

I - INTRODUCTION

Comme la Thermodynamique, la Mécanique Statistique étudie les échanges de chaleur et de travail dans les systèmes macroscopiques, qui sont des systèmes à grands nombres de particules. Mais, alors que la Thermodynamique est une théorie phénoménologique, la Mécanique Statistique est une théorie atomique de la matière ; elle étudie les échanges de chaleur et de travail sur la base du comportement des atomes, des molécules ou des ions.

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

1- Définitions :

- entité microscopique : atome, molécule, ion, électron... C'est le constituant de base du système que nous considérons.
- Système macroscopique : il est formé d'un grand nombre d'entités microscopiques ; les dimensions d'un tel système sont à l'échelle de l'homme.
- Grandeurs microscopiques : telles que la masse m_i , la vitesse \vec{v}_i , l'énergie ε_i , la charge q_i , le moment magnétique μ_i , etc... de la particule i . Elles sont liées aux électrons, aux atomes, aux molécules ...
- Grandeurs macroscopiques : elles sont liées aux systèmes macroscopiques. Certaines grandeurs (telles que la masse, la charge, la vitesse, l'énergie, le moment magnétique...) ont un équivalent microscopique, d'autres (telles que la pression, la température, l'entropie) ne sont définies que pour les systèmes à grand nombre de particules ; elles n'ont pas d'équivalent microscopique.
- Grandeur intensive : elle ne dépend pas de la taille du système ; ex : pression, température, masse volumique, potentiel chimique....
- Grandeur extensive : elle varie avec la taille du système ; ex : masse, volume, énergie, charge électrique, entropie
- Etat macroscopique : déterminé par les propriétés des constituants microscopiques (tels que les molécules, les atomes, les électrons...). Il est caractérisé par la donnée des grandeurs macroscopiques liées au système.
- phénomène macroscopique : c'est la moyenne temporelle du mouvement moléculaire durant le temps d'observation.
- état d'équilibre : état pour lequel, durant le temps d'observation, les propriétés macroscopiques du système sont inchangées.
- limite thermodynamique : On considère un système formé d'un nombre N très grand de particules, enfermées dans un volume V macroscopique. Il est souvent pratique de prendre pour effectuer les sommations sur le nombre de particules N et sur le volume V la limite thermodynamique où $N \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow \infty$ en gardant la densité de particules $\left(n = \frac{N}{V} \right)$ constante.

2- Structure de la matière

La matière est formée de noyaux et d'électrons qui peuvent s'assembler pour constituer une entité qui peut être un atome ou un ensemble d'atomes (molécule, ion...).

Si ces entités sont mobiles librement partout dans un volume défini, elles constituent un gaz.

Si ces entités peuvent seulement rouler les unes sur les autres, elles constituent un liquide.

Si les noyaux ne peuvent se déplacer librement mais seulement osciller autour d'une position d'équilibre, on a un solide. Si l'arrangement des atomes est fait au hasard, on a une matière

amorphe. Si les atomes sont régulièrement disposés suivant un réseau, on a un cristal. Si le solide contient des électrons libres, on a un conducteur ; autrement c'est un isolant.

La structure et les propriétés de la matière changent avec les paramètres physiques (pression, température..) qui sont imposés. A la pression atmosphérique, l'eau est solide à une température inférieure à 273°K, liquide pour une température comprise entre 273°K et 373°K et gazeuse pour les températures supérieures à 373°K. Le fer perd ses propriétés ferromagnétiques au-delà de 1043°K et fond à 1808°K. Le plomb devient supraconducteur (conduction sans perte d'énergie) en dessous de 7.2°K et l'hélium liquide devient superfluide (absence de viscosité) en dessous de 2.2°K. Ces changements brutaux de phase sont appelés des transitions de phase.

3- Equilibre et échelle de temps :

Un système macroscopique est en équilibre lorsque les grandeurs macroscopiques qui le caractérisent sont constantes au cours du temps. Cependant les grandeurs microscopiques ne le sont pas : ainsi, les molécules constituant un gaz parfait, en équilibre dans une enceinte de volume V , sont en mouvement continu ; elles passent donc par différents états microscopiques pour le même état macroscopique.

Un système isolé évolue vers un état d'équilibre où il reste indéfiniment. Dans la réalité, un système n'est pas parfaitement isolé, il interagit toujours, plus ou moins faiblement, avec l'extérieur ; on ne peut donc le considérer en équilibre que sur une échelle de temps donnée. Par exemple, un verre rempli d'eau dans une salle peut être considéré en équilibre sur une échelle de temps d'une journée ; mais si on le considère sur une échelle de temps d'une semaine, on constatera une diminution du volume d'eau et donc le verre n'est pas en équilibre. Un tableau de peinture est en équilibre sur une échelle de temps de plusieurs années. Mais sur une période de quelques siècles, la peinture change de couleurs et donc le tableau n'est pas en équilibre. Un système imparfaitement isolé a une constante de temps τ d'évolution (ou temps de relaxation). Pour un temps $t \ll \tau$, le système peut être considéré en équilibre ; il ne peut l'être pour $t \gg \tau$.

4- Moyenne- Dispersion :

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

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

\bar{u} indique la valeur centrale autour de laquelle sont distribuées les valeurs de u .

Il est utile de mesurer les écarts des valeurs de u par rapport à cette valeur moyenne. On pourrait le faire à travers le terme :

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

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

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

Δu mesure la dispersion des valeurs de u par rapport à la moyenne. Δu est nulle si toutes les valeurs de u sont égales à \bar{u} . Elle est faible si toutes les valeurs de u sont proches de \bar{u} (faible dispersion). Elle devient grande lorsque les valeurs de u sont éloignées de \bar{u} (forte dispersion).

Considérons l'exemple suivant :

<u>Etudiant 1 :</u>	<u>Etudiant 2 :</u>
Notes : 11, 9, 10.5, 9.5, 11, 9	Notes : 14, 6, 16, 4, 15, 5
Moyenne : 10	Moyenne : 10
Dispersion : $\Delta u = 0.866$	Dispersion : $\Delta u = 5.03$

Dispersion relative : $\frac{\Delta u}{\bar{u}} = 0.0866$ faible dispersion relative.	Dispersion relative : $\frac{\Delta u}{\bar{u}} = 0.503$ forte dispersion relative.
--	--

5- Postulat de base de la théorie statistique :

On considère un système isolé; son état macroscopique est caractérisé par la donnée d'un certain nombre de grandeurs macroscopiques (température T , volume V , masse M , pression P ...). Nous savons qu'un état macroscopique peut être obtenu par différents états microscopiques. Nous n'avons pas de raison de privilégier un état microscopique par rapport à un autre ; nous adopterons donc le postulat de base de la mécanique statistique.

Tous les états microscopiques accessibles à un système isolé sont également probables.

Les états microscopiques d'un système isolé sont équiprobables, mais ses états macroscopiques ne le sont pas ; ceux-ci sont d'autant plus probables qu'ils sont réalisés par un grand nombre d'états microscopiques.

6- Equilibre et fluctuations :

Considérons un gaz de N particules en équilibre dans une boîte de volume V , à la température T . Ce gaz sera dit parfait s'il est dilué, si la température n'est pas trop basse et si les interactions entre particules sont négligeables, mis à part les chocs élastiques continus entre elles et avec les parois. On suppose que la distance moyenne entre particules est beaucoup plus grande que leur longueur d'onde de Broglie : les effets quantiques sont alors négligeables. On considère donc des particules discernables se déplaçant sur des trajectoires classiques.

Supposons que cette boîte soit en verre et partageons-la par un plan imaginaire en deux parties égales. Sachant qu'une particule a la même probabilité de se trouver dans la moitié gauche que dans la moitié droite, le nombre de configurations possibles est 2^N ; la probabilité $p(n)$ d'avoir n particules dans la moitié gauche (et donc $n' = N - n$ particules dans la moitié droite) est le nombre de configurations favorables sur le nombre total. C'est le rapport du nombre de combinaisons de n particules prises parmi N sur le nombre total de configurations.:

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

On remarque que la probabilité que toutes les particules se trouvent dans la moitié gauche de la boîte est :

$$p(N) = \frac{1}{2^N}$$

Cette probabilité est absolument négligeable pour N très grand (de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro); cette situation ne se produit donc pas dans la pratique.

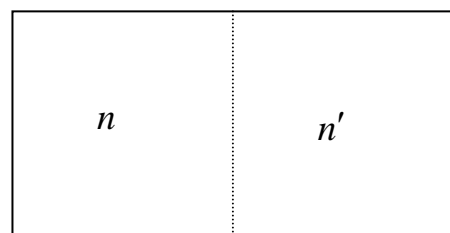
La valeur moyenne du nombre de particules à gauche est :

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N np(n) = \frac{N}{2}$$

En moyenne, on a donc la moitié de particules à gauche et l'autre moitié à droite.

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

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



En utilisant l'approximation de Stirling :

$$\frac{d \log(n!)}{dn} = \log(n) \quad \text{pour } n \gg 1$$

L'équation précédente s'écrit :

$$\left. \frac{d \log(p(n))}{dn} \right|_{n=n^*} = [\log(n) - \log(N - n)]_{n=n^*} = 0$$

ce qui conduit à :

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

La valeur la plus probable n^* est égale à la valeur moyenne \bar{n} (pour N grand). Le nombre n de particules à gauche fluctue constamment autour de la valeur \bar{n} ; pour déterminer l'écart quadratique moyen de n , développons $\log(p(n))$ en série de Taylor autour de n^* (pour n proche de n^*) :

$$\log(p(n)) = \log(p(n^*)) + (n - n^*) \left. \frac{d \log(p(n))}{dn} \right|_{n^*} + \frac{(n - n^*)^2}{2} \left. \frac{d^2 \log(p(n))}{dn^2} \right|_{n^*} + \dots$$

Sachant que :

$$\left. \frac{d \log(p(n))}{dn} \right|_{n^*} = 0 \quad \text{et que} \quad \left. \frac{d^2 \log(p(n))}{dn^2} \right|_{n^*} = -\frac{4}{N}$$

Nous pouvons écrire :

$$\log(p(n)) \approx \log(p(n^*)) - \frac{1}{2} \frac{(n - n^*)^2}{N/4}$$

On peut donc écrire $p(n)$, pour n proche de n^* , sous la forme :

$$p(n) \approx p(n^*) \exp\left(-\frac{(n - n^*)^2}{N/2}\right)$$

C'est une distribution gaussienne de valeur moyenne :

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

et d'écart quadratique moyen :

$$\Delta n = \sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

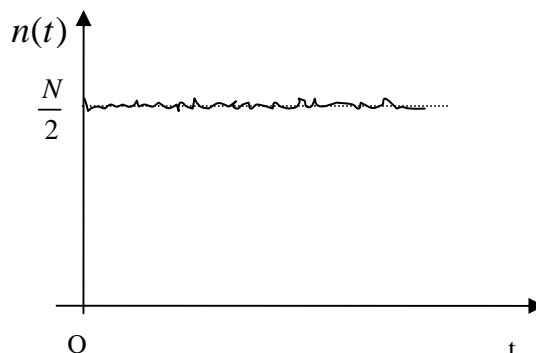
L'écart quadratique moyen Δn est adopté comme l'incertitude sur \bar{n} . L'incertitude relative vaut :

$$\frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Nous constatons que l'incertitude relative devient très petite lorsque le nombre N de particules est grand ; pour N de l'ordre du nombre d'Avogadro, elle est de l'ordre de 10^{-12} . Elle est donc très faible et nous pouvons dire que le nombre moyen de particules dans une moitié de boîte est $\frac{N}{2}$ avec une excellente précision ; cette précision est d'autant meilleure que N est plus grand.

Ceci est une caractéristique générale des méthodes statistiques, ce qui fait d'ailleurs leur intérêt pour l'étude des systèmes à grand nombre de particules.

Le nombre $n(t)$ de particules à gauche fluctue constamment autour de sa valeur moyenne ; ces fluctuations ont une valeur relative très faible. Une situation typique est représentée sur la figure ci-contre.



7- Quelques constantes physiques fondamentales:

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

Constante de Boltzmann : $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / } ^\circ\text{K}$

Constante de Planck : $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6.02 \times 10^{23}$

Masse du proton : $m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Masse du neutron : $m_n = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Masse de l'électron : $m = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3 \times 10^8 \text{ m / s}$.

Charge élémentaire : $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Conditions normales : $T = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$ $P = 1 \text{ atm}$ $V = 22.4 \text{ l}$

8- Approximation de Stirling :

Sachant que :

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

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

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

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

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

avec une bonne approximation.

Notons que cette approximation entraîne que :

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

9 – Distribution binomiale :

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

$$p + q = 1$$

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

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

Nous avons :

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

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

$$\bar{n} = \sum_n np(n) = p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N$$

Elle vaut :

$$\bar{n} = Np$$

Nous constatons que :

$$p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} (p+q)^N = \overline{n^2} - \bar{n}$$

donc :

$$\overline{n^2} = p^2 \frac{\partial^2}{\partial p^2} (p+q)^N + \bar{n}$$

Ceci entraîne que :

$$\overline{n^2} = N^2 p^2 - Np^2 + Np$$

La dispersion est telle que :

$$\Delta n^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Npq$$

Nous retrouvons le cas du gaz parfait étudié précédemment en prenant :

$$p = q = \frac{1}{2}$$

10- Distribution gaussienne :

La densité de probabilité :

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

est la distribution de Gauss. Elle est normalisée :

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1$$

La valeur moyenne de x est :

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x) dx = \mu$$

L'écart quadratique moyen est :

$$\Delta x = \sqrt{\overline{x^2} - \bar{x}^2} = \sigma$$

11- Distribution de Poisson :

Considérons la distribution binomiale : $p(n) = C_N^n p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$

Dans le cas où : $p \ll 1$ et $n \ll N$

Alors : $\frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \frac{N^n}{n!}$ et $(1-p)^{N-n} \approx 1 - Np \approx e^{-Np}$

Sachant que : $Np = \bar{n}$, nous avons :

$$p(n) \approx \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}$$

C'est la distribution de Poisson.

12 – Bibliographie :

- 1) F.Reif,
Physique Statistique tome V , Cours de Berkeley
- 2) C.Ngo,H.Ngo,
Physique Statistique, Ellipses
- 3) L.Couture, R.Zitoun,
Physique Statistique, Ellipses
- 4) C.Chahine, P.Devaux,
Thermodynamique Statistique, Dunod
- 5) F.Reif,
Statistical and Thermal Physics, Mac Graw Hill
- 6) F.Mandl,
Statistical Physics, John Wiley
- 7) M.Toda, R.Kubo, N.Saitô,
Statistical Physics tI Springer (1983)
- 8) R.Kubo, M.Toda, Hashitsume,
Statistical Physics tII Springer (1985)
- 9) K.Huang,
Statistical Mechanics, John Wiley
- 10) R.Balian,
Du microscopique au macroscopique tI et tII, Ellipses
- 11) C.Kittel
Thermal Physics, John Wiley (1969)
- 12) R.K.Pathria
Statistical Mechanics, John Wiley (1996)
- 13) S.R.A Salinas
Introduction to Statistical Physics, Springer (2001)