

République Algérienne Démocratique et Populaire

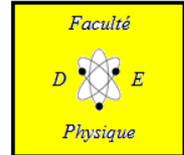
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf USTO-MB



Faculté de Physique

USTO-MB 2014 / 2015



# Polycopié de Cours

## *Introduction à la Physique Statistique*

*Présenté par :*

- ✓ *Temimi Lahouari*
- ✓ *Doumi Bendouma*
- ✓ *Mokaddem Allel*

# PLAN DU COURS

## **CHAPITRE 1 : Notions fondamentales de la physique statistique.**

### **1.1 INTRODUCTION :**

### **1.2 NOTION DE MICRO-ETAT :**

1.2.1 Définition de l'espace des phases.

1.2.2 Définition des micro-états.

1.2.3 Représentation d'un micro-état.

### **1.3 NOTION DE MACRO-ETAT.**

### **1.4 L'ENSEMBLE STATISTIQUE.**

1.4.1 La densité en phase.

1.4.2 La moyenne d'une grandeur dynamique.

### **1.5 LES POSTULATS DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE :**

#### **1.5.1 Le postulat de l'équiprobabilité des micro-états :**

1.5.1.A L'axiome de la loi de conservation de l'énergie.

1.5.1.B Énoncé du postulat de l'équiprobabilité des micro-états.

#### **1.5.2 La Théorie Ergodique :**

##### **1.5.2.1 Les hypothèses de la théorie ergodique :**

1.5.2.1.A Première hypothèse : (la conservation de l'énergie).

1.5.2.1.B Deuxième hypothèse : (la moyenne temporelle).

1.5.2.1.C Troisième hypothèse: (la moyenne d'ensembles).

##### **1.5.2.2 Hypothèses ergodique.**

### **1.6 ENSEMBLES REPRESENTATIFS :**

1.6.1 L'ensemble micro-canonique.

1.6.2 L'ensemble canonique.

## **CHAPITRE 2 : Propriétés thermodynamiques dans l'ensemble canonique.**

- 2.1 Distribution canonique : Probabilité d'un état.
- 2.2 Fonction de partition.
- 2.3 Energie interne.
- 2.4 La pression.
- 2.5 Capacité calorifique.
- 2.6 L'entropie.
- 2.7 L'énergie libre.
- 2.8 Potentiel chimique.

## **CHAPITRE 3 : Applications des ensembles statistiques.**

### **3.1 SYSTEME DE SPINS PARAMAGNETIQUE :**

#### **3.1.1 Approche quantique : cas de particules de spin $\frac{1}{2}$**

- 3.1.1.A L'aimantation magnétique moyenne.
- 3.1.1.B L'énergie moyenne.
- 3.1.1.C La susceptibilité magnétique.
- 3.1.1.D Relation entre la susceptibilité magnétique et l'écart quadratique moyen (par unité de spin).

#### **3.1.2 Approche quantique : cas d'un ensemble d'atomes**

- 3.1.2.A Fonction de partition.
- 3.1.2.B Moment magnétique moyen.
- 3.1.2.C L'aimantation magnétique moyenne.
- 3.1.2.D La susceptibilité magnétique.
- 3.1.2.E L'énergie moyenne du système.
- 3.1.2.F L'entropie.

### **3.1.3 Approche semi-classique : Approche de Langevin.**

3.1.3.A Energie.

3.1.3.B Fonction de partition.

3.1.3.C Moment magnétique.

3.1.3.D Susceptibilité magnétique.

## **3.2 GAZ PARFAITS :**

### **3.2.1 Fonction de partition :**

3.2.1.A Fonction de partition des particules discernables.

3.2.1.B Fonction de partition des particules indiscernables.

3.2.2 Energie moyenne.

3.2.3 Capacité calorifique.

3.2.4 Pression.

3.2.5 Entropie.

3.2.6 Potentiel chimique.

### **3.2.7 Fonction de distribution de Maxwell :**

3.2.7.A Fonction de distribution de Maxwell des vitesses.

3.2.7.B Fonction de distribution de Maxwell des impulsions.

## *Notions fondamentales de la physique statistique*

## **1.1 INTRODUCTION :**

La thermodynamique est basée sur des postulats, ce sont les principes de la thermodynamique. Également la physique statistique est aussi construite à partir des postulats, qui sont les hypothèses raisonnables choisies à priori. Le fondement sur ce choix permet de reproduire, et de comprendre, un grand nombre de propriétés des corps macroscopiques.

Comme la physique statistique tient compte des propriétés des constituants microscopiques, alors la thermodynamique ne s'occupe que des propriétés macroscopiques des corps, c'est une science plus complète que cette dernière.

## **1.2 NOTION DE MICRO-ETAT :**

Considérons en mécanique classique, un système constitué d'un nombre de particules ( $N$ ), elles se sont présentées par les  $S$  coordonnées généralisées que l'on note  $\{ q_i \}$  avec  $i \in [ 1, s ]$ , pour prédire complètement l'évolution ultérieure de ce système, il faut préciser ses impulsions généralisées  $\{ p_i \}$   $i \in [ 1, s ]$  des particules à chaque instant.

### **1.2.1 Définition de l'espace des phases :**

L'espace des phases d'un système est l'espace à  $2S$  dimensions, il est formé par les coordonnées généralisées  $\{ q_i \}$   $i \in [ 1, s ]$  et les impulsions généralisées  $\{ p_i \}$   $i \in [ 1, s ]$ , dans le quel on peut représenter ce système repéré par ses coordonnées et impulsions généralisées.

### **1.2.2 Définition des micro-états :**

En mécanique classique on appelle micro-états les états déterminés par les paramètres de toutes les coordonnées généralisées et de toutes les impulsions généralisées du système.

### 1.2.3 Représentation d'un micro-état :

D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est impossible de préciser à la fois la position et l'impulsion d'une particule. Donc on ne peut pas définir un micro-état comme un point dans l'espace des phases.

Un micro-état est représenté par un petit volume  $\delta\Gamma$  obtenu après avoir discrétisé l'espace des phases de telle sorte que:

$$\delta\Gamma = \prod^s \delta P_i \cdot \delta q_i = h^s, \text{ où } h \text{ est la constante de Planck.}$$

### 1.3 NOTION DE MACRO-ETAT :

Un macro-état est l'état macroscopique d'un système qui peut être défini en précisant un tout petit nombre de variables d'état macroscopique. Donc un macro-état est l'état macroscopique de tel système que ceux définis en thermodynamique classique.

### 1.4 L'ENSEMBLE STATISTIQUE :

L'ensemble statistique c'est un ensemble de systèmes identiques au système original, dont l'Hamiltonien possède la même fonction des coordonnées généralisées, des impulsions des coordonnées et du temps, mais a un état dynamique différent à l'instant ( $t$ ).

#### 1.4.1 La densité en phase :

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

Cette densité  $\rho$  est appelée densité de phase, qui est définie comme une grandeur scalaire positive en fonction de la phase et du temps  $\rho(\vec{R}, t) \geq 0$ , avec  $R_i \{q_i, p_i\}$  les coordonnées généralisées et ( $t$ ) le temps.

\* La densité en phase ( $\rho$ ) est normée :  $\int \rho(\vec{R}, t) d\Gamma = 1$

\* La densité en phase peut être aussi définie par la notion de répartition de probabilité dans l'espace des phases, caractérisée par une fonction  $F(\vec{R}, t)$  avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} dF(\vec{R}, t) = \rho(\vec{R}, t) d\Gamma \\ \text{et } \int dF(\vec{R}, t) = 1 \end{array} \right.$$

### 1.4.2 La moyenne d'une grandeur dynamique :

La moyenne d'une grandeur dynamique  $A(\vec{R})$  prise sur tout le système de l'ensemble est :  $\bar{A} = \int_{\Gamma} A(\vec{R}) \rho(\vec{R}, t) d\Gamma$ .

Cet ensemble statistique est l'outil fondamental de la physique statistique de GIBBS.

## 1.5 LES POSTULATS DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE :

### 1.5.1 Le postulat de l'équiprobabilité des micro-états :

C'est le premier postulat de la physique statistique. Avant d'énoncer ce postulat nous poserons cet *axiome* :

#### 1.5.1.A L'axiome de la loi de conservation de l'énergie :

Dans un système à l'équilibre thermodynamique, à l'échelle microscopique il n'y a pas de forces de types frottement, c'est pourquoi nous poserons comme axiome **la conservation de l'énergie du système**. Le premier principe de la thermodynamique est une forme particulière.

#### 1.5.1.B Énoncé du postulat de l'équiprobabilité des micro-états :

*Dans un système isolé (système conservatif) en équilibre, tous les micro-états accessibles à ce système en équilibre sont équiprobables.*

Si  $\Omega(E)$  est le nombre de micro-états accessible à un système isolé en équilibre, la probabilité pour qu'il soit dans un micro-état donné est égale à :  $\frac{1}{\Omega(E)}$

Si ce n'est pas le cas, le système est hors équilibre et il va évoluer de manière à satisfaire au postulat d'équiprobabilité. Si la seule information que nous ayons sur un système est son énergie  $E$ , avec éventuellement d'autres contraintes sur certains paramètres externes comme le volume ou le nombre de particules par exemple, il n'y a à priori aucune raison de favoriser un des micro-états plutôt qu'un autre. En ce sens, *ce premier postulat est l'hypothèse la plus raisonnable que l'on puisse formuler.*

### 1.5.2 Théorie ergodique :

La théorie ou l'hypothèse ergodique est le deuxième postulat de la physique statistique, il est basé certainement sur le premier postulat et d'autres hypothèses.

#### 1.5.2.1 Les hypothèses de la théorie ergodique :

##### 1.5.2.1.A Première hypothèse : (la conservation de l'énergie)

Un système isolé à l'équilibre thermodynamique n'est jamais immobile à l'échelle microscopique, c'est pourquoi il n'y a pas de forces de types frottement *d'où la loi de conservation de l'énergie (système conservatif).*

##### 1.5.2.1.B Deuxième hypothèse : (la moyenne temporelle)

Le principe de la physique statistique est qu'à un observable macroscopique  $A_{obs}$  doit être associé une moyenne de la quantité ( $A$ ) (définie à partir des quantités microscopiques) qui est une grandeur d'équilibre :  $A_{obs} = \bar{A}$

La barre signifie que l'on a fait une moyenne.

A un instant donné ( $t_0$ ), un système macroscopique isolé en équilibre se trouve dans un micro-état et un seul. Au court du temps, le système change de micro-état par suite des interactions résiduelles qui sont associées à une incertitude  $\delta E$  sur l'énergie. Si on regarde le système pendant un temps ( $\tau$ ) infini (ou très long), on doit trouver que le temps passé dans chacun des micro-états est le même pour tous. C'est le premier postulat énoncé plus haut.

Certainement, on pourrait penser que la moyenne microscopique d'équilibre à prendre en compte est *une moyenne temporelle* ( $\bar{A}$ ):

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} A(\Gamma) dt$$

Avec  $\Gamma$  le point de l'espace des phases  $(q_i, p_i)$  où se trouve un micro-état.

### 1.5.2.1.C Troisième hypothèse : (la moyenne d'ensembles)

Maintenant au lieu de considérer *un seul système*, et de suivre son évolution dans le temps, on peut considérer *un ensemble de systèmes* à un instant donné. Cet ensemble est construit de manière à ce que la probabilité d'obtenir l'un d'entre eux dans un micro-état particulier soit la même quel que soit le micro-état considéré.

*On appelle moyenne d'ensemble une moyenne hypothétique réalisée en préparant un grand nombre de système de même structure*, c'est la grandeur d'équilibre dans ce cas.

Si  $f(\Gamma)$  est la densité de probabilité d'existence d'un micro-état au point  $\Gamma$  de l'espace des phases, alors la moyenne d'ensemble d'une observable  $A$  est définie par:

$$\hat{A} = \int f(\Gamma) A(\Gamma) d\Gamma$$

### 1.5.2.2 Hypothèse ergodique :

*L'hypothèse ergodique introduite par Gibbs est que les moyennes d'ensembles sont équivalentes aux moyennes temporelles: si on laisse suffisamment le temps au système.  $\hat{A} = \bar{A}$*

## 1.6 ENSEMBLES REPRESENTATIFS :

Avant de calculer des propriétés d'un système en physique statistique, nous devons utiliser toute la connaissance que nous avons sur le système étudié, puis trouver un ensemble qui nous permet de faire des prédictions statistiques au sujet des quantités que nous ne pouvons pas prédire avec précision.

Nous identifions le contraste entre deux situations physiques différentes et les ensembles correspondants, l'ensemble micro-canonique et l'ensemble canonique.

### 1.6.1 L'ensemble micro-canonique :

Dans l'ensemble micro-canonique, nous considérons un seul système isolé du monde extérieur et nous supposons son énergie totale connue à une précision donnée. D'autres quantités mécaniques sont aussi spécifiées tel le volume et le nombre de particules.

C'est-à-dire que l'ensemble micro-canonique est un système (un ensemble statistique) isolé d'énergie totale  $E_r$  fixé à  $\delta E$  près, et qui n'échangeant pas de la matière (de particules) avec le milieu extérieur.

Alors cet ensemble représente les états d'équilibre d'un tel système (isolé) d'énergie totale  $E_r$  fixé à  $\delta E$  près, à donc une densité en phase ( $\rho$ ) entre les états d'énergie  $E$  et  $E + \delta E$  ( $E < E_r < E + \delta E$ ).

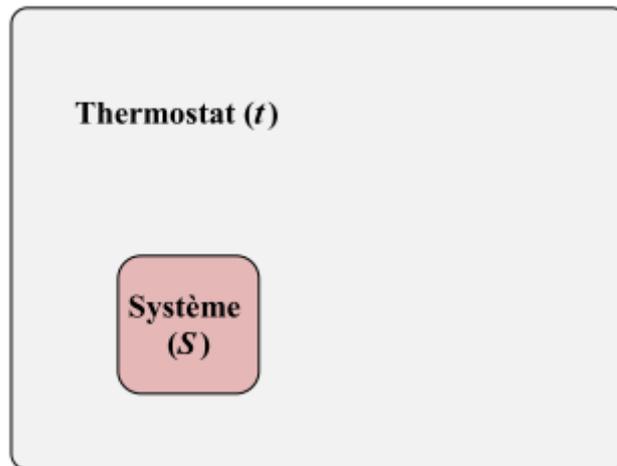
Ainsi, la probabilité ( $P$ ) que le système soit dans un état microscopique donné ( $r$ ) d'énergie  $E_r$  et de volume  $V$  est donnée par :

$$P(E, V) \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E_r, V)} & ; E < E_r < E + \delta E \\ 0 & ; \text{autrement} \end{cases}$$

$\Omega(E_r, V)$  est le nombre total d'états microscopiques accessibles dans l'intervalle d'énergie ( $E < E_r < E + \delta E$ ).

### 1.6.2 L'ensemble canonique :

Dans l'ensemble canonique, nous considérons un système fermé qui peut échanger de l'énergie mais pas de la matière avec le milieu extérieur. Pour cela, nous allons considérer un système ( $S$ ) en équilibre thermique avec un réservoir qui se comporte comme un thermostat ( $t$ ) pour le système ( $S$ ) (Figure 1.1). La température  $T$  du thermostat est constante malgré l'éventuel d'échange de température avec le système.



**Figure 1.1** : Système ( $S$ ) en contact avec un réservoir « thermostat ( $t$ ) ».

*Alors l'ensemble canonique permet d'étudier les systèmes fermés qui échangent que de l'énergie avec un thermostat à cause du contact thermique (l'évolution de l'énergie ou la pression au court du temps), mais pas de la matière (nombre de particules constant) et le volume constant.*

Comme l'ensemble ( $S + t$ ) est isolé et en équilibre statistique, on peut le décrire par l'ensemble micro-canonique. Soit  $E_0$  son énergie totale (définie à  $\delta E$  près, cette quantité est négligée car elle n'influe pas sur les résultats relatifs au système macroscopique).

Lorsque l'énergie d'un micro-état particulier  $r \{j\}$  du système ( $S$ ) égale à  $E_r$ , et du thermostat ( $t$ ) égale à  $E_t$ , dans la limite thermodynamique, l'énergie totale l'ensemble micro-canonique égale à la somme de l'énergie du système ( $S$ ) et de l'énergie du thermostat ( $t$ ): ( $E_0 = E_r + E_t$ ).

## *Propriétés thermodynamiques dans l'ensemble canonique*

## 2.1 Distribution canonique : Probabilité d'un état

La probabilité d'obtenir le système ( $S$ ) dans l'état ( $r$ ) d'énergie  $E_r$ , qui est en contact avec le thermostat ( $t$ ) d'énergie  $E_t$ , étant donné que l'énergie globale des deux systèmes égale à  $E_0 = E_r + E_t$  vaut :

$$P_r(E_r) = \frac{\Omega_s(E_r) \Omega_t(E_0 - E_r)}{\Omega_{tot}} \quad (2.1)$$

Avec  $\Omega_s(E_r)$  : le nombre d'états microscopiques accessibles correspondant à l'état macroscopique où le système ( $S$ ) a une énergie  $E_r$ .

$\Omega_s(E_0 - E_r)$  : le nombre d'états microscopiques correspondant à l'état macroscopique où le thermostat ( $t$ ) a une énergie  $E_t = E_0 - E_r$ .

$\Omega_{tot}$  : est une constante égale au nombre total de microétats accessibles du système total ( $S + t$ ) correspondant à un état macroscopique donné.

La probabilité  $P_r$  est déduite pour le cas où  $\Omega_s(E_r) = 1$  (*C'est la distribution canonique*), alors la relation (2.1) devient :

$$P_r(E_r) = \frac{\Omega_t(E_0 - E_r)}{\Omega_{tot}} \quad (2.2)$$

$$\text{Mais } \Omega_{tot} = \sum_r \Omega_t(E_0 - E_r) \quad (2.3)$$

Donc :

$$P_r(E_r) = \frac{\Omega_t(E_0 - E_r)}{\sum_r \Omega_t(E_0 - E_r)} \quad (2.4)$$

La distribution de probabilité doit être normalisée :

$$\sum_r P_r(E_r) = 1 \quad (2.5)$$

Comme le thermostat ( $t$ ) à un nombre de degré de liberté beaucoup plus grand que le système ( $S$ ) on a : ( $E_r \ll E_t$ ) et ( $E_r \ll E_0$ ).

Ceci va nous permettre de développer  $\ln \Omega_t(E_0 - E_r)$  au voisinage de  $E_0$ , en se limitant au premier ordre, on obtient:

$$\ln(\Omega_t(E_0 - E_r)) = \ln(\Omega_t(E_0)) - \left( \frac{\partial \ln \Omega_t}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_r + \dots \quad (2.6)$$

**Remarque :**

D'après la formule de Boltzmann de l'entropie ( $S$ ) (GIBBS l'appelait la relation fondamentale) :

$$S = K_B \ln \Omega_t \quad (2.7)$$

Par l'utilisation de la relation thermodynamique de la dérivée partielle de l'entropie ( $S$ ) par rapport à l'énergie ( $E$ ) est:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} \quad (2.8)$$

et d'après la relation (2.7) de l'entropie ( $S$ ), l'expression (2.8) devient :

$$\left(\frac{\partial K_B \ln \Omega_t}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

On obtient le résultat suivant :

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_t}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{K_B T} = \beta \quad (2.9)$$

Introduisant la relation (2.9) dans (2.6), on a donc:

$$\ln(\Omega_t(E_0 - E_r)) = \ln(\Omega_t(E_0)) - \beta E_r$$

Soit:

$$\Omega_t(E_0 - E_r) = \Omega_t(E_0) e^{-\beta E_r} \quad (2.10)$$

Remplaçant la relation (2.10) dans (2.4), on obtient:

$$P_r(E_r) = \frac{\Omega_t(E_0) e^{-\beta E_r}}{\sum_r \Omega_t(E_0) e^{-\beta E_r}} \quad (2.11)$$

Mais  $\Omega_t(E_0) = \text{constante} = c$ , alors l'expression (2.11) peut être écrite sous la forme :

$$P_r(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad (2.12)$$

*Cette expression représente la Distribution Canonique*

## 2.2 Fonction de partition :

En physique statistique on appelle la quantité  $\sum_r e^{-\beta E_r}$  au dénominateur dans l'expression de  $P_r$ , la fonction de partition du système ( $Z$ ), elle est donnée par :

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (2.13)$$

## 2.3 Energie interne :

Nous travaillons ici à volume  $V$  et nombre  $N$  de particules constants ( $V$  et  $N$  constants), l'énergie interne est la valeur moyenne de l'énergie sur l'ensemble canonique, avec la probabilité  $P_r$  d'obtenir l'énergie  $E_r$ , alors l'expression de l'énergie moyenne est donnée par:

$$\bar{E} = \langle E \rangle = \sum_r E_r P_r(E_r) = \sum_r E_r \left( \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \right) = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (2.14)$$

On a:

$$-\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = -\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (2.15)$$

De (2.14) et (2.15) on obtient :

$$\langle E \rangle = -\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad (2.16)$$

Et comme  $\beta = \frac{1}{K_B T} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} = -K_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$ , la relation (2.16) devient :

$$\langle E \rangle = K_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.17)$$

## 2.4 La pression :

Nous travaillons maintenant à  $T$  et  $N$  constants et supposons que le volume du système change de manière quasi-statique de  $V$  à la valeur  $V+dV$ , cette situation entraîne une modification des niveaux d'énergie  $E_r$ , la pression est donnée par :

$$P = - \left( \frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{\beta, N} \quad (2.18)$$

La pression mesurée est la valeur moyenne de toutes les valeurs des pressions  $P_r$  prise sur l'ensemble canonique, on écrit alors :

$$\bar{P} = \langle P \rangle = \sum_r P_r(E_r) P \quad (2.19)$$

Et comme  $P_r(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$  et  $P = - \left( \frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{\beta, N}$ , la relation (2.19) devient :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{Z} \sum_r \left( - \frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{\beta, N} e^{-\beta E_r} \quad (2.20)$$

On remarque que:

$$\left( \frac{\partial e^{-\beta E_r}}{\partial V} \right)_{\beta, N} = -\beta \left( \frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{\beta, N} e^{-\beta E_r}$$

La relation (2.20) devient :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\beta Z} \sum_r \left( \frac{\partial e^{-\beta E_r}}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \frac{1}{\beta Z} \left( \frac{\partial (\sum_r e^{-\beta E_r})}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \frac{1}{\beta Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{\beta, N}$$

Soit :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\beta Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = K_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (2.21)$$

## 2.5 Capacité calorifique :

La capacité calorifique à volume et nombres de particule constants (V et N constants) égale à:

$$C_v = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.22)$$

Introduisons l'expression (2.16) de l'énergie moyenne dans (2.22):

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left( - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad (2.23)$$

Et comme  $\frac{\partial}{\partial T} = - \frac{1}{K_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta}$ , alors (2.23) devient :

$$C_v = - \frac{1}{K_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{1}{K_B T^2} \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V}$$

Finalement on a :

$$C_v = K_B \beta^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \quad (2.24)$$

### Remarque :

On peut calculer  $C_v$  à partir de l'écart type  $\Delta E$  associé à la grandeur  $E$ . La variation  $(\Delta E)^2$  est définie par :  $(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

On a :

$$\left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{N,V}^2 + \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V}$$

$$\left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} - \left( \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right)_{N,V}^2 \quad (2.25)$$

Le premier terme de (2.25):

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left( \sum_r e^{-\beta E_r} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( - \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \right) = \sum_r E_r^2 \left( \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \right) \quad (2.26)$$

Comme  $P_r(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$ , la relation (2.26) devient :

$$\left( \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = \sum_r E_r^2 P_r(E_r) = \langle E^2 \rangle \quad (2.27)$$

Et comme  $\langle E \rangle = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V}$  le deuxième terme de (2.25) est :

$$- \left( \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \right)_{N,V}^2 = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V}^2 = - \langle E \rangle^2 \quad (2.28)$$

Introduisons les deux termes « relations (2.27) et (2.28) » dans l'expression (2.25), on obtient:

$$\left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = (\Delta E)^2 \quad (2.29)$$

Mais  $C_v = K_B \beta^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V}$ , alors on trouve l'expression de  $C_v$  en fonction de l'écart quadratique moyen de l'énergie  $(\Delta E)^2$ .

$$C_v = K_B \beta^2 (\Delta E)^2 \quad (2.30)$$

## 2.6 L'entropie :

Supposons que le nombre de particules est constant. Dans ce cas la fonction de partition  $Z$  dépend de deux variables  $T$  (ou  $\beta$ ) et  $V$  :

$$Z = Z(\beta, V) = Z(T, V) \quad (2.31)$$

On a :

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV \quad (2.32)$$

Soit :

$$d \ln Z = - \langle E \rangle d\beta + \beta \langle P \rangle dV \quad (2.33)$$

Or :

$$d(\langle E \rangle \beta) = \langle E \rangle d\beta + \beta d\langle E \rangle \quad (2.34)$$

L'addition de (2.33) et (2.34) donne:

$$d(\ln Z + \langle E \rangle \beta) = \beta(d\langle E \rangle + \langle P \rangle dV) \quad (2.35)$$

Or :

$$d\langle E \rangle = TdS - \langle P \rangle dV \quad (2.36)$$

D'où :

$$d(\ln Z + \langle E \rangle \beta) = \beta T dS = \frac{dS}{K_B} \quad (2.37)$$

Après intégration, on obtient :

$$S = K_B(\ln Z + \beta \langle E \rangle) \quad (2.38)$$

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

### 2.7 L'énergie libre :

On peut écrire la relation (2.38) sous la forme :

$$\langle E \rangle - TS = -K_B T \ln Z \quad (2.39)$$

Le premier terme de (2.39) représente l'énergie libre  $F$ , donc (2.39) devient :

$$F = -K_B T \ln Z \quad (2.40)$$

On peut déduire :

$$Z = e^{-\frac{F}{K_B T}} \quad (2.41)$$

C'est l'expression liant l'énergie libre et la fonction de partition. Cette relation entre  $F$  et  $Z$  est particulièrement simple, parce que en thermodynamique on sait que quand les variables indépendantes choisies sont  $T$ ,  $V$ , et  $N$ , l'énergie libre est la fonction d'état la plus appropriée pour traiter les problèmes. Dans notre cas de l'ensemble canonique, où nous avons les mêmes variables indépendantes, c'est la fonction de partition qui joue ce rôle.

### 2.8 Potentiel chimique :

Nous avons supposé dans la détermination de l'entropie et l'énergie libre que le nombre de particules  $N$  du système était constant. Supposons ici que  $N$  varie. Alors la différentielle de (2.40) donne :

$$-d(K_B T \ln Z) = -K_B \left( \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z \right)_{V,N} dT - K_B T \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)_{T,N} dV - K_B T \left( \frac{\partial}{\partial N} \ln Z \right)_{T,V} dN \quad (2.42)$$

Or nous savons que :

$$dF = -d(K_B T \ln Z) = -S dT - P dV + u dN \quad (2.43)$$

En identifiant (3.42) et (2.43), on retrouve :

$$S = K_B \left( \frac{\partial T \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = K_B \ln Z + K_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = K_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) \quad (2.44)$$

$$P = K_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2.45)$$

Finalement nous obtenons le potentiel chimique :

$$u = -K_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{\beta,V} \quad (2.46)$$

## *Applications des ensembles statistiques*

### 3.1 SYSTEME DE SPINS PARAMAGNETIQUE :

Le paramagnétisme se produit quand le moment magnétique des molécules ou des atomes (compte tenu de toutes les orbitales électroniques) dans un matériau n'est pas nul.

#### 3.1.1 Approche quantique : cas de particules de spin 1/2

On considère un solide paramagnétique de volume  $V$ , constitué d'une assemblée de  $N$  spins 1/2 fixés sur un réseau et qui peuvent s'orienter librement et sans interactions, et ayant chacune un moment magnétique  $\vec{u}$ .

Soit  $u_i$  la projection du moment magnétique du spin  $i$  selon l'axe des  $z$ , avec  $u_i$  ne peut prendre que deux valeurs :

$$u_i = \pm u \quad (3.1)$$

$u$  : est le magnéton de Bohr.

Les deux états du moment magnétique sont souvent notés  $|+\rangle$  (up) et  $|-\rangle$  (down).

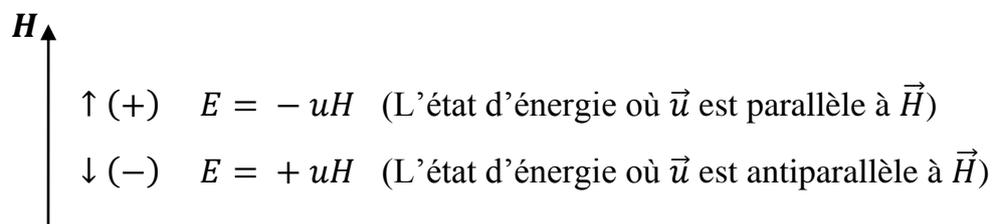
Si le système est plongé dans un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$  aligné selon l'axe des  $z$ , alors l'énergie d'un moment magnétique  $i$  est :

$$E_i = -u_i H \quad (3.2)$$

Ou encore :

$$E_i = -uH \quad (3.3)$$

$$E_i = +uH \quad (3.4)$$



**Figure 3.1 :** Etats d'énergie possible d'une particule de spin 1/2 placée dans un champ magnétique uniforme  $\vec{H}$

### 3.1.1.A L'aimantation magnétique moyenne :

Dans le cas d'un ensemble canonique, la probabilité qu'une particule ait un spin parallèle à  $\vec{H}$  est donné par :

$$P_+ = \frac{e^{+\beta uH}}{e^{+\beta uH} + e^{-\beta uH}} \quad (3.5)$$

De même la probabilité qu'une particule ait un spin antiparallèle à  $\vec{H}$  est :

$$P_- = \frac{e^{-\beta uH}}{e^{+\beta uH} + e^{-\beta uH}} \quad (3.6)$$

Avec  $Z = e^{+\beta uH} + e^{-\beta uH}$  fonction de partition.

Alors les fluctuations du moment magnétique par unité de spin (moment magnétique moyen par particule) s'en déduit simplement :

$$\langle u \rangle = uP_+ - uP_- = u \frac{e^{+\beta uH}}{Z} - u \frac{e^{-\beta uH}}{Z} = u \left( \frac{e^{+\beta uH} - e^{-\beta uH}}{e^{+\beta uH} + e^{-\beta uH}} \right) \quad (3.7)$$

Mais

$$\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta H} \right)_{N,V} = u \left( \frac{e^{+\beta uH} - e^{-\beta uH}}{e^{+\beta uH} + e^{-\beta uH}} \right) \quad (3.8)$$

En fin de la relation (3.8) on obtient :

$$\langle u \rangle = u \operatorname{th} \left( \frac{u H}{K_B T} \right) \quad (3.9)$$

$$\langle u \rangle = \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta H} \right)_{N,V} \quad (3.10)$$

De ses dernières relations, on déduit l'aimantation moyenne ( $\mathcal{M}$ ) de l'ensemble des  $N$  particules, qui s'écrit :

$$\langle \mathcal{M} \rangle = Nu \operatorname{th} \left( \frac{u H}{K_B T} \right) = Nu \operatorname{th}(u\beta H) \quad (3.11)$$

$$\langle \mathcal{M} \rangle = N \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta H} \right)_{N,V} \quad (3.12)$$

L'aimantation moyenne par unité de volume ( $M$ ) représente le moment dipolaire moyen par unité de volume pour un système à trois dimensions.

$$M = \frac{N}{V} u \operatorname{th} \left( \frac{u H}{K_B T} \right) \quad (3.13)$$

$$M = \frac{N}{V} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta H} \right)_{N,V} \quad (3.14)$$

### 3.1.1.B L'énergie moyenne :

A partir des relations (3.11) et (3.12), on trouve l'énergie moyenne du système donnée par :

$$\langle E \rangle = - \langle \mathcal{M} \rangle H = - N u H \operatorname{th} \left( \frac{u H}{K_B T} \right) \quad (3.15)$$

$$\langle E \rangle = - N H \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta H} \right)_{N,V} \quad (3.16)$$

### 3.1.1.C La susceptibilité magnétique :

Dans la limite des faibles champs magnétiques ou des hautes températures nous pouvons faire l'approximation :  $\operatorname{th} \left( \frac{u H}{K_B T} \right) = \operatorname{th}(u \beta H) \approx u \beta H$  (3.17)

La relation (3.11) de  $\langle \mathcal{M} \rangle$  devient :

$$\langle \mathcal{M} \rangle = N \frac{u^2 H}{K_B T} = N u^2 \beta H \quad (3.18)$$

Cette expression montre que  $\langle \mathcal{M} \rangle$  varie comme l'inverse de  $T$  : *c'est la loi de Curie.*

En fin par l'utilisation de la relation (3.18) on obtient la loi de Curie pour la susceptibilité dans la limite des faibles champs magnétiques :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \langle \mathcal{M} \rangle}{\partial H} \right)_T = N u^2 \beta = \frac{N u^2}{K_B T} = \frac{\langle \mathcal{M} \rangle}{H} \quad (3.19)$$

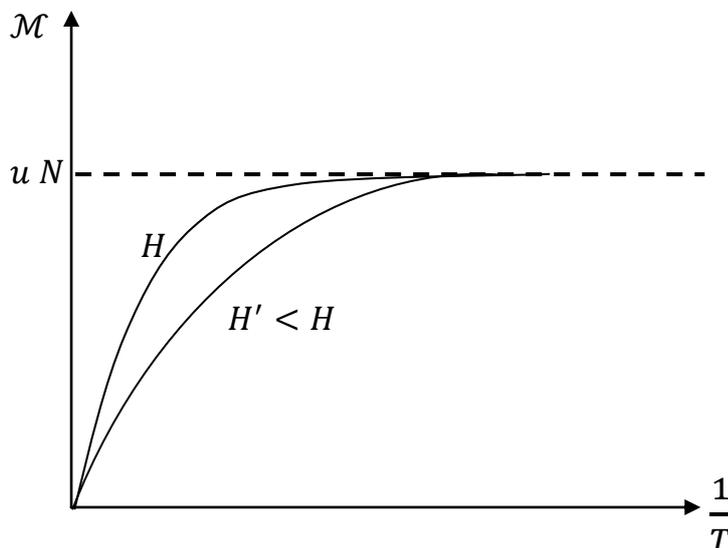
Dans la limite des forts champs magnétiques (énergie thermique faible comparée à l'énergie magnétique),  $u H \gg K_B T$ , d'où :

$$\text{th}\left(\frac{u H}{K_B T}\right) \rightarrow 1 \text{ et } \mathcal{M} \rightarrow N u \quad (3.20)$$

Il y'a saturation de la magnétisation du système, cela indique que tous les spins sont orientés dans le même sens.

Si la température est plus élevée par rapport au champ magnétique l'orientation des spins sera détruite (*c'est la loi de Curie*).

Mais dans ce cas pour des températures assez faibles ou des champs assez forts, l'orientation des spins ne sera pas détruite et on obtient la saturation (Figure 3.2).



**Figure 3.2 :** Variation de l'aimantation totale d'un ensemble de  $N$  particules de spin  $1/2$  en fonction de l'inverse de la température pour deux valeurs du champ magnétique  $\vec{H}$

### 3.1.1.D Relation entre la susceptibilité et l'écart quadratique moyen (par unité de spin) :

Nous avons trouvé que le moment magnétique par unité de spin du système est :

$$\langle u \rangle = u \text{th}(u\beta H)$$

On déduit que :

$$\langle u \rangle^2 = (u)^2 (\text{th}(u\beta H))^2 = u^2 \text{th}(u\beta H)^2 \quad (3.21)$$

$$\langle u^2 \rangle = u^2 P_+ + u^2 P_- = u^2 \frac{e^{+\beta uH}}{Z} + u^2 \frac{e^{-\beta uH}}{Z} = u^2 \quad (3.22)$$

L'écart type  $\Delta u$  est :

$$(\Delta u)^2 = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 = u^2(1 - \text{th}(u\beta H)^2) \quad (3.23)$$

Dans la limite des faibles champs magnétiques (3.23) devient:

$$\text{th}(u\beta H) \approx u\beta H$$

$$(\Delta u)^2 = u^2(1 - (u\beta H)^2) \approx u^2 \quad (3.24)$$

Et d'après les relations (3.19) et (3.24) la susceptibilité est donnée en fonction de l'écart quadratique moyen du moment magnétique par unité de spin par :

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \langle \mathcal{M} \rangle}{\partial H} \right)_T = Nu^2 \beta = N \beta (\Delta u)^2$$

Soit :

$$\chi = N \beta (\Delta u)^2 \quad (3.25)$$

### 3.1.2 Approche quantique : cas d'un ensemble d'atomes

Dans le cas où les particules du système sont des atomes de moment cinétique total  $\vec{J}$ , le moment magnétique correspondant  $\vec{u}$  est :

$$\vec{u} = -g u_B \vec{J} \quad (3.26)$$

Où  $u_B$  st le magnéton de Bohr :

$$u_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$$

Et  $g$  le facteur le Landé de l'ordre de l'unité.

$\vec{J}$  ne peut prendre que des valeurs entières ou demi-entières, sa projection  $J_z$  sur l'axe  $\vec{oZ}$  peut avoir  $(2J + 1)$  valeurs comprises entre  $(-J)$  et  $(+J)$ .

### 3.1.2.A Fonction de partition :

Soit  $m$  une des valeurs  $(2J + 1)$  possibles pour  $J_z$ , donc l'énergie correspondante s'écrit :

$$E_m = mgu_B H \quad (3.27)$$

La fonction de partition par atome s'écrit :

$$z = \sum_{m=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{mgu_B H}{K_B T}\right) \quad (3.28)$$

Pour  $J = \frac{1}{2}$  avec  $m = \pm \frac{1}{2}$ , on trouve le cas traité dans la partie (3.1.1).

Pour  $J$  quelconque, on voit que la fonction de partition  $z$  est une progression géométrique contenant  $(2J + 1)$  termes, elle est de forme d'une suite géométrique, donc :

$$r = \exp\left(-\frac{gu_B H}{K_B T}\right) \quad (3.29)$$

Et son premier terme est :

$$a = \exp\left(\frac{gu_B H}{K_B T} J\right) \quad (3.30)$$

Alors  $z$  s'écrit :

$$z = a \frac{1 - r^{2J+1}}{1 - r} \quad (3.31)$$

Soit :

$$z = e^{\left(\frac{gu_B H}{K_B T}\right)J} \frac{1 - e^{\left(-\frac{gu_B H}{K_B T}\right)(2J+1)}}{1 - e^{\left(-\frac{gu_B H}{K_B T}\right)}} = \frac{e^{\left(\frac{gu_B H}{K_B T}\right)\left(J+\frac{1}{2}\right)} \left(1 - e^{\left(-\frac{gu_B H}{K_B T}\right)(2J+1)}\right)}{e^{\left(\frac{gu_B H}{K_B T}\right)\left(\frac{1}{2}\right)} \left(1 - e^{\left(-\frac{gu_B H}{K_B T}\right)}\right)} \quad (3.32)$$

Et après arrangement des exponentielles, on peut écrire  $z$  :

$$z = \frac{\text{sh} \left[ \frac{gu_B H}{2K_B T} (2J + 1) \right]}{\text{sh} \left[ \frac{gu_B H}{2K_B T} \right]} \quad (3.33)$$

### 3.1.2.B Moment magnétique moyen :

La probabilité qu'un atome se trouve dans un état d'énergie  $E_m$  s'écrit :

$$P_m = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{mgu_B H}{K_B T}\right) \quad (3.34)$$

Le moment magnétique moyen par atome est donné par :

$$\bar{u} = \sum_{m=-J}^{m=+J} u_m P_m \quad (3.35)$$

$$\text{Avec } u_m = -mgu_B \quad (3.36)$$

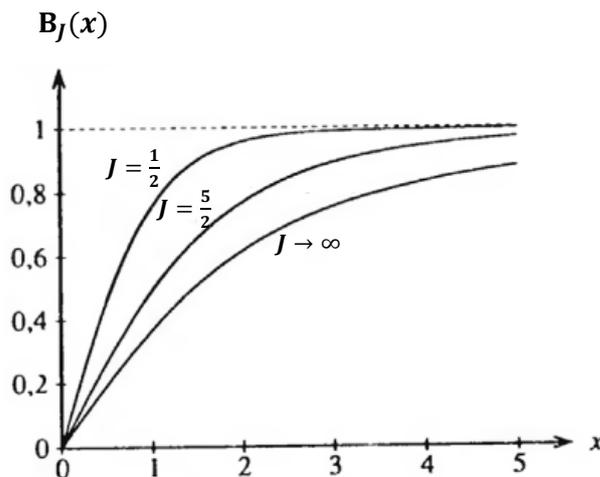
Soit :

$$\bar{u} = \frac{1}{z} \sum_{m=-J}^{m=+J} u_m e^{\frac{u_m H}{K_B T}} = K_B T \frac{\partial \ln z}{\partial H} \quad (3.37)$$

On trouve ainsi :

$$\bar{u} = gu_B J \left\{ \frac{(2J+1)}{2J} \coth \left[ (2J+1) \frac{gu_B H}{2K_B T} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[ \frac{gu_B H}{2K_B T} \right] \right\} \quad (3.38)$$

La fonction entre parenthèses est appelée fonction de Brillouin (**Figure 3.3**).



**Figure 3.3** : Fonction de Brillouin par  $B_J(x) = \frac{(2J+1)}{2J} \coth \left[ \frac{2J+1}{2J} x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[ \frac{x}{2J} \right]$ , d'après l'expression (3.38), avec  $x = \frac{gu_B H}{K_B T}$ .

**Remarque :**

Pour  $J = \frac{1}{2}$ , et de la relation (3.37) on obtient :

$$\bar{u} = \frac{1}{Z} \left( \frac{1}{2} g u_B e^{+\frac{g u_B H}{2 K_B T}} - \frac{1}{2} g u_B e^{-\frac{g u_B H}{2 K_B T}} \right) = \frac{g u_B}{2} \frac{\left( e^{+\frac{g u_B H}{2 K_B T}} - e^{-\frac{g u_B H}{2 K_B T}} \right)}{\left( e^{+\frac{g u_B H}{2 K_B T}} + e^{-\frac{g u_B H}{2 K_B T}} \right)}$$

Soit :

$$\bar{u} = \frac{g u_B}{2} \operatorname{th} \left( \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right) \quad (3.39)$$

Dans le cas des forts champs magnétiques  $u_B H \gg K_B T$ , on trouve le phénomène de saturation trouvé pour le cas de (3.1.1).

$$\text{Et } \bar{u} \rightarrow g u_B J \quad (3.40)$$

Pour le cas des faibles champs magnétiques  $u_B H \ll K_B T$ , la relation (3.38) est développée sous la forme (en tenant compte que  $x \ll 1$ ) :

$$\operatorname{coth}(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$$

Et on obtient :

$$\bar{u} = J(J + 1) \frac{(g u_B)^2 H}{3 K_B T} \quad (3.41)$$

C'est la loi de Curie pour les faibles champs magnétiques ou l'aimantation d'un matériau paramagnétique varie comme l'inverse de la température.

### 3.1.2.C L'aimantation magnétique moyenne :

L'aimantation magnétique moyenne du système de l'ensemble de  $N$  atomes est définie par :  $\mathcal{M} = N \bar{u}$

$$\mathcal{M} = N g u_B J \left\{ \frac{(2J + 1)}{2J} \operatorname{coth} \left[ (2J + 1) \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right] - \frac{1}{2J} \operatorname{coth} \left[ \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right] \right\} \quad (3.42)$$

Pour les faibles champs magnétiques, et d'après la relation (3.41) on obtient l'expression de l'aimantation :

$$\mathcal{M} = N J(J + 1) \frac{(g u_B)^2 H}{3 K_B T} \quad (3.43)$$

### 3.1.2.D La susceptibilité magnétique :

On définit la susceptibilité magnétique  $\chi$  d'un système d'aimantation magnétique  $\mathcal{M}$  et de volume (V) par :

$$\chi H = \frac{\mathcal{M}}{V} = \frac{N \bar{u}}{V}$$

$$\chi = \frac{N g u_B J}{V H} \left\{ \frac{(2J + 1)}{2J} \coth \left[ (2J + 1) \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left[ \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right] \right\} \quad (3.44)$$

Dans le cas des faibles champs magnétiques et d'après la relation (3.43) on obtient :

$$\chi = \frac{N}{V} J(J + 1) \frac{(g u_B)^2}{3 K_B T} \quad (3.45)$$

C'est la loi de Curie pour la susceptibilité dans le cas des faibles champs magnétiques.

### 3.1.2.E L'énergie moyenne du système:

On peut aussi déterminer l'énergie moyenne du système à partir de l'aimantation magnétique ( $\mathcal{M}$ ) par :

$$\bar{E} = - \mathcal{M} H = N \bar{u} H \quad (3.46)$$

Pour  $J = \frac{1}{2}$  par exemple, et d'après la relation (3.39) l'énergie  $\bar{E}$  devient :

$$\bar{E} = - \frac{N g u_B H}{2} \text{th} \left( \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right) \quad (3.47)$$

### 3.1.2.F L'entropie :

L'entropie du système est déterminée à partir de :

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + K_B \ln Z \quad (3.48)$$

Pour  $J = \frac{1}{2}$ , et par l'utilisation des relations (3.28) de  $z$  et (3.47) de  $\bar{E}$  on obtient :

$$S = -\frac{N g u_B H}{2T} \operatorname{th} \left( \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right) + K_B \ln \left( e^{+\frac{g u_B H}{2 K_B T}} + e^{-\frac{g u_B H}{2 K_B T}} \right)^N \quad (3.49)$$

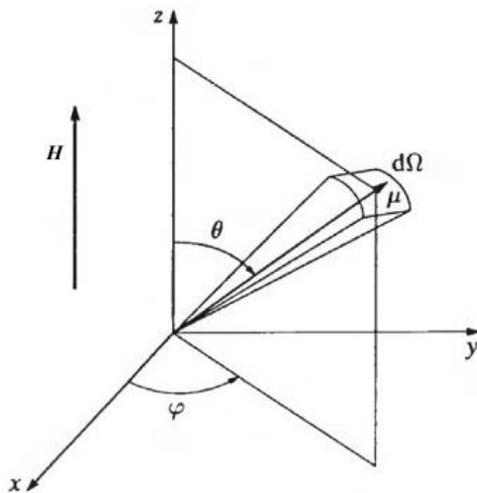
$$S = -\frac{N g u_B H}{2T} \operatorname{th} \left( \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right) + N K_B \ln \left( 2 \operatorname{ch} \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right) \quad (3.50)$$

Soit :

$$S = N K_B \left[ \ln \left( 2 \operatorname{ch} \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right) - \frac{g u_B H}{2 K_B T} \operatorname{th} \left( \frac{g u_B H}{2 K_B T} \right) \right] \quad (3.51)$$

### 3.1.3 Approche semi-classique : Approche de Langevin.

Dans le cadre de l'approche semi-classique du paramagnétisme, supposant que les moments magnétiques  $\vec{\mu}$  associés aux particules du système ont le même module, mais leurs orientations est quelconque par rapport au champ magnétique  $\vec{H}$  appliqué (Figure 3.3).



**Figure 3.3 :** Exemple d'orientation du moment magnétique  $\vec{\mu}$  d'une particule dans le cadre de l'approche semi-classique.

**3.1.3.A Energie :**

On peut déterminer l'énergie d'une particule dont son moment magnétique  $\vec{u}$  fait un angle  $\theta$  avec le champ magnétique  $\vec{H}$  par :

$$E = -\vec{u} \cdot \vec{H} = -u H \cos\theta \quad (3.52)$$

**3.1.3.B Fonction de partition :**

La probabilité  $\mathcal{P}(\theta)d\Omega$  pour que le moment magnétique  $\vec{u}$  pointe dans l'intérieur de l'angle solide élément  $d\Omega$  est donnée par :

$$\mathcal{P}(\theta)d\Omega = \frac{1}{z} e^{\frac{uH \cos\theta}{K_B T}} d\Omega \quad (3.53)$$

Où  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ , et  $z$  la fonction de partition pour une particule donnée par :

$$z = \int e^{\frac{uH \cos\theta}{K_B T}} d\Omega = \int e^{\frac{uH \cos\theta}{K_B T}} \sin\theta d\theta d\varphi$$

Ou encore :

$$z = 2\pi \int_0^\pi e^{\frac{uH \cos\theta}{K_B T}} \sin\theta d\theta \quad (3.54)$$

Soit :

$$z = 4\pi \frac{K_B T}{u H} \operatorname{sh} \frac{u H}{K_B T} \quad (3.55)$$

**3.1.3.C Moment magnétique :**

La seule composante non nulle de  $\vec{u}$  selon l'orientation du moment magnétique est donnée par :

$$\bar{u}_z = \iint u \cos\theta \mathcal{P}(\theta) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (3.56)$$

Soit :

$$\bar{u}_z = \frac{u^2 H}{2K_B T} \frac{1}{\operatorname{sh} \frac{u H}{K_B T}} \int_0^\pi e^{\frac{uH \cos\theta}{K_B T}} \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (3.57)$$

D'où :

$$\bar{u}_z = u \left[ \coth \frac{u H}{K_B T} - \frac{K_B T}{u H} \right] \quad (3.58)$$

### 3.1.3.D Susceptibilité magnétique :

L'approche semi-classique pour le paramagnétisme est proposée par Langevin dès 1905. Elle donne un résultat proche de la solution quantique, et aussi donne des résultats semblables dans les cas limites.

On obtient le même effet de saturation pour les champs magnétiques faibles.

Alors que pour les champs magnétiques forts (faibles températures), on trouve la loi de Curie :

Pour champs magnétiques forts on a ( $u_B H \ll K_B T$ ), on peut utiliser le développement :  $\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$  (en tenant compte que  $x \ll 1$ ) :

$$\bar{u}_z = u \left[ \coth \frac{u H}{K_B T} - \frac{K_B T}{u H} \right] \approx u \left[ \left( \frac{K_B T}{u H} + \frac{u H}{3 K_B T} \right) - \frac{K_B T}{u H} \right] \quad (3.58)$$

$$\bar{u}_z \approx \frac{1}{3} \frac{u^2 H}{K_B T} \quad (3.59)$$

La susceptibilité magnétique s'écrit donc par :

$$\chi \approx \frac{N}{V} \frac{u^2}{3 K_B T} \quad (3.60)$$

On remarque que cette expression est proche de la relation (3.45).

### 3.2 GAZ PARFAITS :

#### 3.2.1 Fonction de partition :

Considérons une enceinte de volume  $V$  qui contient  $N$  molécules de gaz de masse  $m$ . Dans l'espace des vecteurs d'onde un état occupe un volume égal  $\frac{8\pi^3}{V}$ , et inversement dans l'espace des vecteurs  $k$  le nombre d'états par unité de volume est  $\frac{V}{8\pi^3}$ , alors la densité d'état s'écrit :

$$\rho(E)dE = \rho(\vec{k})\overrightarrow{d^3k} = \frac{V}{8\pi^3} \overrightarrow{d^3k} = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk \quad (3.61)$$

L'énergie cinétique d'une molécule est liée au vecteur d'onde par la relation :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.62)$$

Alors la fonction de partition correspondante à cette énergie pour une molécule est donc :

$$z = \int_{E_0=0}^{\infty} \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) dE \quad (3.63)$$

C'est la fonction de partition dans la limite classique (passage au continu), où le facteur de dégénérescence dans la fonction de partition est remplacé par  $\rho(E)dE$ . Où  $\rho(E)$  est la densité d'état du système et  $E_0$  est l'énergie seuil correspondant à l'état le plus bas possible.

Par l'utilisation de la relation (3.62), la fonction de partition devient :

$$z = \frac{V}{8\pi^3} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2mK_B T}\right) 4\pi k^2 dk \quad (3.64)$$

Si on pose  $a^2 = \frac{\hbar^2}{2mK_B T}$ , on obtient :

$$z = \frac{V}{2\pi^2 a^3} \int_0^{\infty} e^{-(ak)^2} (ak)^2 d(ak) \quad (3.65)$$

La relation (3.65) est une intégrale égale à  $\frac{\sqrt{\pi}}{4}$ , et finalement on trouve :

$$z = \frac{V}{(2a\sqrt{\pi})^3} \quad (3.66)$$

Soit :

$$z = \frac{V}{\lambda^3} = \frac{V}{h^3} (2\pi m K_B T)^{3/2} \quad (3.67)$$

Où

$$\lambda = 2a\sqrt{\pi} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m K_B T}} \quad (3.68)$$

$\lambda$  est appelée « la longueur d'onde thermique de Broglie ». c'est approximativement la longueur d'onde associée à une particule ayant une énergie cinétique  $K_B T$ .

### 3.2.1.A Fonction de partition des particules discernables :

Dans le cas où les particules sont indépendantes (discernables) la fonction de partition totale s'écrit est :

$$Z = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = V^N \left(\frac{m K_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} = V^N \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (3.69)$$

### 3.2.1.B Fonction de partition des particules indiscernables :

Si les particules sont indiscernables la fonction de partition est trouvée à partir de la division de la relation (3.69) par  $N!$  :

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m K_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \quad (3.70)$$

La fonction de partition dépend de  $\beta$  (ou  $T$ ),  $V$  et  $N$ , à partir de l'expression (3.70) de  $Z$  et des résultats du chapitre 2, nous pouvons calculer toutes les quantités thermodynamiques.

### 3.2.2 Energie moyenne :

Dans le cas où les particules sont indiscernables, l'énergie est calculée à partir de la relation (3.70) :

$$\ln Z = N \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta \right] - \ln N! \quad (3.71)$$

Comme  $N$  est très grand, nous utilisons la formule de Stirling pour évaluer  $\ln N! = N \ln N - N$ , cela conduit à l'expression :

$$\ln Z = N \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + 1 \right] \quad (3.72)$$

D'où :

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NK_B T \quad (3.73)$$

Cette expression montre que l'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de la température (**loi de Joule**).

### 3.2.3 Capacité calorifique :

Utilisant la relation (3.73) de l'énergie moyenne pour calculer la capacité calorifique :

$$C_v = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} NK_B \quad (3.74)$$

### 3.2.4 Pression :

La pression est calculée à partir de la dérivation relation (3.72) par rapport au volume :

$$P = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} = \frac{NK_B T}{V} \quad (3.75)$$

Soit :

$$PV = NK_B T = \frac{2}{3} \langle E \rangle \quad (3.76)$$

C'est l'équation d'état d'un gaz parfait.

### 3.2.5 Entropie :

L'entropie est calculée à partir de :

$$S = K_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

Ou encore:

$$S = K_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T}$$

Introduisons les expressions de  $\ln Z$  (3.72) et  $\langle E \rangle$  (3.73) dans cette dernière relation, on obtient :

$$S = NK_B \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (3.77)$$

### 3.2.6 Potentiel chimique :

En fin le potentiel chimique est donnée par :

$$u = -K_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -K_B T \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{mK_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]$$

Ou encore :

$$\begin{aligned} u &= -K_B T \frac{\partial \left( N \ln V - N \ln N + N \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) - N \frac{3}{2} \ln \beta + N \right)}{\partial N} \\ &= -K_B T \left[ \ln V - \ln N + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{mK_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right] \\ &= K_B T (-\ln V + \ln N) - K_B T \ln \left( \frac{mK_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

Soit :

$$u = K_B T \ln \frac{N}{V} - K_B T \ln \left( \frac{mK_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3.78)$$

### 3.2.7 Fonction de distribution de Maxwell :

#### 3.2.7.A Fonction de distribution de Maxwell des vitesses :

D'après la relation (3.63) la probabilité que l'énergie du système soit comprise entre  $E$  et  $E + dE$  s'écrit :

$$\mathcal{P}(E) dE = \frac{\rho(E) \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) dE}{\int_{E_0}^{\infty} \rho(E) \exp\left(-\frac{E}{K_B T}\right) dE} \quad (3.79)$$

Par définition  $\mathcal{P}(E)$  est densité de probabilité.

D'après l'expression (3.79), on peut définir la probabilité qu'une particule ait une vitesse comprise entre  $\vec{v}$  et  $\vec{v} + d\vec{v}$  par :

$$\mathcal{P}(\vec{v}) d^3\vec{v} = \frac{1}{z} \rho(\vec{v}) e^{-\frac{m v^2}{2 K_B T}} d^3\vec{v} \quad (3.80)$$

Avec  $d^3\vec{v}$  désigne le produit  $dv_x dv_y dv_z$ , et  $\rho(\vec{v}) d^3\vec{v}$  est la densité d'état correspondante.

La densité d'état  $\rho(\vec{v}) d^3\vec{v}$  est donnée, d'après l'expression (3.61) par

$$\rho(\vec{v}) d^3\vec{v} = \rho(\vec{k}) \overline{d^3\vec{k}} = \frac{V}{8\pi^3} d^3\vec{k} \quad (3.61)$$

Soit :

$$\rho(\vec{v}) d^3\vec{v} = \frac{V}{8\pi^3} \left(\frac{m}{\hbar}\right)^3 d^3\vec{v} = V \left(\frac{m}{h}\right)^3 d^3\vec{v} \quad (3.81)$$

Le facteur  $\left(\frac{m}{\hbar}\right)^3$  provient de la transformation des composantes de  $d^3\vec{k}$  aux composantes  $d^3\vec{v}$ .

Remplaçant les relations (3.67) de  $z$  et (3.81) dans l'expression (3.80), on obtient :

$$\mathcal{P}(\vec{v}) d^3\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2 K_B T}} d^3\vec{v} \quad (3.82)$$

Cette relation est appelée *la fonction de distribution de Maxwell des vitesses* par particule.

### 3.2.7.B Fonction de distribution de Maxwell des impulsions :

On peut déduire la fonction de distribution des impulsions à partir de l'expression (3.82) et en tenant compte que  $d^3\vec{v} = \frac{1}{m^3} d^3\vec{p}$ , on obtient :

$$\mathcal{P}(\vec{p}) d^3\vec{p} = \frac{1}{(2\pi m K_B T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m K_B T}} d^3\vec{p} \quad (3.83)$$

**Remarque :** On peut aussi trouver ce résultat à partir de la relation (3.80). En effet, puisque le coefficient  $\frac{1}{Z}\rho(\vec{v})$  est constant et  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ , la condition de normalisation de (3.80) donne:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(\vec{v}) d^3\vec{v} = \frac{1}{Z}\rho(\vec{v}) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m v_x^2}{2 K_B T}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m v_y^2}{2 K_B T}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m v_z^2}{2 K_B T}} dv_z = 1$$

Utilisant la propriété de l'intégral de Gauss  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ , on obtient :

$$\frac{1}{Z}\rho(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{3/2} \quad (3.84)$$

Remplaçant (3.84) dans (3.80) on obtient le résultat de la relation (3.82), et en tenant compte que  $d^3\vec{v} = \frac{1}{m^3} d^3\vec{p}$  dans (3.82), on obtient l'expression (3.83) donnée par :

$$\mathcal{P}(\vec{p}) d^3\vec{p} = \frac{1}{(2\pi m K_B T)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m K_B T}} d^3\vec{p} \quad (3.85)$$

C'est *la fonction de distribution de Maxwell des impulsions* par particule.

**BIBLIOGRAPHIE :**

- 1- An introduction to statistical physics, W.G.V. Rosser, Ellis Hordwood Limited (1982).
- 2- Physique statistique, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, Hermann (1989).
- 3- Statistical mechanics of phase transitions, J.M. Yeomans, Clarendon Press Oxford (1992).
- 4- Thermodynamics and statistical mechanics, Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stocker, Translated by D. Rischke, (Original German edition published by Harri Deutsch Verlag) 1987, Springer (1995)
- 5- Elements de physique statistique, hasard organisation evolution, Sylvie Vaulair, InterEditions (1997).
- 6- Physique statistique. Introduction, cours et exercices corrigés, Christian Ngô, Hélène Ngô, 2ème édition, Dunod (2000).
- 7- Thermodynamics: for physicists, chemists and materials scientists, (undergraduate lecture notes in physics), Reinhard Hentschke, 2nd edition, Springer (2014).
- 8- An Introduction to Thermodynamics and Statistical Physics (UNITEXT for Physics), Piero Olla, Springer (2015).