B < 0$$

Par conséquent pour le système de spins décrits par l'expression (III-18)

$$T_{B_s} > 0 \quad \text{Pour } E \in \left[0, \frac{\mu B N_0}{2}\right]$$

$$T_{B_s} < 0 \quad \text{Pour } E \in \left[\frac{\mu B N_0}{2}, \mu B N_0\right]$$

$$\text{Et } T_{B_s} \left(E = \frac{\mu B N_0}{2}\right) = \mp \infty \quad (\text{III-32})$$

D'autre part la température du gaz parfait

$T_{B_{g,p}}$  est positive pour tout E et identique à  $T_{G_{g,p}}$  dans la limite thermodynamique.

Ainsi le gaz parfait et le système de spins ne peuvent pas être en équilibre thermique si  $T_{B_s} < 0$ , contrairement aux prédictions de la relation (III-9) étant donné que le système évolue vers des paramètres correspondants aux plus grands nombres d'états (probabilité élevée).

### III-6. Conclusion :

A partir de la formulation axiomatique de Tisza-collen de la thermodynamique apparait la validité des expressions de l'entropie (Gibbs et Boltzmann).

L'entropie de Boltzmann serait la seule expression valable alors que celle de Gibbs est correcte lorsqu'elle donne les mêmes résultats que négatives semblent être instables seulement en présence de spectres d'énergie non bornée. S'il n'y aurait que des systèmes des spectres bornés, alors la température peut prendre toute valeur positive et négative et on peut définir des thermomètres habituels.



# CHAPITRE IV

*INVERSION DE POPULATION  
ET TEMPERATURE ABSOLUE  
NEGATIVE*

## **IV-1. Introduction :**

La notion de température absolue négative semble avoir été introduite pour la première fois par **PURCELL** et **POUND** (1951) décrivant une inversion de population d'un système de spins nucléaires (LiF).

Quelques années plus tard leurs idées ont été formalisées par **RAMSEY** (1956) qui discute de plusieurs ramifications de systèmes à température absolue négative et notamment la possibilité hypothétique de créer des machines de **CARNOT** avec des rendements supérieurs à un.

Plus récemment la réalisation expérimentale d'un gaz quantique de bosons ultra-froid avec un spectre borné par **BRAUN** et al (2013).

Cette inversion de population autre que dans un système de spins a été assurée par pompage optique utilisant les techniques de LASER.

Ce procédé a attiré une attention considérable comme un exemple évident d'un système à température absolue négative en encourageant la spéculation que les états de température négative pourraient être d'un intérêt pour l'énergie sombre dans la cosmologie.

## **IV-2. Système à deux niveaux (système magnétique) :**

Le cas le plus simple à considérer est un système de  $N_0$  spins dans un état fondamental avec une énergie nulle et  $N_1$  spins dans un état excité avec une énergie  $\epsilon$ .

Le nombre total de spins est  $N = N_0 + N_1$  fixé.

$N_0$  spins (down) et  $N_1$  spins (up)

Nous supposons que les spins sont discernables et le nombre d'états correspondant à cet arrangement est :

$$\omega = \frac{N!}{N_0!N_1!} \quad (\text{IV-1})$$

Pour ce système, l'énergie et l'entropie de Boltzmann sont respectivement.

$$E = N_1 \epsilon \quad (\text{IV-2})$$

$$S = k \log \omega = k[N \log N - N_0 \log N_0 - N_1 \log N_1] \quad (\text{IV-3})$$

Pour simplifier la notation prenons  $k = 1$

Dans l'approximation  $N \gg 1$ , la température de Boltzmann du système de spin est :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{[(\text{Log} N_0 + 1) - (\text{Log} N_1 + 1)]}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \text{Log} \frac{N_0}{N_1} \quad (\text{IV-4})$$

Où on obtient la relation connue de Boltzmann :

$$N_1 = N_0 e^{-\varepsilon/T} \quad (\text{IV-5})$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/T}}{1 + e^{-\varepsilon/T}} \quad (\text{IV-6})$$

Et :

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon/T}} \quad (\text{IV-7})$$

L'énergie libre :

$$F = E - TS \quad (\text{IV-8})$$

Qui s'exprime en fonction des variables naturelles T et N.

De la relation (IV - 3)

$$S = \left[ -N_0 \text{Log} \frac{N_0}{N} - N_1 \text{Log} \frac{N_1}{N} \right] \quad (\text{IV-9})$$

$$F = \varepsilon N_1 + T N_0 \text{Log} \frac{N_0}{N} + T N_1 \text{Log} \frac{N_1}{N} \quad (\text{IV-10})$$

En substituant les relations (IV-6) et (IV-7) dans (IV-10) :

$$F = -NT \text{Log}(1 + e^{-\varepsilon/T}) \quad (\text{IV-11})$$

$$-\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = -\frac{N e^{-\varepsilon/T}}{1 + e^{-\varepsilon/T}} = -N_1 \quad (\text{IV-12})$$

Cela rend  $N_1$ , la variable naturelle pour décrire l'arrangement des spins.

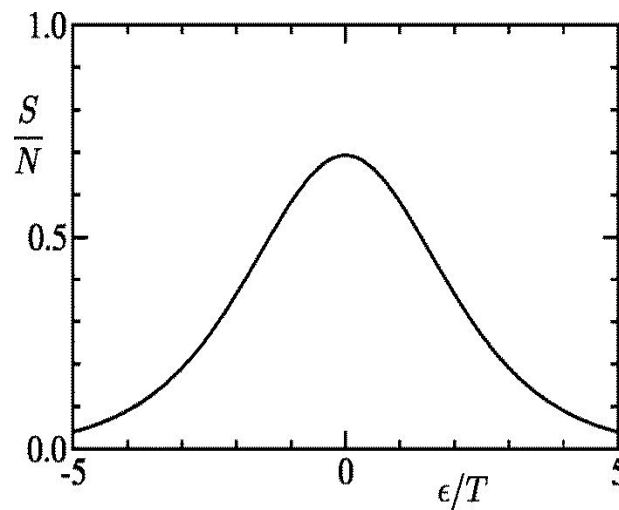
Pour ce système le plan  $(N_1 - \epsilon)$  est analogue au diagramme  $(p-V)$ . Et la relation (IV-7) sert d'équation d'état fournissant des isothermes dans le plan  $(N_1 - \epsilon)$ .

L'entropie en fonction de  $T$  et  $N$  n'est autre que la résolution de l'équation  $F = E - TS$

$$\frac{S}{N} = \frac{\epsilon}{T} \frac{e^{-\epsilon/T}}{1+e^{-\epsilon/T}} + \text{Log}(1 + e^{-\epsilon/T}) \quad (\text{IV-13})$$

Cette fonction ne dépend que du rapport  $\epsilon/T$  et est symétrique par rapport à  $\epsilon/T = 0$ , bien que ce ne soit pas immédiatement évident.

Examinons la dérivée de la relation (IV-13) par rapport à  $\epsilon/T$  pour  $\epsilon > 0$  et  $\epsilon < 0$  et de manière plus cruciale pour  $T$  positive et négative.



**Fig IV-1** [10]

Si  $\epsilon > 0$  et  $T > 0$ , la population de spins est « normal » dans le sens où la majorité des spins sont dans l'état fondamental.

Alors que si  $\epsilon > 0$  et  $T < 0$ , la population de spins est inversée dans le sens où la majorité des spins sont dans l'état excité.

Une situation analogue aura lieu si  $\epsilon < 0$ .

Ces états inversés sont bien définis et correspondent à une énergie totale qui est plus proche de l'énergie maximale absolue.

$$E_M = \varepsilon N \quad (\text{IV-14})$$

Quand  $E=0$  (énergie maximale)

$$N = N_1, E_M = \varepsilon N \text{ et } N_0 = N - N_1 \quad (\text{IV-15})$$

L'entropie peut être écrite comme :

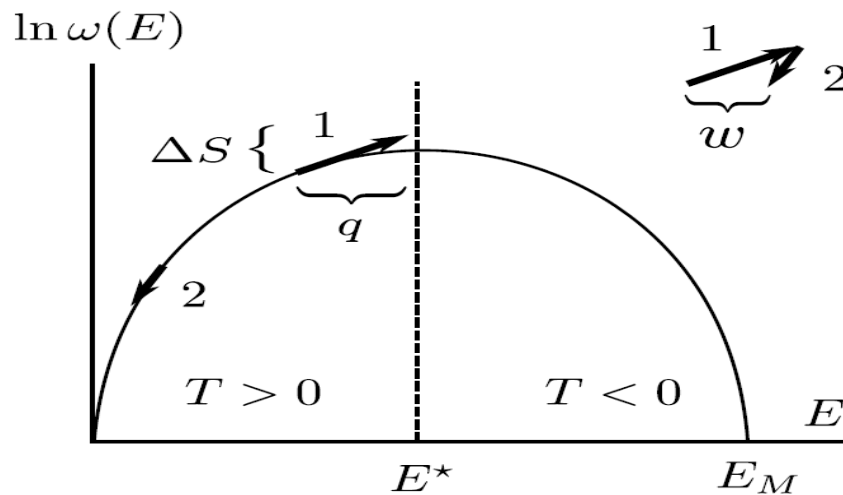
$$\frac{S}{N} = - \left(1 - \frac{E}{E_M}\right) \text{Log} \left(1 - \frac{E}{E_M}\right) - \frac{E}{E_M} \text{Log} \frac{E}{E_M} \quad (\text{IV-16})$$

Cette fonction n'est pas monotone (**Fig IV-2**), avec un maximum.

$$E^* = \frac{E_M}{2}$$

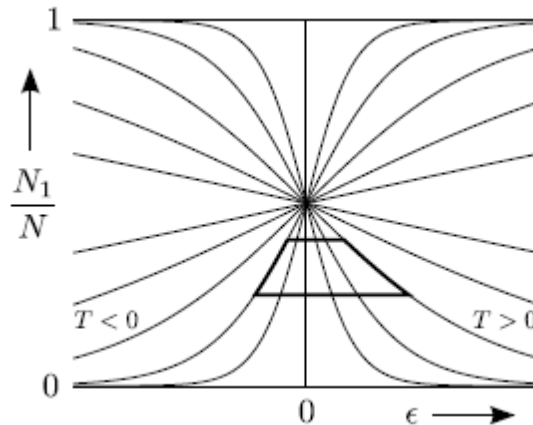
Par conséquent le système de spins a une température négative pour  $E > \frac{E_M}{2}$ .

La maximum de  $S(E)$  correspondant à  $\frac{1}{T} = 0$ , ce qui suggère qu'il devrait être impossible de passer par l'état adiabatique ( $S = \text{constante}$ ) d'une température positive à une température négative par ( $\frac{1}{T} = 0$ ). c'est en effet un résultat général.



**Fig IV-2 [10]**

Les isothermes pour le système de spins dans le plan  $(N_1 - \epsilon)$  (FIG IV-3).  
Pour les températures positives et négatives.



**Fig IV-3 [10]**

Le système de spins peut se déplacer le long d'une isotherme en le reliant à un (thermostat) en variant  $\epsilon$ .

Le thermostat ou réservoir thermique peut être un système de spins beaucoup plus grand et qui peut être à une température positive ou négative.

Les changements adiabatiques dans le système correspondent à l'évolution de  $\epsilon$  sans changement de la distribution des spins.

Nous remarquons à partir de la relation (IV-3) que le maintien de  $N_0$  et  $N_1$  fixés, laisse l'entropie inchangée.

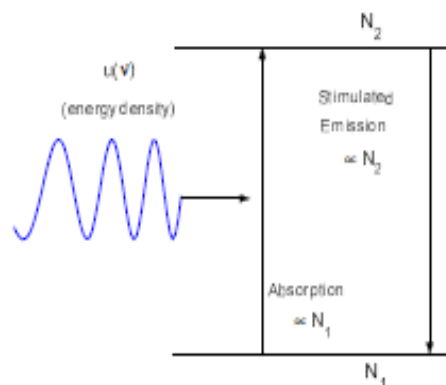
Les adiabatiques dans le plan  $(N_1 - \epsilon)$  sont des lignes horizontales.

Etant donné que  $N_0$  et  $N_1$  dépendent du rapport  $(\epsilon/T)$  il en résulte que  $T$  reste strictement proportionnelle à  $\epsilon$  dans un changement adiabatique.

Cette observation implique que l'on peut inverser la température du système de spins de façon adiabatique en changeant le signe de  $\epsilon$ .

### IV-3. Système à deux niveaux non magnétique (lasers) :

Nous souhaitons maintenant étudier comment nous pouvons utiliser l'émission stimulée pour faire un amplificateur de lumière. Dans un gaz d'atomes en équilibre thermique, la population du niveau inférieur ( $N_1$ ) sera toujours supérieure à la population du niveau supérieur ( $N_2$ ). Par conséquent, si un faisceau de lumière est incidente sur le milieu (cf. **Fig. IV-4**), il y aura toujours plus de transitions vers le haut en raison de l'absorption que de transitions vers le bas en raison de l'émission stimulée (comme l'absorption est proportionnelle à  $N_1$  et l'émission stimulée est proportionnelle  $N_2$ ). En conséquence, il y aura une absorption nette, et l'intensité du faisceau va diminuer lorsqu'on progresse à travers le milieu. Pour amplifier le faisceau, nous exigeons que le taux de transitions d'émissions stimulées dépasse le taux d'absorption. Si le faisceau de lumière est suffisamment intense que nous pouvons ignorer l'émission spontanée et les niveaux sont non dégénérés, cela implique que  $N_2$  doit dépasser  $N_1$ . Ceci est une situation hautement non-équilibre, et est appelée inversion de population.



**Fig IV-4** [35]

La relation (IV-18) ci-dessous implique que l'inversion de population correspond à des températures négatives! Ce n'est pas aussi ridicule que cela puisse paraître, parce que les atomes ne sont pas en équilibre thermique. Une fois que nous avons une inversion de population, nous avons un mécanisme de génération de gain dans le milieu laser. L'art de faire fonctionner un laser est de travailler sur la façon d'obtenir une inversion de population pour une transition pertinente.

Le taux de variation de l'énergie électromagnétique confiné dans une région où il interagit avec un groupe de particules doivent, à partir des travaux d'Einstein, avoir la forme :

$$B_{12}N_1u(\nu) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2u(\nu) \quad (\text{IV-17})$$

Où  $N_1$  et  $N_2$  sont les nombres de particules dans es niveaux inférieur et supérieur de deux états quantiques. A l'équilibre thermique, le rapport de  $N_1/N_2$  , à la température  $T$ , est donnée par la loi de Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/kT} \quad (\text{IV-18})$$

Où  $g_2, g_1$  sont les dégénérescences de niveau 2,1 respectivement, et

$h\nu = E_2 - E_1$  (si l'énergie du l'agitation thermique est suffisante:

$KT > E_2 - E_1$ , puis une partie de particules sont jetées dans le niveau supérieur).

En fait, nous pouvons avoir le cas suivant: par exemple, un quantum de lumière peut être absorbé par le milieu: et, dans ce cas, une absorption est produite. La différence d'énergie entre les niveaux supérieur et inférieur est égale à l'énergie quantique. Ce processus est lié à la diminution de l'énergie du champ électromagnétique et est appelée l'absorption par résonance.

D'autre part, nous pouvons également avoir: sous l'influence d'un quantum, une particule peut être transférée du niveau supérieur au niveau inférieur. Un tel transfert sera accompagné par l'émission d'un quantum de lumière identique à la fréquence, la direction de propagation et de polarisation au quantum qui a produit l'émission. Ce processus est lié à une augmentation de l'énergie de champ et est appelé émission stimulée.

Nous pouvons facilement comprendre que, à partir de l'expression (IV-18), nous avons, une fois tous les deux niveaux sont non dégénérés,

$$\frac{N_2}{N_1} \leq 1 \quad \text{Si} \quad T \geq 0 \quad (\text{IV-19})$$

Cette propriété de grande commande d'un système à température négative qui rend possible la production des émissions de haute cohérence dans les oscillateurs quantiques ainsi que les amplificateurs quantiques à haute sensibilité, et aussi pour séparer l'énergie stockée dans un état avec



température négative en un temps très court, de l'ordre de l'inverse de la fréquence d'émission.

Pendant ce temps, de l'expression (IV-18), si les deux niveaux sont non dégénérés et le terme  $e^{-h\nu/kT}$  n'est pas prédominant, nous pouvons encore avoir l'inversion de population (à savoir,  $N_2/N_1 > 1$ ) par le réglage du rapport de

$$g_2 / g_1.$$

Une illustration graphique possible de la relation (IV-18) est représentée sur la Fig. IV-5 où certains cas de  $g_2 / g_1$  et  $h\nu / kT$  ont été sélectionnés. Notez qu'il n'y a pas d'inversion de population ( $\frac{N_2}{N_1} \leq 1$ ) pour  $g_2 / g_1 \sim 1$  et  $h\nu / kT > 0,1$ .

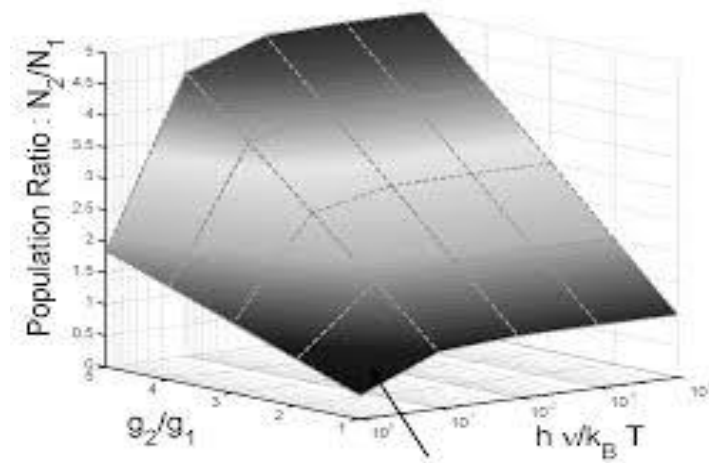


Fig. IV-5 [35]

$N_2 > N_1$  : ce qu'on appelle l'inversion de population, ceci peut être accompli par un mécanisme de pompage état métastable durée de vie typique d'un état excité autour de  $10^{-8}$  s. Un état métastable est un état excité ayant une durée de vie plus grande ( $\sim 10^{-3}$ s).

#### IV– 4. Inversion de population et pompage :

Un système dans lequel  $N_2 > N_1$  est dit être dans un état d'inversion de population. Dans les cas généraux, le nombre d'atomes dans l'état excité ( $N_2$ ) est inférieur à celui de l'état fondamental ( $N_1$ ). Par conséquent, pour réaliser une inversion de population, les atomes dans l'état fondamental doivent augmenter de façon continue les niveaux d'énergie plus élevés en fournissant de l'énergie en continu. Cette méthode est appelée pompage.

#### IV-5. Différents mécanismes de pompage :

1. Le pompage optique: une source optique externe comme lampe flash au xénon est utilisée pour produire une inversion de population. Cette méthode est utilisée en laser Ruby et laser Nd: YAG.

2. excitation électronique directe (pompage électrique): ce procédé est utilisé dans les lasers à gaz. Dans ce procédé, les électrons produits lors de la décharge électrique excitent directement les atomes actifs afin de réaliser une inversion de population. Cette méthode est utilisée dans le laser à argon ionique.

3. collisions inélastiques atome-atome: Dans cette méthode, une combinaison de deux types d'atomes est utilisée.

L'atome excité  $A^*$  se heurtent maintenant avec un atome B de telle sorte que B est excité à  $B^*$  (métastable).

Ce type d'excitation et de transition est utilisé dans le laser He-Ne.

4. pompage chimique: une certaine réaction exothermique appropriée produit une matière active. Par exemple, le fluorure d'hydrogène laser chimique, dans lequel les molécules de HF dans le résultat de l'état excité de la réaction chimique exothermique suivante :  $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$

5. pompage par chauffage

Le matériau actif est chauffé à une température élevée et on refroidit rapidement pour obtenir une inversion de population nécessaire.

Dans le résonateur à cavité laser, la rétroaction positive peut être obtenue en plaçant le milieu actif entre une paire de miroirs formant une cavité optique. Le signal est amplifié stimulé lors de son passage à travers le milieu et réinjectée par les miroirs.

Les atomes froids dans des réseaux optiques sont aussi un système idéal pour créer des états de température négative en raison de l'isolement de l'environnement et le contrôle indépendant de tous les paramètres pertinents. Où les atomes bosoniques dans la bande la plus basse d'un réseau optique suffisamment profond sont décrits par le Hamiltonien de Bose- Hubbard :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_j + \frac{U}{2} \sum_i \hat{n}_i (\hat{n}_i - 1) + V \sum_i r_i^2 \hat{n}_i \quad (IV-20)$$

Ici,  $J$  est l'élément de matrice à effet tunnel entre les sites voisins du réseau  $\langle i,j \rangle$  et  $\hat{b}_i$  et  $\hat{b}_i^\dagger$  par sont les opérateurs d'annihilation et de création respectivement, pour un boson sur le site  $i$ ,  $U$  est l'énergie d'interaction,  $\hat{n}_i = \hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i$  le numéro local de l'opérateur, et  $V \propto \omega^2$  décrit le confinement harmonique externe avec  $r_i$  désignant la position du site de  $i$  par rapport au centre du piège et  $\omega$  la fréquence du piège.

#### IV-6. Conclusion :

Avec des méthodes quantiques -optiques, il est possible de manipuler des atomes d'une manière sans précédent. Les atomes dans un réseau optique nous permettent non seulement de réaliser des modèles Hubbard pour bosons et fermions, mais aussi pour contrôler tous les paramètres avec une grande précision. De simples manipulations de ces systèmes peuvent être utilisées pour créer et détecter les états quantiques équilibrés sans ambiguïté à température négative.

Comme les systèmes à température négative peuvent absorber l'énergie tout en libérant de l'énergie, ils donnent lieu à plusieurs effets contre-intuitifs tels que les moteurs Carnot avec une efficacité supérieure à l'unité. A travers une analyse de stabilité pour l'équilibre thermodynamique on montre que les états de température négative pour des degrés de liberté de mouvement possèdent nécessairement une pression négative, et sont donc d'un intérêt fondamental à la description de l'énergie sombre dans la cosmologie, où la pression négative est nécessaire pour tenir compte de l'expansion accélérée de l'univers.

Pour les grands systèmes, les théorèmes peuvent être utilisés pour prouver que l'entropie de Boltzmann acquiert certaines caractéristiques souhaitées. Mais si les théorèmes exacts conduisent à des conclusions absurdes, par exemple que la température diverge de façon exponentielle avec la taille du système.

Il semblerait à partir de nombreux points de vue, que les températures négatives sont inévitables dans les systèmes avec des spectres d'énergie limitée. L'extension nécessaire du formalisme de la thermodynamique pour traiter cela a été décrite par Ramsey en 1956. On doit inévitablement abandonner le postulat que l'entropie doit être une fonction croissante de l'énergie. Mais, comme tant de fois dans l'histoire de la science, un postulat abandonné ouvre la porte à un formalisme enrichi, capable de décrire des phénomènes qui ne sont pas envisagées dans le fond du sujet.

# CONCLUSION GENERALE

En conclusion, il convient de souligner que, bien que les phénomènes de températures négatives forment des parties entièrement valides de la thermodynamique et la mécanique statistique, ils ont nécessairement beaucoup moins d'importance en pratique que les phénomènes de températures positives.

L'apparition des systèmes à des températures négatives sera nécessairement rare depuis qu'une combinaison très particulière des exigences rarement rencontrées doit être satisfaite avant que les températures négatives sont encore une possibilité pour le système.

En général les températures négatives constituent une alternative pour réaliser des couplages qui sont difficiles à atteindre à températures positives. L'entropie de Gibbs ne parvient pas à répondre à une attente très basique « la seconde loi de la thermodynamique ». L'entropie de Boltzmann répond à cette exigence, en outre, dans la limite thermodynamique l'entropie de Boltzmann sera aussi un critère de cohérence. Par conséquent, nous ne voyons aucune raison pour laquelle l'entropie de Boltzmann doit être déplacée de sa position en tant que cheville ouvrière de raccordement de la mécanique statistique et la thermodynamique.

De notre point de vue, les températures négatives sont inévitables dans les systèmes avec des spectres d'énergie limitée. L'extension nécessaire du formalisme de la thermodynamique pour traiter cela a été décrite par Ramsey en 1956. On doit abandonner le postulat que l'entropie doit être une fonction croissante de l'énergie. Mais, comme tant de fois dans l'histoire de la science, un postulat abandonné ouvre la porte à un formalisme enrichi, capable de décrire des phénomènes qui ne sont pas envisagés dans le fondement du sujet.

L'environnement des températures absolues négatives est tout à fait inhabituel en ce sens que les systèmes peuvent être « refroidis » par ajout d'énergie et « chauffés » en retirant cette énergie.

Des exemples de systèmes physiques préparés temporairement à un équilibre métastable de températures absolues négatives, tels que dans les lasers, les réseaux optiques ou les systèmes magnétiques.

# ANNEXES

### Annexe A :

L'élément de volume  $dV$ , correspondant à l'espace compris entre les sphères de rayon  $R$  et  $R + dR$ , vaut :

$$dV = S(R)dR = nC_n R^{n-1} dR \quad (\text{A - 1})$$

Où  $S(R)$  est la surface de la sphère (si  $n = 3$ ,  $S = 4\pi R^2$ ). Pour évaluer  $C_n$  nous allons utiliser une astuce basée sur la valeur de l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi} \quad (\text{A - 2})$$

Qui est la généralisation, à  $n$  dimensions. Le produit de  $n$  intégrales de ce type peut s'écrire comme :

$$\prod_{i=1}^n \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x_i^2) dx_i \right) = \int_{x_1=-\infty}^{x_1=+\infty} \dots \int_{x_n=-\infty}^{x_n=+\infty} \exp\left(-\sum_{i=1}^n x_i^2\right) \prod_{i=1}^n dx_i = \pi^{\frac{n}{2}} \quad (\text{A - 3})$$

Cette intégrale est exprimée en coordonnées cartésiennes. En coordonnées sphériques, on a :

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = R^2 \text{ et } d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^n dx_i = dV \quad (\text{A - 4})$$

(À trois dimensions  $d\mathbf{r} = dx dy dz$  et  $dV = 4\pi R^2 dR$ ). L'intégrale à  $n$  dimensions se ramène alors à une intégrale à une dimension sur la variable  $R$ :

$$\pi^{\frac{n}{2}} = \int_0^{\infty} \exp(-R^2) nC_n R^{n-1} dR \quad (\text{A - 5})$$

Effectuons le changement de variable :

$$y = R^2 \quad \text{Soit} \quad dy = 2R dR \quad (\text{A - 6})$$

Il vient :

$$\pi^{\frac{n}{2}} = \frac{n}{2} C_n \int_0^{\infty} y^{\frac{n-2}{2}} \exp(-y) dy \quad (\text{A - 7})$$

Cette intégrale est la généralisation de la notion de factorielle au cas d'une variable  $\alpha$  non entière :

$$\int_0^\infty y^\alpha \exp(-y) dy = \Gamma(\alpha + 1) = (\alpha)! \quad \text{????} \quad (\text{A - 8})$$

Avec, en particulier,  $0! = 1$  et  $\left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi}$ . Ces expressions permettent d'évaluer les factorielles de nombres entiers ou demi-entiers positifs, ce qui nous intéresse précisément ici. En utilisant (52–53), l'équation (48) s'écrit :

$$\pi^{\frac{n}{2}} = \frac{n}{2} C_n \left(\frac{n}{2} - 1\right)! \quad (\text{A - 9})$$

Soit:

$$C_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} \quad (\text{A - 10})$$

D'où :

$$V = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\left(\frac{n}{2}\right)!} R^n \quad \text{et} \quad S = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} R^{n-1} \quad (\text{A - 11})$$

Vérifions les résultats connus à 3 dimensions :

$$\left(\frac{3}{2}\right)! = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{1}{2}\right)! = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \text{ et } \left(\frac{1}{2}\right)! = \left(\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{1}{2}\right)! = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

D'où :

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \text{ et } S = 4\pi R^2$$



## Annexe B :

### Applications de l'ensemble canonique :

Afin d'appliquer concrètement les notions que nous venons d'introduire, nous allons maintenant présenter quelques applications simples de l'ensemble canonique.

#### B -1 Le paramagnétisme

Le phénomène de paramagnétisme est observé lorsque les atomes ou les molécules d'une substance ont un moment magnétique permanent. Celui-ci peut provenir du spin des électrons non appariés dans les orbitales atomiques ou moléculaires, d'un moment orbital non nul des électrons résultant d'un remplissage incomplet de sous-couches atomiques, ou de la superposition des deux effets précédents. Lorsqu'une substance paramagnétique est placée dans un champ magnétique  $\mathbf{B}$ , les moments magnétiques  $\mathbf{M}$  de chaque particule ont tendance à s'aligner parallèlement à ce champ. Nous allons considérer ici un modèle très simple où  $N$  particules identiques par unité de volume sont localisées sur un réseau (ce qui les rend discernables). Nous supposons qu'elles ont un seul électron célibataire dont le moment orbital est nul (c'est le cas d'un atome ayant un électron célibataire dans une orbitale  $s$ ). On suppose que ces particules sont sans interaction entre elles, et au repos. Il est dirigé parallèlement ou antiparallèlement à la direction du spin. Si l'on applique un champ magnétique  $\mathbf{B}$ , les particules vont avoir tendance à s'aligner selon la direction du champ magnétique mais l'agitation thermique va essayer de s'y opposer. La mécanique quantique prédit deux niveaux d'énergie possibles pour chaque particule :

$$E_{\uparrow} = -MB \text{ et } E_{\downarrow} = +MB \quad (\text{B - 1})$$

Selon que  $\mathbf{M}$  est parallèle, ou antiparallèle à  $\mathbf{B}$ . Nous allons négliger l'influence du champ magnétique créé par l'alignement des moments magnétiques. Si la température du réseau est  $T$ , on peut appliquer l'ensemble canonique à chaque particule du réseau car celles ci sont discernables. Les autres particules jouent le rôle du thermostat. Les probabilités d'être dans les états  $\uparrow$  et  $\downarrow$  sont respectivement égales à :

$$P_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^{\frac{MB}{kT}} \text{ et } P_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{MB}{kT}} \quad (\text{B - 2})$$

Où :

$$Z = e^{-\frac{MB}{kT}} + e^{\frac{MB}{kT}} \quad (\text{B - 3})$$

Posons  $x = \frac{MB}{kT}$ , alors :

$$P_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^x : P_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-x} \text{ et } Z = e^x + e^{-x} \quad (\text{B - 4})$$

Calculons le moment magnétique moyen d'une particule :

$$\langle M \rangle = \frac{(M)P_{\uparrow} + (-M)P_{\downarrow}}{Z} = M \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = M \tanh x = M \tanh \frac{MB}{kT} \quad (\text{B - 5})$$

- Si  $T$  est très grand ( $kT \gg MB$ ),  $x \rightarrow 0$  et  $\tanh \frac{MB}{kT} \rightarrow \frac{MB}{kT}$ , d'où :

$$\langle M \rangle = \frac{M^2 B}{kT} \rightarrow 0 \quad (\text{B - 6})$$

Les états  $\uparrow$  et  $\downarrow$  sont équiprobables :  $P_{\uparrow} = P_{\downarrow} = \frac{1}{2}$ . L'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie magnétique et  $M$  est distribué uniformément dans les deux directions.

- Si  $T \rightarrow 0$  ( $kT \ll MB$ ),  $x \rightarrow \infty$  et  $\tanh \frac{MB}{kT} \rightarrow 1$ . D'où :

$$\langle M \rangle \rightarrow nM \quad (\text{B - 7})$$

On a  $P_{\uparrow} = 1$  et  $P_{\downarrow} = 0$ . Le système est dans son état d'énergie le plus bas ( $E_{\uparrow} = -MB$ ). Comme il y a  $N$  particules par unité de volume, le moment magnétique moyen par unité de volume vaut :

$$\langle M \rangle = N \langle M \rangle \quad (\text{B - 8})$$

On appelle susceptibilité magnétique,  $\chi$ , le coefficient de proportionnalité entre  $\langle M \rangle$  et  $B$ , lorsque  $B \rightarrow 0$  :

$$\langle M \rangle = \chi B \quad (\text{B - 9})$$

Si  $kT \ll MB$ , on a :

$$\chi = \frac{NM^2}{kT} \quad (\text{B - 10})$$

La susceptibilité magnétique est proportionnelle à  $\frac{1}{T}$  (loi de Curie).

## B -2 Système à deux niveaux d'énergie dégénérés

Afin de bien comprendre l'utilisation de l'ensemble canonique dans le cas d'un système dont les niveaux sont dégénérés, nous allons considérer un système à deux niveaux d'énergie. Nous supposons que le premier niveau,

d'énergie  $E_1$ , est deux fois dégénéré et que le second, d'énergie  $E_2$ , est dégénéré trois fois. On suppose le système en équilibre statistique avec un thermostat dont la température est  $T$ . Nous allons repérer les niveaux d'énergie par l'indice

$r$  ( $r=1$  ou  $2$ ) et chaque micro-état d'énergie  $E_r$  par l'indice  $j$  (varie de  $1$  à  $g_r$ , où  $g_r$  est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_r$ ). La fonction de partition est égale à la somme, sur *tous* les micro-états, du facteur de Boltzmann :

$$Z = \sum_{r=1} \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = \sum_{r=1}^2 \sum_{j=1}^{g_r} e^{-\beta E_r} = \sum_{r=1}^2 e^{-\beta E_r} \sum_{j=1}^{g_r} 1 = \sum_{r=1}^2 g_r e^{-\beta E_r} \quad (\text{B - 11})$$

Explicitement,  $Z$  s'écrit :

$$Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} = 2e^{-\beta E_1} + 3e^{-\beta E_2} \quad (\text{B - 12})$$

La probabilité de trouver le système dans un des micro-états d'énergie  $E_1$  est égale à :

$$P_{1,j} = \frac{e^{-\beta E_1}}{Z} \quad (\text{B - 13})$$

La probabilité de le trouver dans l'état d'énergie  $E_1$  est :

$$P_1 = \sum_{j=1}^{g_1} P_{1,j} = \frac{2e^{-\beta E_1}}{Z} \quad (\text{B - 14})$$

De même on a :

$$P_2 = \frac{3e^{-\beta E_2}}{Z} \quad (\text{B - 15})$$

À partir des  $P_{1,j}$  on peut donc calculer d'autres quantités comme  $\langle E \rangle$ ,  $C_V$ , *etc..*

### **B -3 La distribution de maxwell**

Nous allons nous familiariser au cas où les niveaux d'énergie ont un spectre continu. Les sommes sur les micro-états se transforment alors en intégrales et il est utile de voir, sur un exemple simple, comment on procède dans une telle situation. Soit un gaz parfait, monoatomique, enfermé dans une enceinte de volume  $V$ . Si la température n'est pas trop proche du zéro absolu, on peut utiliser la mécanique classique pour décrire ses propriétés.

Comme chaque atome est discernable, on peut considérer un atome particulier. Les autres jouent alors le rôle de thermostat. Soit un élément de volume  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  dont le rayon vecteur  $\mathbf{r}$  est compris entre  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$  et dont l'impulsion  $\mathbf{p}$  est comprise entre  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ . Si l'atome de masse  $m$  est situé dans ce volume élémentaire, son énergie cinétique est égale à :

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{B - 16})$$

La probabilité pour que l'atome ait l'énergie cinétique  $E$  est proportionnelle à :

$$g(E)e^{-\beta E} \quad (\text{B - 17})$$

Où  $g(E)$  est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E$ , *i.e.* le nombre de micro-états  $dN(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  contenus dans le volume  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  situé au voisinage de  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Ce nombre est obtenu en divisant le volume élémentaire  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  par  $h^3$  :

$$g(E) = dN(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{drdp}{h^3} = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (\text{B - 18})$$

(Nous avons introduit, dans le membre de droite, les composantes de  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{p}$  selon un système d'axes cartésiens  $x, y$  et  $z$ ). La probabilité  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  d'observer un atome dans l'élément de volume  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  vaut :

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{1}{Z} \frac{drdp}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (\text{B - 19})$$

Où  $Z$  est la fonction de partition définie, dans ce cas où le spectre en énergie est continu, par :

$$Z = \int_D \frac{drdp}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (\text{B - 20})$$

L'intégrale ci-dessus est sextuple et doit être calculée sur le domaine d'intégration  $D$  suivant : chaque composante cartésienne de l'impulsion peut varier de  $-\infty$  à  $+\infty$  et les coordonnées varient dans le volume  $V$  du récipient.

L'équation (II-49) s'écrit explicitement :

$$Z = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_x \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_y \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_z \frac{\exp(-\beta p^2/2m)}{h^3} \iiint_V d\mathbf{r} \quad (\text{B - 21})$$

Où l'intégrale triple porte sur le volume  $V$  du récipient. Cette dernière intégrale se calcule facilement et le résultat est égal à  $V$ . D'où :

$$Z = \frac{V}{h^3} \iiint d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (\text{B - 22})$$

Si nous exprimons  $p^2$  en fonction de ses composantes cartésiennes, c'est à dire

$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ , nous pouvons écrire :

$$Z = \frac{V}{h^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} \right) \quad (\text{B - 23})$$

Ces trois intégrales simples sont identiques, ce qui nous permet d'écrire :

$$Z = \frac{V}{h^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{x^2}{2m}} dx \right)^3 \quad (\text{B - 24})$$

Où  $x$  est la variable muette sur laquelle on effectue l'intégration. Donc :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{x^2}{2m}} dx = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \quad (\text{B - 25})$$

On obtient :

$$Z = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \quad (\text{B - 26})$$

Par conséquent, on peut écrire (II-48) sous la forme :

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{1}{V(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m k T}} d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (\text{B - 27})$$

La probabilité  $P(\mathbf{p})d\mathbf{p}$  de trouver un atome avec une impulsion comprise entre  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$  dans un endroit quelconque du récipient vaut :

$$P(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \iiint_V d\mathbf{r} P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m k T}} d\mathbf{p} \quad (\text{B - 27})$$

Comme  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ , la probabilité pour qu'un atome ait une vitesse comprise entre  $\mathbf{v}$  et  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  vaut :

$$P(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} \frac{m v^2}{k T}} d\mathbf{v} \quad (\text{B - 28})$$

En écrivant la relation précédente, nous avons utilisé

$dp_x dp_y dp_z = m^3 dv_x dv_y dv_z$ . La distribution  $P(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$  s'appelle la *distribution de Maxwell*. Elle permet de calculer un grand nombre de propriétés des gaz parfaits et constitue la base de la théorie cinétique des gaz.

### B -4 Le gaz parfait dans un champ gravitationnel :

Nous allons généraliser l'exemple précédent au cas d'un gaz dans un champ de gravitation uniforme, dirigé suivant le sens négatif de l'axe  $z$ . Cet exemple peut permettre de décrire l'atmosphère terrestre, à ceci près que l'on suppose que la température  $T$  du gaz et que l'accélération de pesanteur,  $g$ , ne varient pas avec l'altitude. Nous allons prendre un cube, de côté  $L$ , dont les côtés sont parallèles aux axes cartésiens. Nous supposons que la face inférieure est située en  $z = 0$ , dans le plan  $xy$ , et que l'origine est au centre de celle-ci. L'énergie totale d'une particule d'impulsion  $\mathbf{p}$ , située à l'altitude  $z$ , vaut :

$$E = \frac{p^2}{2m} + mgz \quad (\text{B - 29})$$

La probabilité  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  d'observer une particule ayant une impulsion comprise entre  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$  et situé entre  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  vaut :

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{1}{Z} e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + mgz\right)} \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{h^3} \quad (\text{B - 30})$$

La fonction de partition  $Z$  est une constante qui permet à la distribution  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  d'être normalisée :

$$\int_D P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = 1 \quad (\text{B - 31})$$

Voyons ceci en détails :

$$Z = \frac{1}{h^3} \iiint d\mathbf{p} e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \int_{-L/2}^{+L/2} dy \int_L^0 dz \exp(-\beta mgz) = \frac{1}{h^3} C_1 L^2 C_2 \quad (\text{B - 32})$$

Où :

$$C_1 = \iiint d\mathbf{p} e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \quad (\text{B - 33})$$

Et :

$$C_2 = \int_L^0 dz \exp(-\beta mgz) = \frac{1}{\beta mg} (1 - \exp(-\beta mgL)) \quad (\text{B - 34})$$

$C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes car les intégrales sont définies. La probabilité  $P(\mathbf{p}) d\mathbf{p}$  de trouver une particule avec une impulsion comprise entre  $\mathbf{p}$  et  $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ , en un point quelconque de la boîte, vaut :

$$P(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{C_1 C_2 L^2} \iiint_V d\mathbf{r} \exp(-\beta mgz) \left( d\mathbf{p} e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} \right) \quad (\text{B - 35})$$

Dans cette expression, l'intégration ne porte que sur les coordonnées d'espace. On trouve :

$$P(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{c_1} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d\mathbf{P} = \left( \frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{p^2}{2m k T}} d\mathbf{P} \quad (\text{B - 36})$$

La distribution en impulsion que l'on obtient est identique à celle d'un gaz en l'absence de gravitation (expression **B - 27**). Ceci provient de ce que la température est la même en tout point du gaz. De plus, ce résultat ne dépend pas de la forme du volume  $V$ . La probabilité d'observer une particule à l'altitude  $z$ , quelle que soit son impulsion, est égale à :

$$P(z) dz = \frac{1}{c_1 c_2 L^2} \iiint d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \int_{-L/2}^{+L/2} dx \int_{-L/2}^{+L/2} dy (exp(-\beta m g z) dz) \quad (\text{B - 37})$$

Soit :

$$P(z) dz = \frac{1}{c_2} exp(-\beta m g z) dz \quad (\text{B - 38})$$

On a en particulier :

$$P(z) = P(0) exp(-\beta m g z) dz \quad (\text{B - 39})$$

C'est la loi dite de l'atmosphère isotherme. Elle n'est valable que si, pour chaque valeur de  $z$ , la section du volume  $V$  est constante.

## Annexe C :

### C-1 Emission de lumière et absorption en théorie quantique :

L'interprétation moderne de l'émission de lumière et l'absorption a été proposée par Einstein en 1905 dans sa théorie de l'effet photoélectrique. Einstein a assumé la différence d'énergie de l'électron avant et après éjection soit égale à la  $h\nu$  énergie du photon absorbé dans le processus.

Cette image d'absorption de la lumière a été prolongée de deux manières par Bohr: appliquée aux électrons atomiques qui ne sont pas éjectés lors de l'absorption de photons mais prennent une énergie plus élevée au sein de leur atome, et d'appliquer le processus inverse de l'émission de photons, auquel cas l'énergie de l'électron devrait diminuer. Ces extensions de l'idée d'Einstein équipées parfaitement dans le modèle mécanique quantique de Bohr de l'atome en 1913. Cet ensemble des orbites a été montré pour correspondre à un ensemble fixe d'énergies électroniques autorisées. L'idée d'un «saut quantique» a été introduite pour décrire la transition d'un électron entre deux orbites permises.

La quantité d'énergie impliquée dans un saut quantique dépend du système quantique. Les atomes ont des sauts quantiques dont les énergies sont typiquement dans la gamme **1-6 eV**, aussi longtemps que l'électron enveloppe externe est en train de faire le saut. Tel est le cas normal, de sorte que les atomes absorbent habituellement et émettent des photons dans ou près de la région optique du spectre. Les sauts par couches internes des électrons atomiques nécessitent généralement beaucoup plus d'énergie et sont associés à des photons de rayons **X**. D'autre part, les sauts quantiques entre les soi-disant niveaux d'énergie de Rydberg, ces niveaux externes électrons situés loin du niveau fondamental et à proximité de la limite d'ionisation, ne concernent qu'une petite quantité d'énergie correspondant à l'infrarouge lointain ou même micro-ondes photons.

Les molécules ont des degrés de liberté de vibration et de rotation dont les sauts quantiques sont plus petits (peut-être beaucoup plus petit) que le quantum des sauts en atomes libres, et le même est souvent le cas des sauts entre les bandes de conduction et de valence dans les semi-conducteurs. De nombreux cristaux sont transparents dans la région optique, ce qui est un signe qu'ils n'absorbent pas ou émettent des photons optiques, car ils ne possèdent pas des niveaux d'énergie quantique qui permettent des sauts dans le domaine optique. Cependant, les cristaux colorés tels que le rubis ont des impuretés qui n'absorbent pas et émettent des photons optiques. Ces impuretés sont souvent des ions atomiques, et ils ont deux niveaux d'énergie discrets et de larges bandes de niveaux qui permettent des sauts quantiques



optiques (le rubis est un bon absorbeur de photons verts et ainsi apparaît en rouge).

### C-2 Emission spontanée :

Dans le cas où il n'y a aucun champ magnétique appliqué, l'équation de l'oscillateur d'électrons est la suivante:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0 \quad (C-1)$$

et la solution générale de cette équation est:

$$x(t) = x_0 \cos \omega_0 t + \frac{V_0}{\omega_0} \sin \omega_0 t \quad (C-2)$$

Où  $V_0$  et  $x_0$  sont, respectivement, le déplacement initial et la vitesse initiale de l'électron. Ainsi, à la condition  $V_0$  et  $x_0$  ne sont pas nuls, il existe une oscillation électrique du moment dipolaire  $d(t) = ex(t)$ . Selon la formule de Larmor de la théorie électromagnétique classique, un tel dipôle oscillant rayonne une énergie électromagnétique:

$$P_{wr} = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2\ddot{d}^2}{3C^3} = - \frac{dW}{dt} \quad (C-3)$$

Où  $W$  représente l'énergie de l'oscillateur. Par conséquent, à partir de (C-2), notre oscillateur électronique devrait perdre de l'énergie au taux :

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} = - \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2e^2}{3C^3} [ & \omega_0^4 x_0^2 \cos^2 \omega_0 t + \omega_0^3 x_0 \cdot V_0 \sin 2\omega_0 t \\ & + \omega_0^2 V_0^2 \sin^2 \omega_0 t ] \end{aligned} \quad (C-4)$$

Où nous avons utilisé l'identité  $2 \sin \omega_0 t \cos \omega_0 t = \sin 2\omega_0 t$ .

Tel que discuté ci-dessous, nous allons nous intéresser à des fréquences  $\omega_0$  qui sont grandes, disons de l'ordre de  $10^{15} s^{-1}$ . Ces oscillations rapides ne sont pas mesurées; ce qui est mesuré est une moyenne sur des temps beaucoup plus grand que  $1/\omega_0$ . Par conséquent, nous remplaçons  $\cos^2 \omega_0 t$ ,  $\sin^2 \omega_0 t$  dans (C-4) par leurs valeurs moyennes sur ces moments-là, à savoir  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  et 0. Ce taux au cours duquel les changements d'énergie de l'oscillateur de l'électron (diminue) que l'énergie électromagnétique rayonnée est alors:

$$\begin{aligned}\frac{dW}{dt} &= -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{e^2}{3C^3}[\omega_0^4 x_0^2 + \omega_0^2 V_0^2] \\ &= -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{\omega_0^2 e^2}{3mC^3}\left[\frac{1}{2}mV_0^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^4 x_0^2\right] \quad (\text{C-5})\end{aligned}$$

Lorsque nous avons reconnu la quantité entre parenthèses dans la deuxième égalité comme l'énergie de l'oscillateur W

Ce rayonnement par un oscillateur électronique qui a été "excité", à savoir, étant donné que  $d^2d/dt^2$ , correspond à l'émission spontanée de rayonnement par un atome excité. Etant donné que la fréquence du champ rayonné par l'oscillateur d'électrons est le même que celui fréquence de l'oscillateur  $\nu_0 = \omega_0/2\pi$  on associe l'oscillateur électronique avec une transition atomique de fréquence  $\nu_0$  (fig C-1).

Ainsi, pour une transition optique de longueur d'onde  $\lambda_0 = 500 \text{ nm}$ ,  $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0 \approx 3.8 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  et le taux d'émission spontanée prédite par le modèle d'oscillateur électronique est:

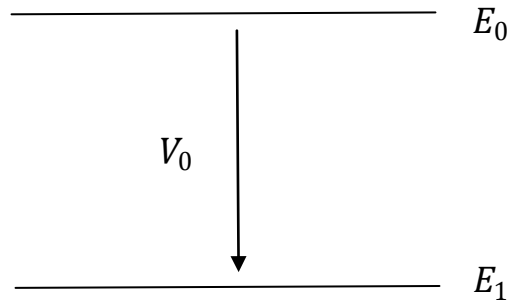
$$\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) = \left(\frac{2e^2\omega_0^2}{3mc^3}\right) \approx 9 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (\text{C-6})$$

Ceci est une estimation raisonnable pour les taux d'émission spontanée de transitions atomiques à des longueurs d'onde optiques. Cependant, les taux d'émission spontanée ne sont pas une fonction quadratique de la fréquence de transition comme prédit par (C-6). La transition **2p-1s** de l'hydrogène à **121,6 nm**, par exemple, a un taux d'émission spontanée à  $6.26 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , alors que pour la transition **3s - 2p** à **656,3 nm**, le taux est de  $6.31 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ .

Le rapport de ces deux taux est  $(6.26 \times 10^8 / 6.31 \times 10^6) \sim 100$ , alors que, selon (C-6), ce rapport devrait être  $(6563/1216)^2 \sim 30$ . Pour ramener le taux de rayonnement classique en accord numérique avec la vitesse à laquelle les atomes excités sautent spontanément à partir d'un niveau d'énergie  $E_2$  à un niveau d'énergie inférieur  $E_1$  avec  $E_2 - E_1 = h\nu$ , nous multiplions (C-6) par un facteur  $A_{21}$ , qui, pour se conformer à une convention de notation, nous écrivons que :

$$A_{21} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{2e^2\omega_0^2}{mc^3}f \quad (\text{C-7})$$

Ainsi  $A_{21}$ , indiquant le taux d'émission spontanée pour le saut quantique de niveau d'énergie  $E_2$  au niveau d'énergie  $E_1$ .



**Fig C-1**

Il est évident que  $f$  doit avoir des valeurs numériques différentes pour les différentes transitions atomiques et fournit une mesure de la "force" de la transition.

Le facteur  $f$ , appelée la force d'oscillateur, a été introduite avant le développement de la théorie quantique afin d'amener le modèle de l'oscillateur électronique en accord numérique avec diverses données spectroscopiques.

Une deuxième modification du modèle d'oscillateur classique est nécessaire pour décrire les transitions radiatives spontanées.

Nous devons prendre en compte que les atomes ne peuvent être trouvés dans certains états avec des énergies "autorisées". Ainsi, le taux d'émission spontanée est la vitesse à laquelle le nombre d'atomes  $N_2$  dans l'état supérieur d'énergie  $E_2$  diminue et le nombre d'atomes  $N_1$  dans l'état inférieur d'énergie  $E_1$  augmente en conséquence (**Fig C-2**). Les changements dans les "populations"  $N_2$  et  $N_1$  en raison de l'émission spontanée sont décrits par les équations de vitesse:

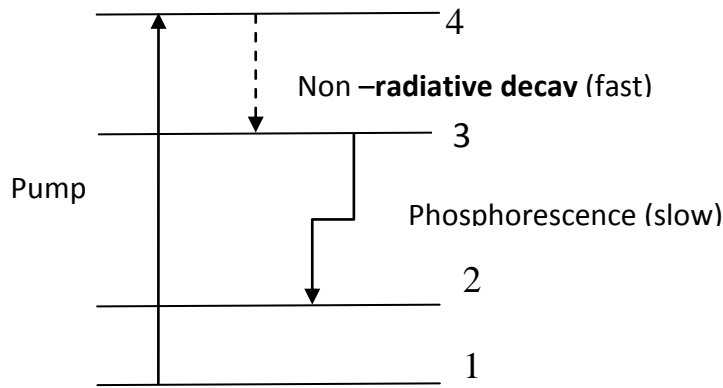
$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (\text{C-8})$$

Et

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 \quad (\text{C-9})$$

ce qui implique que  $d(N_1 + N_2)/dt = 0$ , à savoir, le nombre total d'atomes  $N_1 + N_2$  dans les états supérieur et inférieur de la transition reste le même. La plupart de la lumière autour de nous est finalement le résultat de l'émission spontanée, et le phénomène apparaît dans de nombreux contextes différents. Le terme luminescence, par exemple, décrit une émission spontanée parmi les atomes ou les molécules excitées par des moyens autres que le chauffage. Si l'excitation se produit dans une décharge électrique, comme une étincelle, le terme électroluminescence est utilisé.

Si les états excités sont produits en tant que sous-produit d'une réaction chimique, l'émission de chimioluminescence est appelée, ou si cela se produit dans un organisme vivant (par exemple une luciole), bioluminescence. La fluorescence fait référence à l'émission spontanée d'un état excité produit par l'absorption de la lumière. La phosphorescence décrit la situation dans laquelle l'émission persiste longtemps après que la lumière d'excitation est mise hors tension et est associée à un (longue durée de vie), niveau métastable, comme cela est illustré sur la figure(C-2). Les matériaux phosphorescents sont utilisés, par exemple, dans des jouets ou figurines qui brillent comme par magie dans l'obscurité.



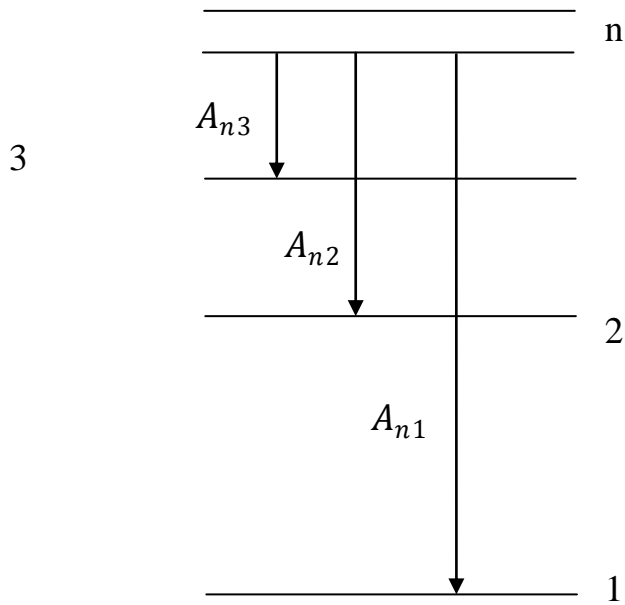
**Fig C-2**

Dans la plupart des situations, un niveau excité a plusieurs ou plusieurs canaux de désintégration spontanée, de sorte que le cas général est un peu plus complexe que notre  $A_{21}$  de notation implique. Par exemple, la solution de l'équation. (C-8), la loi de décroissance exponentielle,

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-A_{21}t} \quad (\text{C-10})$$

Indique que la population du niveau supérieur se désintègre à zéro avec le temps caractéristique de constante  $\tau_2 = 1/A_{21}$ . Toutefois, si le niveau 2 a d'autres canaux de désintégration qui lui sont ouvertes, elles vont évidemment raccourcir la durée de vie effective du niveau 2 et cette expression pour  $\tau_2$  sera incomplète. Selon la théorie quantique de la durée de vie radiative spontanée de niveau  $n$  est déterminée par la somme des taux pour tous les canaux radiatifs.

$$A_n = \sum_m A_{nm} \quad (\text{C-11})$$



**Fig C-3**

Et l'expression correcte pour la durée de vie de l'État est supérieure:

$$\tau_n = \frac{1}{A_n} = \frac{1}{\sum_m A_{nm}} \quad (\text{C-12})$$

Où la sommation est sur tous les états  $m$  avec l'énergie  $E_m$  plus bas que le niveau d'énergie  $n$  (voir Fig C-3). Les valeurs numériques des coefficients "A"  $A_{nm}$  sont généralement incluses dans les tableaux des forces d'oscillateur, les durées de vie radiatives des états atomiques excités sont généralement de l'ordre de 10-100 ns.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1]- N. Bloembergen, E.M.Purcell, R.V.Pound. Relaxation Effects in nuclear magnetic Resonance Absorption. (Phys. Rev, 73, 7).(1947).
- [2] S. Braun, et al. . Negative absolute temperature for motional degrees of freedom. (Science 339, 52–55) (2013).
- [3] P. Buonsante, R. Franzosi, and A. Smerzi. On the dispute between Boltzmann and Gibbs entropy (ResearchGate) (2015).
- [4] M. Campis. Construction of microcanonical entropy on thermodynamic pillars (arXiv:1411.2425v4cond-mat.stat-mech) (2015).
- [5] C. G. Chakrabarti and Kajal DE . Boltzmann-Gibbs Entropy: Axiomatic Characterization and Application. (Internat. J. Math. & Math. Sci. Vol. 23, No. 4 (2000).
- [6] V.A Dragos. The stumbling block of the Gibbs entropy: the reality of the negative absolute temperatures (arXiv:1509.08020v1 cond-mat.stat-mech) (2015)
- [7] J. Dunkel, S. Hilbert. Inconsistent thermostatics and negative absolute temperatures (arXiv:1304.2066v1 cond-mat.stat-mech) (2013)
- [8] J. Dunkel, S. Hilbert. Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures (Nature Physics, 10, 67, January 2014) (2014).
- [9] Entropie de Boltzmann et entropie dans l'ensemble microcanonique Physique Statistique I, 2007-2008(2008).
- [10] D. Frenkel, P.B. Warren. Gibbs, Boltzmann, and negative temperatures (Am. J. Phys. 83, 163) (2015).
- [11] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker. Thermodynamics and Statistical Mechanics (Springer -Verlag New York .Inc) (1995).
- [12] P. Hänggi, S. Hilbert and J. Dunkel. Meaning of temperature in different thermostistical ensembles (Royal Society Publishing)(2016) .
- [13] Jian-Sheng Wang. Critique of the Gibbs volume entropy and its implication (arXiv:1507.02022v1cond-mat.stat-mech) (2015).

- [14] M. Kardar. Statistical Physics of Particles (Cambridge university press) (2007).
- [15] C. Kittel. Elementary Statistical Physics (John Wiley & Sons Inc.) (1958).
- [16] M. J. Klein. Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures. (Phys. Rev. 104, 589)(1956).
- [17] L.D. Landau, E.M Lifschitz. Statistical Physics (3<sup>rd</sup> Edition PERGAMON) (1982).
- [18] Michael Matty, Lachlan Lancaster, William Griffin, and Robert H. Swendsen. Comparison of canonical and microcanonical definitions of entropy (arXiv:1511.02830v1 cond-mat.stat-mech) (2015).
- [19] Peter W. Milonni, Joseph H. Eberly. LASER PHYSICS (John Wiley & Sons, Inc) (2010).
- [20] A. P. Mosk. Atomic Gases at Negative Kinetic Temperature (Phys. Rev. Lett. 95, 040403 ). (2005).
- [21] C. Ngô, H. Ngô. Physique statistique Introduction, Cours et exercices corrigés (2<sup>nd</sup> édition Dunod) (1995).
- [22] R. K. Pathria, Paul D. Beale. Statistical Mechanics (Third Edition Elsevier) (2011).
- [23] J. Poulter. In defence of negative temperature. (arXiv:1508.00350v2cond-mat.stat-mech)(2015).
- [24] E.M. Purcell & R.V.Pound. A nuclear spin system at negative temperature. (Phys. Rev. 81, 279–280)(1951).
- [25] N.F. Ramsay. Thermodynamics and statistical mechanics at negative absolute temperatures (Phys. Rev. 103, 20–28)(1956).
- [26] A. Rapp, S. Mandt, and A. Rosch. Equilibration rates and negative absolute temperatures for ultracold atoms in optical lattices (Phys. Rev. Lett. 105, 220405)(2010) .



- [27]- A. Rapp. Quantum Simulators at negative absolute temperatures (arxiv : 1112.4299v2 cond-mat.quant-gas).(2012).
- [28] J.M Richard. Notes de Physique Statistique (M1, 2007–08, module CPHYS-422 Version du 6 janvier 2008)(2008).
- [29] Victor Romero-Rochin. Inexistence of equilibrium states at absolute negative temperatures (arXiv:1301.0852v4 cond-mat.stat-mech)(2013).
- [30] Ulrich Schneider,Stephan Mandt, Akos Rapp, Simon Braun, Hendrik Weimer, Immanuel Bloch, Achim Rosch. Comment on “Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures” (arXiv:1407.4127v1 cond-mat.stat-mech)(2014).
- [31] Robert H. Swendsen, Jian-Sheng Wang. Negative temperatures and the definition of entropy (arXiv:1410.4619v2 cond-mat.stat-mech) (2015)
- [32] S. Vaclair. Eléments de physique statistique. Hasard, évolution, organisation (InterEditions)(1993).
- [33] J. M. G. Vilar and J. M. Rubi . Communication: System-size scaling of Boltzmann and alternate Gibbs entropies," J. Chem. Phys. 140, 201101.(2014).
- [34]- Yi-Fang Chang ; Query on negative temperature, internal interactions and decrease of entropy ; PACS :05.07-a.05.20.-y.
- [35] Zotin K.-H. Chu. Population Inversion, Negative Temperature, and Quantum Degeneracies (arXiv:0902.0421v2 physics.gen-ph)(2009).
- [36]- [https://fr.wikipedia.org/wiki/Température\\_negative](https://fr.wikipedia.org/wiki/Température_negative).
- [37]- <https://people.phys.ethz.ch/~ivanov/ps1/0708/Polycopie/lecture5.pdf>.