

o.castera@free.fr  
sciences-physiques.neocities.org

---

# **Thermodynamique statistique**

---

**Olivier Castéra**

Le 15 janvier 2026



# Table des matières

|          |                                                                                 |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Statistique classique de Maxwell-Boltzmann</b>                               | <b>1</b>  |
| 1.1      | Modélisation d'un gaz dans une enceinte . . . . .                               | 1         |
| 1.2      | Hypothèses de Boltzmann . . . . .                                               | 4         |
| 1.3      | Dégénérescence . . . . .                                                        | 4         |
| 1.4      | Statistique classique de Maxwell-Boltzmann . . . . .                            | 5         |
| 1.5      | Répartition la plus probable en statistique classique de M-B . . . . .          | 7         |
| 1.6      | Paramètre $\alpha$ de la distribution de Boltzmann . . . . .                    | 9         |
| 1.7      | Paramètre $\beta$ de la distribution de Boltzmann . . . . .                     | 9         |
| <b>2</b> | <b>Expression de la fonction de partition <math>Z</math></b>                    | <b>15</b> |
| 2.1      | Expression du facteur de dégénérescence $g_i$ . . . . .                         | 15        |
| 2.2      | Expression de l'énergie interne $U$ . . . . .                                   | 17        |
| <b>3</b> | <b>Entropie</b>                                                                 | <b>19</b> |
| 3.1      | Relation entre entropie et nombre de complexions . . . . .                      | 19        |
| 3.2      | L'entropie en statistique classique de Maxwell-Boltzmann . . . . .              | 20        |
| 3.3      | Le paradoxe de Gibbs . . . . .                                                  | 21        |
| <b>4</b> | <b>Statistiques quantiques</b>                                                  | <b>23</b> |
| 4.1      | Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée . . . . .                             | 24        |
| 4.2      | Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact . . . . .                           | 25        |
| 4.3      | Statistique de Bose-Einstein . . . . .                                          | 26        |
| 4.4      | Statistique de Fermi-Dirac . . . . .                                            | 28        |
| 4.5      | Entropie en statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée . . . . .                 | 29        |
| <b>5</b> | <b>Répartition la plus probable</b>                                             | <b>31</b> |
| 5.1      | En Statistique de Bose-Einstein . . . . .                                       | 31        |
| 5.2      | En Statistique de Fermi-Dirac . . . . .                                         | 32        |
| <b>6</b> | <b>Paramètres des statistiques quantiques</b>                                   | <b>35</b> |
| 6.1      | Paramètres $\beta'$ et $\beta''$ des statistiques quantiques . . . . .          | 35        |
| 6.2      | Paramètres $\alpha'$ et $\alpha''$ des statistiques quantiques . . . . .        | 36        |
| <b>7</b> | <b>Expressions des paramètres <math>\alpha'</math> et <math>\alpha''</math></b> | <b>39</b> |
| 7.1      | Paramètres des statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac . . . . .           | 39        |
| 7.2      | Cas des bosons complètement dégénérés . . . . .                                 | 42        |
| <b>8</b> | <b>Annexes</b>                                                                  | <b>43</b> |
| 8.1      | Approximation de Stirling . . . . .                                             | 43        |

8.2 Méthode des multiplicateurs de Lagrange . . . . . 44

8.3 Calcul de l'intégrale de Gauss . . . . . 45

8.4 Fonction Gamma d'Euler . . . . . 46

## Chapitre 1

# STATISTIQUE CLASSIQUE DE MAXWELL-BOLTZMANN

### Sommaire

|                                                                            |   |
|----------------------------------------------------------------------------|---|
| 1.1 Modélisation d'un gaz dans une enceinte . . . . .                      | 1 |
| 1.2 Hypothèses de Boltzmann . . . . .                                      | 4 |
| 1.3 Dégénérescence . . . . .                                               | 4 |
| 1.4 Statistique classique de Maxwell-Boltzmann . . . . .                   | 5 |
| 1.5 Répartition la plus probable en statistique classique de M-B . . . . . | 7 |
| 1.6 Paramètre $\alpha$ de la distribution de Boltzmann . . . . .           | 9 |
| 1.7 Paramètre $\beta$ de la distribution de Boltzmann . . . . .            | 9 |

### 1.1 Modélisation d'un gaz dans une enceinte

Pour modéliser un gaz dans une enceinte, imaginons une boîte opaque fermée, contenant  $N$  boules réparties au hasard sur une étagère ayant  $k$  niveaux :

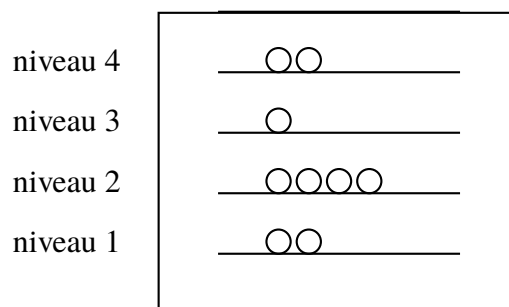


FIG. 1.1 –  $N$  boules sur  $k$  niveaux.  $N = 9$  et  $k = 4$ .

Soit  $n_i$  le nombre de boules sur le niveau  $i$  :  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 4$ ,  $n_3 = 1$ ,  $n_4 = 2$ .

On suppose que les niveaux d'énergie potentielle  $\varepsilon_i$  des différents niveaux modélisent des niveaux d'énergie cinétique de translation des particules du gaz.

Dans l'exemple suivant, nous déterminons l'ensemble  $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$  des  $k$  nombres de boules dans l'étagère grâce aux hypothèses de départ sur le nombre total  $N$  de boules et sur l'énergie interne  $U$  du gaz dans l'enceinte.

Notation 1.1 : Ensemble le plus probable

L'ensemble le plus probable sera noté  $\{n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0\}$ .

Cela revient à chercher la répartition des boules que l'on aurait le plus de chance de voir si l'on ouvrait la boîte.

**Exemple 1.1.1.** Hypothèses de départ :

- le nombre total de boule est  $N = 2$
- l'énergie interne (en joules) du système est  $U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i n_i = 2 \text{ J}$
- les énergies potentielles de chaque niveau sont les suivantes :

$$\varepsilon_1 = 0 \text{ J}, \quad \varepsilon_2 = 1 \text{ J}, \quad \varepsilon_3 = 2 \text{ J}$$

Il y a trois niveaux d'énergie, correspondant à trois étages possibles. Nous cherchons l'ensemble des trois nombres  $\{n_1^0, n_2^0, n_3^0\}$ .

Voici les différentes possibilités de répartition des deux boules  $A$  et  $B$  dans la boîte :

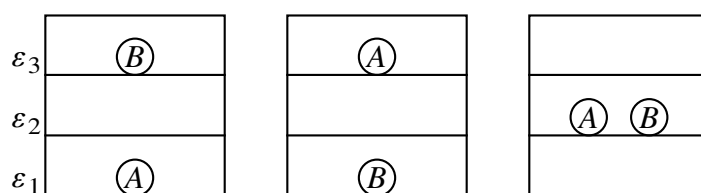


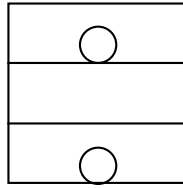
FIG. 1.2 – Répartition des deux boules  $A$  et  $B$  dans la boîte

Nous avons deux fois plus de chance d'avoir une boule sur le niveau  $\varepsilon_1$  et une sur le niveau  $\varepsilon_3$ , que deux boules sur le niveau  $\varepsilon_2$ . L'ensemble cherché est donc  $n_1^0 = 1$ ,  $n_2^0 = 0$ ,  $n_3^0 = 1$ .

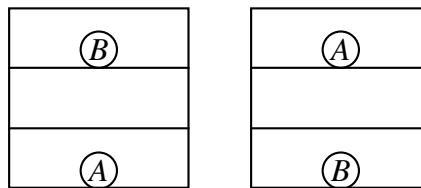
### Définition 1.1 : État macroscopique

La donnée de l'ensemble des  $k$  nombres de particules  $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$  où l'on associe un nombre  $n_i$  de particules à chaque niveau d'énergie  $\varepsilon_{i=1\dots k}$ , définit un état macroscopique.

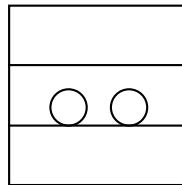
L'état macroscopique le plus probable est celui-ci



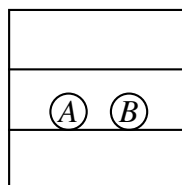
car il est réalisé par deux complexions (deux répartitions) :



L'autre état macroscopique,



n'est réalisé que par une seule complexion :



Le nombre total de complexions s'écrit :

$$W_T = W(1, 0, 1) + W(0, 2, 0) \\ = 3$$

Les probabilités thermodynamiques  $P(n_1, n_2, n_3)$  des différents états macroscopiques sont données par leurs nombres de complexions  $W(n_1, n_2, n_3)$  divisés par le nombre total de complexions  $W_T$  :

$$P(1, 0, 1) = 2/3 \\ P(0, 2, 0) = 1/3$$

Par conséquent, l'état macroscopique  $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$  le plus probable (noté  $\{n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0\}$ ) est celui qui a son nombre de complexions  $W(n_1, n_2, \dots, n_k)$  le plus élevé.

Notation 1.2 : Nombre de complexions de l'état macroscopique le plus probable

Le nombre de complexions de l'état macroscopique le plus probable  $\{n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0\}$  est noté  $W^0(n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0)$ .

Par abus de langage on confondra probabilité thermodynamique et nombre de complexions.

Notation 1.3 : Probabilité thermodynamique

On notera  $W(n_1, n_2, n_3)$  la probabilité thermodynamique.

## 1.2 Hypothèses de Boltzmann

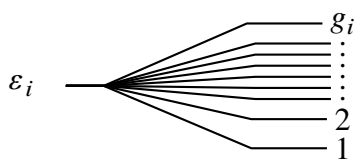
- les complexions sont équiprobables
- la probabilité d'un état macroscopique est égal au nombre de complexions qui permettent de le réaliser divisé par le nombre total de complexions
- l'état d'équilibre thermodynamique correspond à l'état macroscopique le plus probable

## 1.3 Dégénérescence

Il arrive souvent qu'un niveau d'énergie  $\varepsilon_i$  soit composé de  $g_i$  sous-niveaux d'énergie confondus. Cette dégénérescence confère aux divers niveaux d'énergie des poids statistiques  $g_i$  différents. Par exemple pour un atome, lorsqu'à un même niveau d'énergie correspondent plusieurs orbitales atomiques, ce niveau d'énergie est dit dégénéré. Cette dégénérescence peut être levée grâce à un champ magnétique.

### Définition 1.2 : Dégénérescence

La dégénérescence ou poids statistique du niveau d'énergie  $\varepsilon_i$ , est le nombre  $g_i$  de sous-niveaux contenus dans ce niveau d'énergie.



### Définition 1.3 : État microscopique

La donnée des  $g_i$  nombres de particules par sous-niveau d'énergie, pour chacun des  $k$  niveaux d'énergie  $\varepsilon_i$ , définit un état microscopique.

La détermination d'un état microscopique est impossible expérimentalement. Par exemple, les complexions suivantes constituent un seul et même état microscopique :

$$\text{niveau d'énergie } \varepsilon_1 \text{ dégénéré 4 fois } \left\{ \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{B} \end{array} \right\} \quad \varepsilon_1 \left\{ \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{A} \end{array} \right\}$$

De même, les complexions suivantes

$$\varepsilon_1 \left\{ \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \quad \varepsilon_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{C} \end{array} \right\} \quad \text{et} \quad \varepsilon_1 \left\{ \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \quad \varepsilon_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{C} \end{array} \right\}$$

sont un seul et même état microscopique.

## 1.4 Statistique classique de Maxwell-Boltzmann

Hypothèses de départ :

- le nombre de particules :  $N$
- l'énergie interne du système :  $U$
- l'énergie de chaque niveau  $i$  :  $\varepsilon_{i=1,\dots,k}$
- la dégénérescence de chaque niveau  $i$  :  $g_{i=1,\dots,k}$

Le problème consiste à déterminer l'état macroscopique  $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$  le plus probable, celui dont le nombre de complexions associé est le plus élevé.

Supposons qu'il y ait  $n_1$  particules discernables sur  $\varepsilon_1$ ,  $n_2$  sur  $\varepsilon_2$ , ...,  $n_k$  sur  $\varepsilon_k$ . Les particules étant ici supposées discernables, on peut les interchanger. De combien de façon cette répartition peut-elle être réalisée ? En d'autres termes, quel est son nombre de complexions  $W$  ? Procédons par étapes :

- a) Quel est le nombre de façons de disposer une particule discernable sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré  $g_1$  fois ?

La réponse est  $g_1$ .

- b) Quel est le nombre de façons de disposer deux particules discernables sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré  $g_1$  fois ?

$g_1$  possibilités pour la première particule et  $g_1$  possibilités pour la seconde, donc  $g_1 \times g_1 = g_1^2$ .

- c) Quel est le nombre de façons de disposer  $n_1$  particules discernables sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré  $g_1$  fois ?

$$g_1 \times g_1 \times \dots \times g_1 = g_1^{n_1}.$$

- d) Quel est le nombre de façons de disposer  $n_2$  particules discernables sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_2$  dégénéré  $g_2$  fois ?

$$g_2 \times g_2 \times \dots \times g_2 = g_2^{n_2}.$$

- e) Quel est le nombre de façons de disposer  $n_1$  particules discernables sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré  $g_1$  fois et  $n_2$  particules sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_2$  dégénéré  $g_2$  fois ?

$$g_1^{n_1} g_2^{n_2}$$

- f) Quel est le nombre de façons de choisir 2 particules discernables parmi  $N$  ?

$N$  choix pour la première «  $A$  » et  $N - 1$  choix pour la seconde «  $B$  ». Mais choisir  $A$  en premier puis  $B$  en second est équivalent à choisir  $B$  en premier puis  $A$  en second, car l'ordre dans lequel on les choisit n'intervient pas. Les  $2!$  façons de choisir les particules sont équivalentes. La réponse est donc :  $N(N - 1)/2!$

- g) Quel est le nombre de façons de choisir  $n_1$  particules discernables parmi  $N$  ?

$$\frac{N \times (N - 1) \times \dots \times (N - n_1 + 1)}{n_1!}$$

- h) En posant  $N = n_1 + n_2$ , quel est le nombre de façons de choisir  $n_1$  particules discernables parmi  $N$  ?

$$\begin{aligned} & \frac{N \times (N - 1) \times \dots \times (N - n_1 + 1)}{n_1!} \\ &= \frac{N \times (N - 1) \times \dots \times (N - n_1 + 1)}{n_1!} \times \frac{(N - n_1) \times \dots \times 1}{(N - n_1) \times \dots \times 1} \\ &= \frac{N!}{n_1! n_2!} \end{aligned}$$

Remarque 1.1

ne autre manière d'obtenir le nombre de répartitions possibles est de partir d'une répartition et de considérer qu'on en obtient une autre en permutant 2 particules qui ne sont pas sur le même niveau  $\varepsilon_1$  ou  $\varepsilon_2$ . On part donc de l'une des répartition, on permute toutes les particules, soit  $N!$  permutations, et on ne prend pas en compte les permutations  $n_1!$  et  $n_2!$  qui interviennent dans le même ensemble  $n_1$  ou  $n_2$  :  $N!/(n_1! n_2!)$

- i) Quel est le nombre de façons de disposer  $N$  particules discernables en en mettant  $n_1$  sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré  $g_1$  fois, et  $n_2$  sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_2$  dégénéré  $g_2$  fois ?

$$\frac{N!}{n_1! n_2!} g_1^{n_1} g_2^{n_2}$$

- j) Quel est le nombre de façons de disposer  $N$  particules discernables sur  $k$  niveaux d'énergie dégénérés ?

$$W_{M.B.} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_k^{n_k}$$

La statistique classique de Maxwell-Boltzmann s'écrit :

$$W_{M.B.} = N! \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1.1)$$

## 1.5 Répartition la plus probable en statistique classique de M-B

Déterminons la répartition  $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$  la plus probable des particules sur les  $k$  niveaux d'énergie, pour la statistique de Maxwell-Boltzmann.

La probabilité thermodynamique  $W(n_1, n_2, \dots, n_k)$  est une fonction à valeurs entières, de  $k$  variables à valeurs entières. Étant donnée la valeur très importante prise par chaque variable  $n_i$  et le fait qu'elles varient par pas d'une unité, on peut considérer que ces variables varient de façon continue. Sous cette hypothèse, la probabilité thermodynamique  $W(n_1, n_2, \dots, n_k)$  peut être considérée comme continue, et l'on peut utiliser le calcul différentiel pour trouver son maximum. Nous cherchons les valeurs  $n_i^0$  qui rendent la fonction  $W_{M.B.}(n_i)$  maximale, autrement dit les valeurs  $n_i^0$  des  $n_i$  telles que,

$$\begin{aligned} dW(n_1, n_2, \dots, n_k) &= 0 \\ d \left( N! \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) &= 0 \\ dN! \times \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} + N! \times d \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} &= 0 \end{aligned}$$

$N!$  étant constant, sa différentielle est nulle, il reste

$$\begin{aligned} d \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i} &= 0 \\ d \ln \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i} &= 0 \quad (\text{car la fonction logarithme est croissante}) \\ d \sum_{i=1}^k \ln \frac{g_i^{n_i}}{n_i} &= 0 \\ d \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - \ln n_i) &= 0 \end{aligned}$$

Nous avons supposé que sur chaque niveau d'énergie  $\varepsilon_i$ , le nombre de particules  $n_i$  est très important. Cela permet d'utiliser l'approximation de Stirling (cf. annexe 8.1 page 43) :

$$\ln n_i! \approx n_i \ln n_i - n_i \quad \text{pour } n_i \gg 0$$

On obtient

$$d \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \approx 0$$

En se rappelant que  $g_i$  n'est pas une variable de  $W$ , on a  $dg_i = 0$ , et

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k [\ln(g_i) dn_i - \ln(n_i) dn_i - n_i d \ln n_i + dn_i] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[ \ln \left( \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i - n_i \frac{dn_i}{n_i} + dn_i \right] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i &\approx 0 \end{aligned} \quad (1.2)$$

Les  $dn_i$  ne sont pas indépendants. En effet, si par exemple  $n_j$  varie, alors le nombre de particules sur d'autres niveaux va devoir varier aussi. Cela est dû à deux contraintes :

Le nombre de particules  $N$  est fixé :

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^k n_i &= N \\ \sum_{i=1}^k dn_i &= 0\end{aligned}\tag{1.3}$$

L'énergie interne  $U$  est fixée, ainsi que les niveaux d'énergie ( $d\varepsilon_i = 0$ ) :

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i &= U \\ \sum_{i=1}^k (\varepsilon_i dn_i + n_i d\varepsilon_i) &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= 0\end{aligned}\tag{1.4}$$

Nous avons donc trois équations pour les  $dn_i$ . On utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange (cf. annexe 8.2 page 44). En introduisant deux paramètres momentanément indéterminés, appelés multiplicateurs de Lagrange, ces trois équations peuvent n'en former qu'une seule :

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^k \ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) dn_i - \alpha \sum_{i=1}^k dn_i - \beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[ \ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right] dn_i &= 0\end{aligned}$$

Les deux contraintes sur les  $n_i$  étant prises en compte, les coefficients devant les  $dn_i$  doivent s'annuler :

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) - \alpha - \beta \varepsilon_i &= 0 \\ \ln\left(\frac{g_i}{n_i}\right) &= \alpha + \beta \varepsilon_i \\ \frac{g_i}{n_i} &= e^\alpha e^{\beta \varepsilon_i}\end{aligned}$$

$$\boxed{n_i^0 = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}}\tag{1.5}$$

$n_i^0$  s'appelle la *fonction de distribution de Boltzmann*.

## 1.6 Paramètre $\alpha$ de la distribution de Boltzmann

Pour déterminer le paramètre  $\alpha$  on utilise la contrainte sur  $N$ . Avec (1.5) page ci-contre :

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^k n_i^0 &= N \\ \sum_{i=1}^k g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} &= N \\ e^{-\alpha} &= \frac{N}{\sum_{i=1}^k g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}\end{aligned}$$

Il n'est pas utile d'explicitier d'avantage l'expression de  $\alpha$ .

On injecte l'expression de  $\alpha$  dans (1.5) page précédente donnant  $n_i^0$  :

$$n_i^0 = \frac{N g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_{i=1}^k g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

### Définition 1.4 : Fonction de partition

On définit la fonction de partition  $Z$ , par

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{i=1}^k g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

on a alors,

$$n_i^0 = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (1.6)$$

## 1.7 Paramètre $\beta$ de la distribution de Boltzmann

Commençons par montrer que les niveaux d'énergie  $\varepsilon_i$  sont fonction uniquement du volume  $V$  de l'enceinte contenant le gaz. Jusqu'ici nous avons modélisé les quantons constituant le gaz par des particules obéissant aux lois de la mécanique du point. Nous allons changer de représentation et modéliser les quantons par des ondes, et décrire le comportement de ces ondes grâce à la mécanique ondulatoire. Dans cette mécanique, l'équivalent de la relation fondamentale de la dynamique est l'équation de Schrödinger<sup>1</sup> :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i + V_i(\mathbf{r}, t) \psi_i = i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t}$$

1. Voir Équation de Schrodinger.pdf

où  $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  est la fonction d'onde associée à la  $i^{\text{ème}}$  particule,  $\hbar$  est la constante de Planck  $h$  divisée par  $2\pi$ , et  $\Delta$  est l'opérateur laplacien, tel qu'en coordonnées rectangulaires  $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$ .

### Définition 1.5 : Opérateur Hamiltonien

À partir de la fonction de Hamilton classique  $H$ , on définit l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  qui s'applique à  $\psi$ , par

$$\hat{H} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_i(\mathbf{r}, t)$$

et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\psi_i = i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t}$$

$V_i(\mathbf{r}, t)$  est l'énergie potentielle de l'onde, et comme en mécanique du point, il faudra la remplacer par un modèle adapté au problème. Cette énergie potentielle est due à l'interaction de la  $i^{\text{ème}}$  particule avec les autres particules, aux éventuels champs extérieurs dans lesquels est plongée la  $i^{\text{ème}}$  particule, et aux éventuelles barrières de potentiel.

Nous utiliserons le modèle du gaz parfait, où l'on néglige l'énergie potentielle d'interaction, et l'on considère que les particules sont libres. Il s'agit là d'une approximation car sans interaction entre les particules, le gaz ne pourrait évoluer au cours du temps, et tendre vers l'équilibre thermodynamique. Le gaz est dans une enceinte supposée parallélépipédique de côtés  $a, b, c$ , dont on modélise les parois par des barrières de potentiel infinies. Nous avons là notre modèle d'énergie potentielle, un puit plat à trois dimensions, de profondeur infinie

$$V_i(\mathbf{r}, t) = 0 \text{ si } \begin{cases} a > x > 0 \\ b > y > 0 \\ c > z > 0 \end{cases} \quad V_i(\mathbf{r}, t) = +\infty \text{ sinon} \quad (1.7)$$

Si de plus on néglige l'énergie potentielle de pesanteur devant l'énergie cinétique, alors l'énergie potentielle est nulle dans l'enceinte et l'équation de Schrödinger du quanton dans l'enceinte s'écrit

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i = i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t}$$

Si les variables d'espace et de temps sont liées, elles ne le sont que dans l'expression de l'énergie potentielle. Lorsque l'énergie potentielle d'interaction  $V$  est indépendante du temps et ne dépend que de l'espace, ce qui est le cas ici puisqu'elle est nulle, l'équation de Schrödinger peut se résoudre par la méthode de la séparation des variables d'espace  $\mathbf{r}$  et de temps  $t$ . On cherche alors une solution de la forme

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = \varphi_i(\mathbf{r}) f_i(t)$$

Le laplacien  $\Delta$  ne s'appliquant qu'aux variables d'espace, l'équation de Schrödinger devient

$$\frac{-\hbar^2}{2m} f_i(t) \Delta \varphi_i(\mathbf{r}) = i\hbar \varphi_i(\mathbf{r}) \frac{df_i(t)}{dt}$$

en divisant par  $\varphi_i(\mathbf{r}) f_i(t)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta \varphi_i(\mathbf{r})}{\varphi_i(\mathbf{r})} = i\hbar \frac{1}{f_i(t)} \frac{df_i(t)}{dt}$$

Nous avons une fonction de  $\mathbf{r}$  qui est égale à une fonction de  $t$ . La seule possibilité est qu'elles soient égales à une même constante dans l'espace et dans le temps. L'analyse dimensionnelle

montre que cette constante est une énergie, qui ne peut être que l'énergie interne  $\varepsilon_i$  du quanton. Pour la partie temporelle nous avons

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{1}{f_i(t)} \frac{df_i(t)}{dt} &= \varepsilon_i \\ \frac{df_i(t)}{f_i(t)} &= -\frac{i}{\hbar} \varepsilon_i dt \\ f_i(t) &= C e^{-i\varepsilon_i t/\hbar} \end{aligned}$$

et pour la partie spatiale,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta \varphi_i(\mathbf{r})}{\varphi_i(\mathbf{r})} = \varepsilon_i$$

qui est appelée équation de Schrödinger indépendante du temps. Le laplacien étant la somme de trois opérateurs agissant chacun sur une seule coordonnée d'espace, on cherche une solution avec les variables d'espace séparées :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \varphi_{i1}(x) \varphi_{i2}(y) \varphi_{i3}(z)$$

si bien que,

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_i(\mathbf{r}) &= \varphi_{i1}''(x) \varphi_{i2}(y) \varphi_{i3}(z) \\ &+ \varphi_{i1}(x) \varphi_{i2}''(y) \varphi_{i3}(z) \\ &+ \varphi_{i1}(x) \varphi_{i2}(y) \varphi_{i3}''(z) \end{aligned}$$

et donc,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\varphi_{i1}''(x)}{\varphi_{i1}(x)} + \frac{\varphi_{i2}''(y)}{\varphi_{i2}(y)} + \frac{\varphi_{i3}''(z)}{\varphi_{i3}(z)} \right) = \varepsilon_i$$

Les coordonnées d'espace étant indépendantes,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\varphi_{i1}''(x)}{\varphi_{i1}(x)} = \varepsilon_{ix} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\varphi_{i2}''(y)}{\varphi_{i2}(y)} = \varepsilon_{iy} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\varphi_{i3}''(z)}{\varphi_{i3}(z)} = \varepsilon_{iz}$$

et,

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ix} + \varepsilon_{iy} + \varepsilon_{iz}$$

En posant

$$k_{ix}^2 = 2m\varepsilon_{ix}/\hbar^2 \quad k_{iy}^2 = 2m\varepsilon_{iy}/\hbar^2 \quad k_{iz}^2 = 2m\varepsilon_{iz}/\hbar^2$$

nous avons

$$\frac{\varphi_{i1}''(x)}{\varphi_{i1}(x)} = -k_{ix}^2 \quad \frac{\varphi_{i2}''(y)}{\varphi_{i2}(y)} = -k_{iy}^2 \quad \frac{\varphi_{i3}''(z)}{\varphi_{i3}(z)} = -k_{iz}^2$$

dont les solutions sont,

$$\begin{aligned} \varphi_{i1}(x) &= A_1 \sin(k_{ix}x + \alpha_{ix}) \\ \varphi_{i2}(y) &= A_2 \sin(k_{iy}y + \alpha_{iy}) \\ \varphi_{i3}(z) &= A_3 \sin(k_{iz}z + \alpha_{iz}) \end{aligned}$$

Nous faisons l'hypothèse non triviale que la fonction d'onde est nulle sur les parois de l'enceinte :

$$\begin{cases} \varphi_{i1}(0) = \varphi_{i2}(0) = \varphi_{i3}(0) = 0 \\ \varphi_{i1}(a) = \varphi_{i2}(a) = \varphi_{i3}(a) = 0 \end{cases}$$

Pour la première relation, la condition aux limites en  $x = 0$  s'écrit :

$$A_1 \sin \alpha_{ix} = 0$$

$$\forall p_{ix} \in \mathbb{Z}, \quad \alpha_{ix} = p_{ix} \pi$$

et, en  $x = a$  :

$$A_1 \sin(k_{ix}a + p_{ix}\pi) = 0$$

$$k_{ix} = n_{ix} \frac{\pi}{a}$$

où  $n_{ix}$  est un entier tel que :

$$n_{ix} = \frac{a}{\pi} k_{ix}$$

$$= \frac{a}{\pi \hbar} \sqrt{2m\varepsilon_{ix}}$$

Par conséquent  $n$  est positif ou nul. De plus

$$\forall n_{ix} \in \mathbb{N}, \quad n_{ix} \leq \frac{2a}{h} \sqrt{2m_i} \quad (1.8)$$

$n_{ix}$  a pour valeur max  $2a\sqrt{2m\varepsilon_i}/h$ .

Pour les trois relations nous obtenons :

$$k_{ix} = n_{ix} \frac{\pi}{a} \quad k_{iy} = n_{iy} \frac{\pi}{b} \quad k_{iz} = n_{iz} \frac{\pi}{c}$$

L'énergie  $\varepsilon_i$  du  $i^{ème}$  quanton est donc quantifiée, et a pour expression :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \varepsilon_{ix} + \varepsilon_{iy} + \varepsilon_{iz} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_{ix}^2 + k_{iy}^2 + k_{iz}^2) \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_{ix}^2}{a^2} + \frac{n_{iy}^2}{b^2} + \frac{n_{iz}^2}{c^2} \right) \\ &= \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_{ix}^2}{a^2} + \frac{n_{iy}^2}{b^2} + \frac{n_{iz}^2}{c^2} \right) \end{aligned} \quad (1.9)$$

Dans le cas particulier où l'enceinte est un cube,

$$a = b = c = V^{1/3}$$

l'énergie s'écrit :

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_{ix}^2 + n_{iy}^2 + n_{iz}^2)$$

Un ensemble de trois entiers  $n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}$  définit un état quantique pour le quanton. Nous voyons que les niveaux d'énergie ne dépendent que d'une variable thermodynamique, le volume  $V$ .

Ecrivons maintenant la différentielle de l'énergie interne :

$$U = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i$$

$$dU = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\varepsilon_i$$

L'énergie interne peut donc varier de deux façons, par redistribution des particules sur les niveaux d'énergie ou par déplacement de ces niveaux d'énergie. Nous savons que les  $\varepsilon_i$  ne sont fonction que du volume

$$dU = \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{d\varepsilon_i}{dV} \right) dV$$

or,

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ &= TdS - PdV \end{aligned}$$

donc

$$\sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i = TdS \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^k n_i \left( \frac{d\varepsilon_i}{dV} \right) = -P$$

en utilisant l'expression de  $d \ln W$  donnée par (1.2) page 7 :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= Tk d \ln W \\ &= Tk \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{g_i}{n_i} \right) dn_i \end{aligned}$$

Or, d'après (1.6) p 9, à l'équilibre thermodynamique

$$n_i^0 = (N/Z) g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

si bien que :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= Tk \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{Z}{N} e^{\beta \varepsilon_i} \right) dn_i \\ &= Tk \sum_{i=1}^k \left( \beta \varepsilon_i + \ln \frac{Z}{N} \right) dn_i \\ &= Tk \beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + Tk \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \sum_{i=1}^k dn_i \end{aligned}$$

En se rappelant (1.3) p 8,  $\sum_{i=1}^k dn_i = 0$

$$\sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i = Tk \beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i$$

par conséquent

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \quad (1.10)$$

et à l'équilibre, le nombre  $n_i^0$  de particules ayant le niveau d'énergie  $\varepsilon_i$  dégénéré  $g_i$  fois a pour expression :

$$n_i^0 = \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \quad (1.11)$$



## Chapitre 2

### EXPRESSION DE LA FONCTION DE PARTITION $Z$

#### Sommaire

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2.1 Expression du facteur de dégénérescence <math>g_i</math></b> | <b>15</b> |
| <b>2.2 Expression de l'énergie interne <math>U</math></b>           | <b>17</b> |

Avec la déf. 1.4 p 9 de la fonction de partition et la valeur de  $\beta$ , (1.10) p 13, la fonction de partition s'écrit

$$Z = \sum_{i=1}^k g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \quad (2.1)$$

On considère le gaz le plus simple, un gaz parfait monoatomique de charge électrique nulle. Si l'on néglige l'énergie potentielle de gravitation  $mgz$  devant l'énergie cinétique de translation, l'énergie des particules de ce gaz s'écrit

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \frac{1}{2} m v_i^2 \\ &= \frac{p_i^2}{2m} \end{aligned}$$

où le module de la vitesse  $v_i$  de chaque particule varie de 0 à  $+\infty$ .

---

#### 2.1 Expression du facteur de dégénérescence $g_i$

La relation (1.9) p 12 donnant l'ensemble des états quantiques accessibles à un quanton d'énergie  $\varepsilon_i$ , peut aussi s'écrire

$$\frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_{ix}^2}{a^2 \varepsilon_i} + \frac{n_{iy}^2}{b^2 \varepsilon_i} + \frac{n_{iz}^2}{c^2 \varepsilon_i} \right) = 1$$

qui est de la forme

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} + \frac{z^2}{C^2} = 1$$

avec

$$x = n_{ix}, \quad y = n_{iy}, \quad z = n_{iz}, \quad A^2 = \frac{8ma^2}{h^2} \varepsilon_i, \quad B^2 = \frac{8mb^2}{h^2} \varepsilon_i, \quad C^2 = \frac{8mc^2}{h^2} \varepsilon_i$$

C'est l'équation d'un ellipsoïde de paramètres  $A, B, C$  (longueurs des trois demi-axes). Chaque point de coordonnées entières ( $n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}$ ) intérieur à cet ellipsoïde, représente un état quantique accessible à un quanton d'énergie  $\varepsilon_i$ . D'après (1.8) page 12, les nombres quantiques  $n_{ix}, n_{iy}$  et  $n_{iz}$  sont positifs. Nous ne devons prendre en compte que la partie positive de l'ellipsoïde, la moitié selon chaque axe, c.-à-d. le huitième ( $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$ ) de son volume. Le facteur de dégénérescence (le nombre d'états quantiques accessibles pour une même énergie, ou une même quantité de mouvement, d'un quanton) est donné par :

$$\begin{aligned} g_i &= \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi ABC \\ &= \frac{\pi}{6} \times \frac{a}{h} \sqrt{8m\varepsilon_i} \times \frac{b}{h} \sqrt{8m\varepsilon_i} \times \frac{c}{h} \sqrt{8m\varepsilon_i} \\ &= \frac{1}{h^3} \times V \times \frac{4}{3} \pi p_i^3 \end{aligned}$$

Interprétons ce résultat. Considérons l'espace à 6 dimensions  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , appelé espace des phases. L'hyper-volume de cet espace est la multiplication du volume  $V$  de l'espace ordinaire accessible au quanton et du volume de l'espace de sa quantités de mouvement  $4/3 \times \pi p_i^3$ . Il n'est pas possible de localiser un quanton dans un hyper-volume inférieur à  $h^3$  car  $g_i \geq 1$ . Cela nous amène à considérer que l'espace des phases est divisé en cellules d'hyper-volume  $h^3$ , correspondant chacune à un état quantique, c.-à-d. aux sous-niveaux d'énergie du § 1.3 page 4. Pour les fermions, un facteur de dégénérescence supplémentaire dû au spin intervient dans  $g_i$ . Une cellule de l'espace des phases peut contenir plusieurs fermions de même espèce, à condition que leurs spin soient différents. Ce facteur vaut  $2(S/\hbar) + 1$ , où  $S$  est le moment cinétique de spin de la particule. Pour les électrons, les neutrons et les protons, dont le moment cinétique de spin est  $\hbar/2$ , ce facteur vaut 2. Les photons ont aussi un facteur de dégénérescence supplémentaire valant 2, dû à leurs deux états de polarisation droite et gauche.

En coordonnées rectangulaires le facteur de dégénérescence s'écrit :

$$g_i = \frac{1}{h^3} \int_x \int_y \int_z \int_{p_x} \int_{p_y} \int_{p_z} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (2.2)$$

Revenons à la fonction de partition (2.1) page précédente :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^3} \int_x \int_y \int_z \int_{p_x} \int_{p_y} \int_{p_z} e^{-\varepsilon_i/(kT)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{m^3 V}{h^3} \int_{v_x} \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{m^3 V}{h^3} \int_{v_x} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x \int_{v_y} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_y \int_{v_z} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_z \end{aligned}$$

$v_x, v_y$  et  $v_z$  varient de  $-\infty$  à  $+\infty$ , et par symétrie :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{m^3 V}{h^3} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/(2kT)} dv_x \right]^3 \\ &= \frac{m^3 V}{h^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-av_x^2} dv_x \right)^3 \end{aligned}$$

où  $a = m/(2kT)$ . Avec l'intégrale de Gauss (cf. annexe 8.3 page 45)  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$

$$\begin{aligned} Z &= \frac{m^3 V}{h^3} \left( \sqrt{\frac{2kT\pi}{m}} \right)^3 \\ &= \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$Z$  est donc une fonction de la température et du volume  $Z = Z(T, V)$ .

## 2.2 Expression de l'énergie interne $U$

L'énergie interne  $U$  peut s'exprimer à l'aide de la fonction de partition  $Z$ . À l'équilibre thermodynamique, (1.11) page 13 donne

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i^0 \\ &= \frac{N}{Z} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \end{aligned}$$

Dérivons la fonction de partition par rapport à  $T$  à volume constant. D'après (2.1) page 15 :

$$\begin{aligned} Z(T, V) &= \sum_{i=1}^k g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \\ \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V &= \sum_{i=1}^k g_i \frac{\varepsilon_i}{kT^2} e^{-\varepsilon_i/(kT)} \\ &= \frac{1}{kT^2} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned} U &= \frac{NkT^2}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \\ &= NkT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

Pour l'énergie interne de translation prenons le logarithme népérien de (2.3) de la présente page :

$$\begin{aligned} \ln Z &= \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \ln(2\pi mkT) \\ &= \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \ln(2\pi mk) + \frac{3}{2} \ln T \\ \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V &= \frac{3}{2T} \end{aligned}$$

d'où

$U = \frac{3}{2} NkT$

(2.4)



## Chapitre 3

# ENTROPIE

### Sommaire

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1 Relation entre entropie et nombre de complexions . . . . .         | 19 |
| 3.2 L'entropie en statistique classique de Maxwell-Boltzmann . . . . . | 20 |
| 3.3 Le paradoxe de Gibbs . . . . .                                     | 21 |

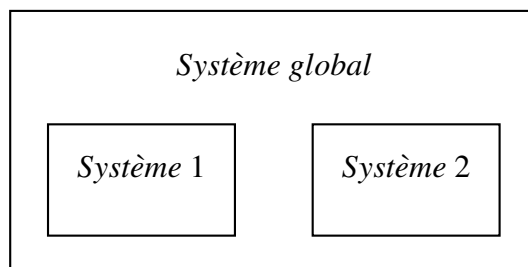
### 3.1 Relation entre entropie et nombre de complexions

Lorsqu'un gaz est à l'équilibre nous avons à la fois :

- en thermodynamique générale l'entropie  $S$  est maximale
- en thermodynamique statistique le nombre de complexions  $W$  est maximal

Ludwig Boltzmann a supposé qu'il existait une fonction  $f$  croissante telle que  $S = f(W)$  de sorte que quand  $W$  est maximal,  $S$  est aussi maximale.

Nous pouvons déterminer cette fonction en considérant un système isolé, à l'équilibre, constitué de deux sous-systèmes isolés :



L'entropie du système global est  $S = S_1 + S_2$ .

Le nombre de complexions du système 1 est  $W_1$ , celui du système 2 est  $W_2$ . À chaque complexion

du système 1 correspond une complexion du système 2. Le système global a donc

$$W = W_1 W_2$$

complexions possibles.

Par conséquent la fonction  $f$  est un logarithme, car sous cette hypothèse nous avons  $S_1 = \log_a W_1$  et  $S_2 = \log_a W_2$ , et les entropies des sous-systèmes s'additionnent alors que leurs nombres de complexions se multiplient :

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 &= \log_a W_1 + \log_a W_2 \\ S &= \log_a (W_1 W_2) \\ &= \log_a W \end{aligned}$$

La base  $a$  du logarithme étant indéterminée, on écrit

$$\begin{aligned} \log_a W &= \frac{\ln W}{\ln a} \\ &= k_B \ln W \end{aligned}$$

où la valeur de la constante de Boltzmann  $k_B$  est déterminée expérimentalement :

$$k_B \approx 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

La *formule de Boltzmann* s'écrit :

$$S = k_B \ln W \quad (3.1)$$

Ainsi, lorsqu'un gaz tend vers son état d'équilibre,  $W$  tend vers sa valeur maximale  $W^0$ , et l'entropie augmente.

## 3.2 L'entropie en statistique classique de Maxwell-Boltzmann

Dans la formule (3.1) de la présente page de Boltzmann, (1.1) page 6 donne l'expression de  $W_{M.B.}$  :

$$\begin{aligned} S &= k \ln W_{M.B.} \\ &= k \ln \left( N! \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) \\ &= k \left[ \ln N! + \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) \right] \end{aligned}$$

En utilisant l'approximation de Stirling (cf. annexe 8.1 page 43) pour  $n_i \gg 1$  :

$$\begin{aligned} S &= k \left[ N \ln N - N + \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \right] \\ &= k \left( N \ln N + \sum_{i=1}^k n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \right) \end{aligned}$$

Nous cherchons l'entropie à l'équilibre thermodynamique, donc avec  $n_i = n_i^0$ . En se servant de (1.6) page 9,

$$\begin{aligned} n_i^0 &= \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \\ \frac{g_i}{n_i^0} &= \frac{Z}{N} e^{\varepsilon_i/(kT)} \\ \ln \left( \frac{g_i}{n_i^0} \right) &= \ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{kT} \end{aligned}$$

par conséquent,

$$\begin{aligned} S &= k \left[ N \ln N + \sum_{i=1}^k n_i \left( \ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \\ &= k \left( N \ln N + N \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{kT} \right) \end{aligned}$$

L'entropie en statistique classique de Maxwell-Boltzmann s'écrit :

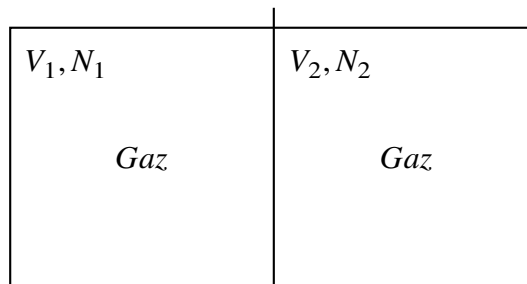
$$S = kN \ln Z + \frac{U}{T}$$

### 3.3 Le paradoxe de Gibbs

Calculons l'entropie pour un gaz parfait monoatomique. Dans la relation précédente, injectons les relations (2.3) page 17 et (2.4) page 17 :

$$\begin{aligned} S &= kN \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right] + \frac{(3/2) NkT}{T} \\ &= kN \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

Considérons une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique à la température  $T$ . Séparons l'enceinte en deux volumes  $V_1$  et  $V_2$  grâce à une cloison amovible :



Calculons la variation d'entropie lorsque l'on retire la cloison. L'entropie initiale est la somme des entropies des deux gaz dans leur volume respectif,  $V_1$  et  $V_2$  :

$$S_{initiale} = kN_1 \left[ \ln V_1 + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] + kN_2 \left[ \ln V_2 + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

L'entropie finale est la somme des entropies des gaz dans le volume final  $V_1 + V_2$

$$S_{finale} = kN_1 \left[ \ln(V_1 + V_2) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] + kN_2 \left[ \ln(V_1 + V_2) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

La variation d'entropie  $\Delta S$  s'écrit :

$$S_{finale} - S_{initiale} = kN_1 \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + kN_2 \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Cette variation d'entropie est positive, ce qui signifie que chaque fois que l'on remet et que l'on enlève la cloison, l'entropie augmente ! Pourtant nous savons que d'un point de vue macroscopique il ne se passe rien lorsqu'on effectue cette opération. Le système revient dans sa configuration initiale, le processus est réversible et nous devrions avoir  $\Delta S = 0$ .

En thermodynamique classique, l'entropie est une variable extensive. Si nous doublons les variables extensives, le nombre de particules  $N$  en même temps que le volume  $V$ , l'entropie doit doubler de valeur. Or nous voyons que ce n'est pas le cas si nous utilisons (3.2) page précédente. Pour résoudre ce problème, nous devons considérer que les particules du gaz sont indiscernables, car sous cette hypothèse nous nous assurons qu'il ne se passe absolument rien lorsque l'on enlève la cloison. L'indiscernabilité est une propriété purement quantique qui n'a pas d'équivalent classique. Les statistiques avec des particules indiscernables sont appelées « statistiques quantiques ».

## Chapitre 4

# STATISTIQUES QUANTIQUES

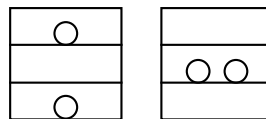
### Sommaire

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1 Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée . . . . .             | 24 |
| 4.2 Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact . . . . .           | 25 |
| 4.3 Statistique de Bose-Einstein . . . . .                          | 26 |
| 4.4 Statistique de Fermi-Dirac . . . . .                            | 28 |
| 4.5 Entropie en statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée . . . . . | 29 |

**Exemple 4.0.1.** On reprend les même hypothèses de départ que dans l'ex. 1.1.1 page 2, mais avec des boules indiscernables.

- $N = 2$
- $U = 2 \text{ J}$
- $\varepsilon_1 = 0 \text{ J}, \varepsilon_2 = 1 \text{ J}, \varepsilon_3 = 2 \text{ J}$
- les boules sont indiscernables

Les différentes répartitions possibles sont alors :

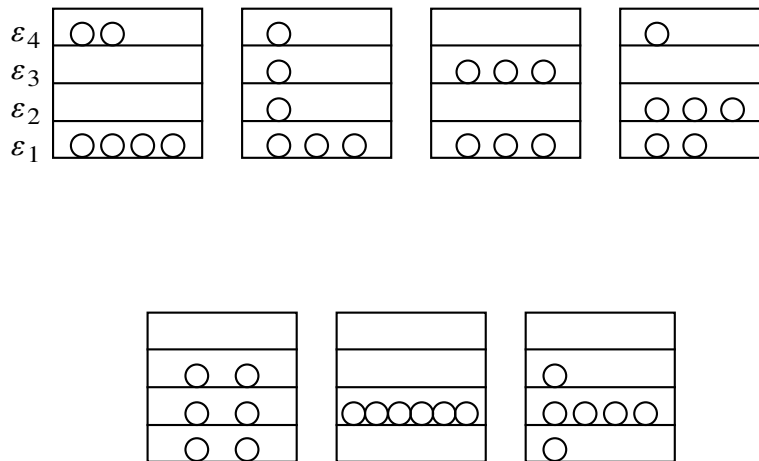


Il y a donc deux états macroscopiques équiprobables, puisque réalisés chacun par une seule complexion.

**Exemple 4.0.2.** Hypothèses de départ :

- $N = 6$
- $U = 6 \text{ J}$
- $\varepsilon_1 = 0 \text{ J}, \varepsilon_2 = 1 \text{ J}, \varepsilon_3 = 2 \text{ J}, \varepsilon_4 = 3 \text{ J}$
- les boules sont indiscernables

Les différentes répartitions possibles sont les suivantes :



Les états macroscopiques sont réalisés chacun par une seule complexion puisque les boules sont indiscernables. Ils sont donc équiprobables. Les deux exemples précédents montrent que la discernabilité ou l'indiscernabilité des particules change les probabilités de réalisation des états macroscopiques.

## 4.1 Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée

On reprend le raisonnement de la statistique classique de Maxwell-Boltzmann du § 1.4 page 5, mais avec des particules indiscernables.

- a) Quel est le nombre de façons de disposer  $n_1$  particules indiscernables sur un niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré  $g_1$  fois ?

Par rapport au résultat obtenu lorsque les particules sont discernables,  $g_1^{n_1}$ , toutes les permutations de particules sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  sont des configurations identiques, puisque les particules sont maintenant indiscernables.

La réponse est donc  $g_1^{n_1}/n_1!$

Nous verrons au § 4.2 page suivante suivant, que ce raisonnement n'est pas tout à fait exact, et n'est valable que lorsque  $g_1 \gg n_1$ .

- b) Quel est le nombre de façons de disposer  $n_2$  particules indiscernables sur un niveau d'énergie  $\varepsilon_2$  dégénéré  $g_2$  fois ?

$$g_2^{n_2}/n_2!$$

- c) Quel est le nombre de façons de disposer  $n_1$  particules indiscernables sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré  $g_1$  fois, et  $n_2$  particules sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_2$  dégénéré  $g_2$  fois ?

$$g_1^{n_1}/n_1! \times g_2^{n_2}/n_2!$$

- d) Quel est le nombre de façons de disposer  $N$  particules indiscernables sur  $k$  niveaux d'énergie dégénérés ?

La statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée s'écrit :

$$W_{M.B.C.} = \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (4.1)$$

En effet, si l'on compare avec la statistique de Maxwell-Boltzmann (1.1) page 6, il n'est plus question ici de permuter les particules du niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  avec celles du niveau d'énergie  $\varepsilon_2$  puisqu'elles sont indiscernables.

## 4.2 Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact

Prenons un cas simple, pour lequel il n'y a qu'un seul niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré trois fois. Les hypothèses de départ sont les suivantes :

- $n_1 = 2$
- $U = 2 \text{ J}$
- $\varepsilon_1 = 1 \text{ J}$
- $g_1 = 3$

Les différentes répartitions sur les trois sous-niveaux du niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  sont les suivantes :

$$\varepsilon_1 \left\{ \begin{array}{c} \text{oo} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} g_3 \\ g_2 \\ g_1 \end{array} \begin{array}{c} \text{o} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{o} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{oo} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{o} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{oo} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$$

Il n'y a qu'un seul état macroscopique possible, est son nombre de complexions est  $W = 6$ .

Appliquons la statistique de Maxwell-Boltzmann pour des particules indiscernables :

$$\begin{aligned} W_{M.B.C.} &= \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \\ &= \frac{g_1^{n_1}}{n_1!} = \frac{3^2}{2!} = 4,5 \end{aligned}$$

Ce n'est pas le bon résultat, et de plus il est non entier ce qui est impossible. Reprenons le raisonnement et montrons qu'il y a une approximation. Supposons que les deux particules soient discernables, les différentes répartitions possibles sur les sous-niveaux d'énergie de  $\varepsilon_1$  sont les suivantes :

$$\varepsilon_1 \left\{ \begin{array}{c} \text{A B} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{A B} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{A} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{B} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{A B} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$$

Nous avons donc  $W = 9$ . Puis nous admettons que chaque état microscopique apparaît autant de fois qu'il y a de permutations possibles entre les particules de départ, c.-à-d.  $2!$  fois. Or, comme on le voit, ceci est faux lorsque les particules sont sur le même sous-niveau d'énergie.

En effet,

nous avons  $\begin{array}{|c|c|} \hline A & B \\ \hline \hline \hline \end{array}$  mais pas  $\begin{array}{|c|c|} \hline B & A \\ \hline \hline \hline \end{array}$

car ces complexions sont équivalentes, que les particules soient discernables ou indiscernables. De même,

nous avons  $\begin{array}{|c|c|} \hline A & B \\ \hline \hline \hline \end{array}$  mais pas  $\begin{array}{|c|c|} \hline B & A \\ \hline \hline \hline \end{array}$

alors que nous avons bien :

$\begin{array}{|c|} \hline A \\ \hline B \\ \hline \hline \end{array}$  et  $\begin{array}{|c|} \hline B \\ \hline A \\ \hline \hline \end{array}$

Cependant, quand  $g_1$  est très supérieur à  $n_1$ , les cas où les particules sont sur le même sous-niveau deviennent minoritaires par rapport au cas où elles sont sur des sous-niveaux différents. Le gaz est faiblement dégénéré et la formule de Maxwell-Boltzmann tend vers la bonne valeur car les différents états microscopiques apparaissent quasiment tous  $n_1!$  fois. On peut alors passer du cas discernable au cas indiscernables en divisant par  $n_1!$ . Notez bien que la condition  $g_1 \gg 1$  n'est pas suffisante puisqu'il faut  $g_1 \gg n_1$ .

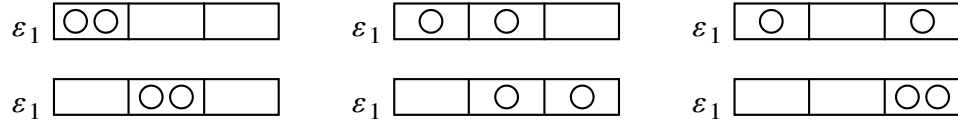
### 4.3 Statistique de Bose-Einstein

Pour éviter l'approximation de la statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée, on peut utiliser une représentation avantageuse. Dans ce qui suit les niveaux d'énergie sont représentés par des boîtes. Les sous-niveaux d'énergie, correspondant aux cellules de l'espace des phases, sont les compartiments de ces boîtes, et sont séparés par des cloisons. Pour obtenir le nombre de complexions d'un niveau d'énergie nous permutons les particules et les cloisons de ce niveau.

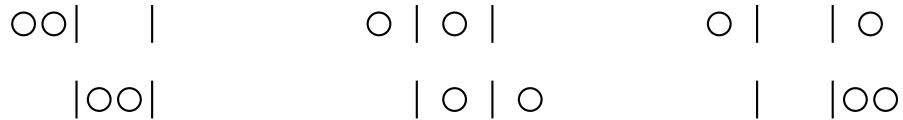
**Exemple 4.3.1.** Reprenons les mêmes hypothèses de départ qu'au § 4.2 page précédente. Il n'y a qu'un seul niveau d'énergie  $\varepsilon_1$ , dégénéré trois fois.

- $n_1 = 2$
- $U = 2 \text{ J}$
- $\varepsilon_1 = 1 \text{ J}$
- $g_1 = 3$

En utilisant la représentation de Bose-Einstein, nous avons :



Soit  $W = 6$ . Cela revient bien à permuter les deux cloisons intérieures et les deux particules, comme ceci :



Pour le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$ , le résultat est obtenu par permutation des  $n_1$  particules et des  $g_1 - 1$  cloisons, puis division par les permutations qui redonnent la même complexion, c.-à-d. les cloisons internes entre-elles et les particules entre-elles, puisqu'elles sont indiscernables. Le nombre de complexions  $W_1$  pour le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  est donc :

$$W_1 = \frac{(n_1 + g_1 - 1)!}{n_1!(g_1 - 1)!} = \frac{4!}{2!2!} = 6$$

Pour plusieurs niveaux d'énergie dégénérés, le résultat final est le produit des différentes complexions  $W_i$ , d'où l'expression de la statistique de Bose-Einstein :

$$W_{B.E.} = \prod_{i=1}^k \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (4.2)$$

Les particules qui obéissent à la statistique de Bose-Einstein s'appellent des bosons, ce sont les particules d'interaction. Le boson du champ électromagnétique est le photon, celui de l'interaction forte est le gluon, ceux de l'interaction faible sont le  $W^+$ , le  $W^-$ , et le  $Z^0$ . Les mésons (pion, kaon,  $\rho$ ,  $B^0$ ,  $\eta_c$ ) et les phonons sont aussi des bosons. Le graviton, qu'il reste à mettre en évidence, serait le boson de l'interaction gravitationnelle. Les bosons peuvent se trouver à plusieurs dans le même état quantique, autrement dit, à plusieurs sur le même sous-niveau d'énergie.

## 4.4 Statistique de Fermi-Dirac

Dans cette statistique, les quantons obéissent au principe d'exclusion de Pauli : au maximum  $2(S/\hbar) + 1$  quantons peuvent occuper un même sous-niveau d'énergie, où  $S$  est le moment cinétique de spin de la particule. Par conséquent, dans cette statistique nous aurons toujours :

$$g_i \geq N_i$$

Ces quantons sont appelées des fermions et constituent la matière. Le proton, le neutron, les leptons (l'électron, les neutrinos, les muons, les tauons) et les quarks (up, down, top, bottom, charm, strange) sont des fermions. Les baryons sont des fermions mais ne sont pas des particules élémentaires.

Au § 1.6 page 9, nous avons vu qu'en mécanique ondulatoire on associe à chaque quanton une fonction d'onde complexe  $\psi$ , solution de l'équation de Schrödinger. Le physicien allemand Max Born a donné sans démonstration l'interprétation physique de la fonction d'onde  $\psi$  : la probabilité  $dP$  qu'un quanton se trouve à l'instant  $t$  dans un élément de volume  $d\mathbf{r} = dx dy dz$ , est donnée par

$$dP = \|\psi(\mathbf{r}, t)\|^2 d\mathbf{r}$$

Le carré du module de la fonction d'onde complexe  $\psi$  associée au quanton est donc égale à la densité de probabilité de présence du quanton. La fonction d'onde d'un système de deux quantons en interaction s'écrit  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ , et la probabilité que le quanton 1 se trouve dans le volume  $d\mathbf{r}_1$  centré en  $\mathbf{r}_1$ , et le quanton 2 dans le volume  $d\mathbf{r}_2$  centré en  $\mathbf{r}_2$ , est donnée par

$$dP = \|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

On peut généraliser cette dernière égalité à un nombre quelconque de quantons. Au § 3.3 page 21, nous avons vu que nous devons considérer que les quantons sont indiscernables, autrement dit, que

$$\|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)\|^2 = \|\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t)\|^2$$

dont on déduit les deux possibilités :

$$\begin{cases} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = +\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) \end{cases} \quad (4.3a)$$

$$\begin{cases} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t) \end{cases} \quad (4.3b)$$

Nous allons montrer que

- lorsque le signe est positif les quantons sont des bosons et ils obéissent à la statistique de Bose-Einstein
- lorsque le signe est négatif, les quantons sont des fermions et ils obéissent à la statistique de Fermi-Dirac et au principe d'exclusion de Pauli

Dans le cas où l'interaction entre les quantons peut être négligée, le Hamiltonien  $H$  de la fonction d'onde  $\psi$  du système formé par les deux quantons est simplement la somme des Hamiltoniens  $H_1$  et  $H_2$  de chaque fonction d'onde  $\varphi$ . On peut alors appliquer la méthode de séparation des variables et chercher la fonction d'onde  $\psi$  sous la forme du produit des fonctions d'ondes  $\varphi$  des deux quantons. Nous avons donc :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \varphi_1(\mathbf{r}_1, t) \varphi_2(\mathbf{r}_2, t)$$

Pour les bosons la fonction d'onde  $\psi$  doit être symétrique pour respecter la propriété (4.3a) :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = C [\varphi_1(\mathbf{r}_1, t) \varphi_2(\mathbf{r}_2, t) + \varphi_1(\mathbf{r}_2, t) \varphi_2(\mathbf{r}_1, t)]$$

où  $C$  est un nombre réel, appelé facteur de normalisation, qui assure que la probabilité de trouver les deux quantons quelque part dans l'espace vaut l'unité. Pour les fermions la fonction d'onde  $\psi$  doit être antisymétrique pour respecter la propriété (4.3b) :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = C [\varphi_1(\mathbf{r}_1, t) \varphi_2(\mathbf{r}_2, t) - \varphi_1(\mathbf{r}_2, t) \varphi_2(\mathbf{r}_1, t)]$$

On remarque alors que si les quantons sont au même endroit,  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ , la fonction d'onde  $\psi$  des deux fermions est nulle. Cela n'ayant aucun sens, on en conclut que deux fermions ne peuvent occuper le même état quantique, ce qui constitue le *principe d'exclusion de Pauli*. Plus précisément, *deux fermions ne peuvent s'approcher à une distance inférieure à la longueur d'onde  $\lambda$  de de Broglie associée à ces particules*.

Considérons la répartition de  $n_1$  particules sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_1$  dégénéré  $g_1$  fois. Son nombre de complexions  $W_1$  est donné par les permutations de l'ensemble des places occupées et des places vides. Si l'on permute tout ce qui se trouve dans les  $g_1$  sous-niveaux, soit  $g_1!$  permutations, nous aurons aussi permuté les particules indiscernables entre-elles et les places vides entre-elles. Il faut donc diviser  $g_1!$  par  $n_1!$  et par  $(g_1 - n_1)!$

$$W_1 = \frac{g_1!}{n_1! (g_1 - n_1)!}$$

Pour plusieurs niveaux d'énergie dégénérés, on effectue le produit des différentes complexions  $W_i$  pour obtenir la statistique de Fermi-Dirac :

$$W_{F.D.} = \prod_{i=1}^k \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (4.4)$$

Dans les cas de faible dégénérescence,  $g_i \gg n_i$ , cette statistique tend aussi vers la statistique de Maxwell-Boltzmann des particules indiscernables. En effet, les cas où les particules se regroupent sur le même sous niveau deviennent minoritaires et le principe d'exclusion de Pauli perd alors de son importance.

## 4.5 Entropie en statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée

Dans la formule de Boltzmann (3.1) page 20, remplaçons  $W_{M.B.C}$  grâce à (4.1) page 25 :

$$\begin{aligned} S &= k \ln W_{M.B.C.} \\ &= k \ln \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \\ &= k \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \\ &= k \left( N + \sum_{i=1}^k n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \right) \end{aligned}$$

On cherche l'entropie à l'équilibre thermodynamique, donc avec  $n_i = n_i^0$ . À partir de (1.11) page 13 :

$$\begin{aligned} n_i^0 &= \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} \\ \frac{g_i}{n_i^0} &= \frac{Z}{N} e^{\varepsilon_i/(kT)} \\ \ln \left( \frac{g_i}{n_i^0} \right) &= \ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{kT} \end{aligned}$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} S &= k \left[ N + \sum_{i=1}^k n_i \left( \ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \\ &= k \left( N + N \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{kT} \right) \\ &= kN \left( \ln \frac{Z}{N} + 1 \right) + \frac{U}{T} \end{aligned}$$

Calculons l'entropie pour un gaz parfait monoatomique à partir de l'expression de la fonction de partition  $Z$ , relation (2.3) page 17, et de l'expression de l'énergie interne  $U$ , relation (2.4) page 17

$$\begin{aligned} S &= kN \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right] + 1 \right\} + \frac{(3/2) N k T}{T} \\ &= kN \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + 1 \right] + \frac{3}{2} kN \end{aligned}$$

L'entropie en statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée s'écrit

$$S = kN \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

qui est la *formule de Sackur-Tétrode*. Nous pouvons vérifier que l'entropie est bien une variable extensive en statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée : sa valeur est doublée lorsque l'on double à la fois le nombre de particules  $N$  et le volume  $V$ . Elle respecte le caractère additif que lui attribue la thermodynamique macroscopique.

## Chapitre 5

### RÉPARTITION LA PLUS PROBABLE

#### Sommaire

|                                                      |           |
|------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.1 En Statistique de Bose-Einstein</b> . . . . . | <b>31</b> |
| <b>5.2 En Statistique de Fermi-Dirac</b> . . . . .   | <b>32</b> |

#### 5.1 En Statistique de Bose-Einstein

Il s'agit de trouver le maximum de la fonction  $W_{B.E.}(n_i)$  donnée par (4.2) page 27 :

$$\begin{aligned} d \prod_{i=1}^k \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} &= 0 \\ d \ln \prod_{i=1}^k \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} &= 0 \\ d \sum_{i=1}^k \{ \ln [(n_i + g_i - 1)!] - \ln(n_i!) - \ln [(g_i - 1)!] \} &= 0 \end{aligned}$$

Si l'on suppose  $n_i \gg 0$  on peut utiliser l'approximation de Stirling (cf. annexe 8.1 page 43) :

$$\begin{aligned} d \sum_{i=1}^k \{ (n_i + g_i - 1) \ln(n_i + g_i - 1) - (n_i + g_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i - \ln [(g_i - 1)!] \} &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[ \ln(n_i + g_i - 1) dn_i + (n_i + g_i - 1) \frac{dn_i}{n_i + g_i - 1} - \ln n_i dn_i - n_i \frac{dn_i}{n_i} \right] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{n_i + g_i - 1}{n_i} \right) dn_i &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{n_i + g_i}{n_i} \right) dn_i &\approx 0 \end{aligned}$$

Comme au § 1.5 page 7, pour prendre en compte les contraintes sur le nombre  $N$  de particules et sur l'énergie interne  $U$  on introduit les relations (1.3) et (1.4) page 8 avec les deux multiplicateurs de Lagrange,  $\alpha'$  et  $\beta'$  :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{n_i + g_i}{n_i} \right) dn_i - \alpha' \sum_{i=1}^k dn_i - \beta' \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[ \ln \left( \frac{n_i + g_i}{n_i} \right) - \alpha' - \beta' \varepsilon_i \right] dn_i &= 0 \\ \forall i = 1, \dots, k \quad \ln \left( \frac{n_i + g_i}{n_i} \right) - \alpha' - \beta' \varepsilon_i &= 0 \end{aligned}$$

On isole le nombre de quanta  $n_i$  par niveau d'énergie :

$$\begin{aligned} 1 + \frac{g_i}{n_i} &= e^{(\alpha' + \beta' \varepsilon_i)} \\ g_i &= n_i (e^{\alpha'} e^{\beta' \varepsilon_i} - 1) \end{aligned}$$

La répartition la plus probable en statistique de Bose-Einstein pour  $n_i^0 \gg 0$  s'écrit :

$$n_i^0 = \frac{g_i}{e^{\alpha'} e^{\beta' \varepsilon_i} - 1} \quad (5.1)$$

Les multiplicateurs de Lagrange  $\alpha'$  et  $\beta'$  sont déterminés au § 6 page 35.

## 5.2 En Statistique de Fermi-Dirac

Il s'agit de trouver le maximum de la fonction  $W_{F.D.}(n_i)$  donnée par (4.4) page 29.

$$\begin{aligned} d \prod_{i=1}^k \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} &= 0 \\ d \ln \prod_{i=1}^k \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} &= 0 \\ d \sum_{i=1}^k \{ \ln(g_i!) - \ln(n_i!) - \ln[(g_i - n_i)!] \} &= 0 \end{aligned}$$

Pour utiliser l'approximation de Stirling pour le terme  $\ln[(g_i - n_i)!]$ , nous nous plaçons dans le cas général d'un gaz peu dégénéré, pour lequel  $g_i \gg n_i$ . De plus, on utilise aussi l'approximation de Stirling pour  $n_i \gg 0$ .

$$\begin{aligned} d \sum_{i=1}^k [g_i \ln g_i - g_i - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) + (g_i - n_i)] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[ -\ln n_i dn_i - n_i \frac{dn_i}{n_i} + \ln(g_i - n_i) dn_i + (g_i - n_i) \frac{dn_i}{g_i - n_i} \right] &\approx 0 \\ \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{g_i - n_i}{n_i} \right) dn_i &\approx 0 \end{aligned}$$

Comme en statistique de Bose-Einstein, pour prendre en compte les contraintes sur le nombre de particules et sur l'énergie interne on introduit deux multiplicateurs de Lagrange,  $\alpha''$  et  $\beta''$  :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \ln \left( \frac{g_i - n_i}{n_i} \right) dn_i - \alpha'' \sum_{i=1}^k dn_i - \beta'' \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \left[ \ln \left( \frac{g_i - n_i}{n_i} \right) - \alpha'' - \beta'' \varepsilon_i \right] dn_i &= 0 \\ \forall i = 1, \dots, k \quad \ln \left( \frac{g_i - n_i}{n_i} \right) - \alpha'' - \beta'' \varepsilon_i &= 0 \end{aligned}$$

On isole le nombre de quantons  $n_i$  par niveau d'énergie,

$$\begin{aligned} \frac{g_i}{n_i} - 1 &= e^{(\alpha'' + \beta'' \varepsilon_i)} \\ g_i &= n_i (e^{\alpha''} e^{\beta'' \varepsilon_i} + 1) \end{aligned}$$

$$\boxed{n_i^0 = \frac{g_i}{e^{\alpha''} e^{\beta'' \varepsilon_i} + 1}} \quad (5.2)$$

qui est la répartition la plus probable en statistique de Fermi-Dirac, pour  $g_i \gg n_i^0 \gg 0$ , autrement dit pour un gaz peu dégénéré. Les multiplicateurs de Lagrange,  $\alpha''$  et  $\beta''$ , sont déterminés au § 6 page 35.



## Chapitre 6

# PARAMÈTRES DES STATISTIQUES QUANTIQUES

### Sommaire

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.1 Paramètres $\beta'$ et $\beta''$ des statistiques quantiques . . . . .   | 35 |
| 6.2 Paramètres $\alpha'$ et $\alpha''$ des statistiques quantiques . . . . . | 36 |

On commence par les paramètres  $\beta'$  et  $\beta''$  qui sont plus simples à déterminer que  $\alpha'$  et  $\alpha''$ .

### 6.1 Paramètres $\beta'$ et $\beta''$ des statistiques quantiques

Montrons que les paramètres  $\beta'$  et  $\beta''$  sont indépendants de la statistique considérée, et constituent par conséquent un unique paramètre  $\beta$ . Pour cela on considère un mélange de particules obéissant à deux statistiques différentes. Le nombre total de complexions est le produit des deux complexions :

$$W = W_1(n_i) W_2(n'_j)$$
$$\ln W = \ln W_1(n_i) + \ln W_2(n'_j)$$

$W$  doit être maximal, donc  $\ln W$  aussi :

$$d \ln W = 0$$
$$\sum_{i=1}^k \frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} dn'_j = 0$$

De plus il y a trois contraintes, les nombres  $N_1$  et  $N_2$  de particules sont fixés, ainsi que l'énergie interne  $U$  :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k n_i = N_1 & \Rightarrow \sum_{i=1}^k dn_i = 0 \\ \sum_{j=1}^{k'} n'_j = N_2 & \Rightarrow \sum_{j=1}^{k'} dn'_j = 0 \\ \sum_{i=1}^k \varepsilon_i n_i + \sum_{j=1}^{k'} \varepsilon'_j n'_j = U & \Rightarrow \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \varepsilon'_j dn'_j = 0 \end{aligned}$$

N'ayant qu'une seule contrainte sur l'énergie interne, nous n'introduisons que le paramètre  $\beta$ . On relie les quatre équations précédentes grâce à trois multiplicateurs de Lagrange,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ , et  $\beta$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^k \frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} dn'_j + \alpha \sum_{i=1}^k dn_i + \alpha' \sum_{j=1}^{k'} dn'_j + \beta \left[ \sum_{i=1}^k \varepsilon_i dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \varepsilon'_j dn'_j \right] &= 0 \\ \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) dn_i + \sum_{j=1}^{k'} \left( \frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} + \alpha' + \beta \varepsilon'_j \right) dn'_j &= 0 \end{aligned}$$

Les  $n_i$  étant indépendants des  $n'_j$

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) dn_i = 0 \\ \sum_{j=1}^{k'} \left( \frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} + \alpha' + \beta \varepsilon'_j \right) dn'_j = 0 \end{cases}$$

si bien que :

$$\begin{cases} \forall i = 1, \dots, k & \sum_{i=1}^k \frac{\partial \ln W_1}{\partial n_i} + \alpha + \beta \sum_{i=1}^k \varepsilon_i = 0 \\ \forall j = 1, \dots, k' & \sum_{j=1}^{k'} \frac{\partial \ln W_2}{\partial n'_j} + \alpha' + \beta \sum_{j=1}^{k'} \varepsilon'_j = 0 \end{cases}$$

Si nous résolvons en remplaçant les statistiques  $W_1$  et  $W_2$  par leurs expressions respectives, nous aurons le même paramètre  $\beta$ . Par conséquent, quelle que soit la statistique considérée :

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \quad (6.1)$$

## 6.2 Paramètres $\alpha'$ et $\alpha''$ des statistiques quantiques

Pour déterminer les paramètres  $\alpha'$  et  $\alpha''$  on utilise la contrainte sur  $N$ ,

$$N = \sum_{i=1}^k n_i^0$$

et l'expression des répartitions les plus probables en statistiques de Bose-Einstein, relation (5.1) page 32, et de Fermi-Dirac, relation (5.2) page 33 :

$$N = \sum_{i=1}^k \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} \pm 1} \quad \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix}$$

où  $\alpha = \alpha'$  ou  $\alpha = \alpha''$  selon la statistique considérée. Pour prendre en compte la symétrie sphérique du problème on parcourt l'espace des phases en coordonnées sphériques de position  $\rho$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$ , et de quantité de mouvement  $p_\rho$ ,  $p_\theta$ ,  $p_\varphi$ . En partant de (2.2) page 16, le facteur de dégénérescence s'écrit :

$$\begin{aligned} g_i &= \frac{1}{h^3} \int_{\rho} \int_{\theta} \int_{\varphi} \int_{p_\rho} \int_{p_\theta} \int_{p_\varphi} p_\rho^2 \sin p_\theta dp_\varphi dp_\theta dp_\rho \rho^2 \sin \theta d\varphi d\theta d\rho \\ &= \frac{V4\pi}{h^3} \int_0^{+\infty} p_\rho^2 dp_\rho \end{aligned}$$

L'énergie  $\varepsilon_i$  des particules peut s'exprimer en fonction de leur quantité de mouvement  $p_i$

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$$

d'où

$$\begin{aligned} N &= \frac{V4\pi}{h^3} \int_0^{+\infty} p_\rho^2 dp_\rho \sum_{i=1}^k \frac{1}{e^{\alpha} e^{\beta p_i^2/(2m)} \pm 1} \quad \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \\ &= \frac{V4\pi}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{p_\rho^2 dp_\rho}{e^{\alpha} e^{\beta p^2/(2m)} \pm 1} \quad \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \end{aligned}$$

et l'on est passé à une représentation continue.

On pose,

$$\begin{aligned} x &= \frac{\beta p_\rho^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad p_\rho = \sqrt{\frac{2mx}{\beta}} \\ dx &= \frac{\beta}{m} p_\rho dp_\rho \quad \Rightarrow \quad p_\rho dp_\rho = \frac{mdx}{\beta} \\ p_\rho^2 dp_\rho &= p_\rho \times p_\rho dp_\rho \\ &= \sqrt{\frac{2mx}{\beta}} \frac{mdx}{\beta} \\ &= \sqrt{2} \left( \frac{m}{\beta} \right)^{3/2} \sqrt{x} dx \end{aligned}$$

Le nombre total de particules s'écrit donc :

$$\begin{aligned} N &= \frac{V4\pi}{h^3} \sqrt{2} \left( \frac{m}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^{\alpha} e^x \pm 1} \quad \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^{\alpha} e^x \pm 1} \quad \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \end{aligned}$$

Avec (2.3) page 17 donnant  $Z$  :

$$N = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} \quad \begin{matrix} F.D. \\ B.E. \end{matrix} \quad (6.2)$$

Cette intégrale n'est pas soluble analytiquement. Nous allons chercher des solutions approchées.



## Chapitre 7

### EXPRESSIONS DES PARAMÈTRES $\alpha'$ ET $\alpha''$

#### Sommaire

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>7.1 Paramètres des statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac</b> | <b>39</b> |
| <b>7.2 Cas des bosons complètement dégénérés</b>                       | <b>42</b> |

#### 7.1 Paramètres des statistiques de Bose-Einstein et Fermi-Dirac

Cherchons les contraintes que nous avons sur ces paramètres. Au § 5.1 page 31, nous avons supposé  $n_i^0 \gg 0$ . De plus, le nombre de sous-niveaux d'énergie est un nombre positif,  $g_i > 0$ , ce qui implique pour la statistique de Bose-Einstein

$$\frac{n_i^0}{g_i} > 0$$

Avec (5.1) page 32,

$$\begin{aligned}\frac{1}{e^{\alpha'} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} &> 0 \\ e^{\alpha'} e^x - 1 &> 0 \\ e^{(\alpha' + x)} &> 1 \\ \alpha' + x &> 0\end{aligned}$$

où l'on a posé  $x = \beta \varepsilon_i$ . Pour la statistique de Fermi-Dirac nous avons la contrainte supplémentaire posée au § 5.2 page 32,

$$\begin{aligned}g_i &\gg n_i^0 \gg 0 \\ 1 &\gg \frac{n_i^0}{g_i} > 0\end{aligned}$$

Avec (5.2) page 33,

$$\begin{aligned} 1 &\gg \frac{1}{e^{\alpha''} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} > 0 \\ e^{\alpha''} e^x + 1 &\gg 1 \\ e^{(\alpha''+x)} &\gg 0 \\ \alpha'' + x &\gg 0 \end{aligned}$$

Dans (6.2) page 37, nous développons en série le terme  $[e^{(\alpha+x)} \pm 1]^{-1}$  grâce au développement en série suivant :

$$(1 \pm y)^{-1} = \sum_{m=0}^{+\infty} (\mp 1)^m y^m$$

Cette série ne converge que pour  $y < 1$ . Nous avons  $\alpha + x > 0$  donc  $e^{-(\alpha+x)} < 1$ .

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} &= \frac{1}{e^{(\alpha+x)}} \times \frac{e^{(\alpha+x)}}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} \\ &= e^{-(\alpha+x)} \times \frac{1}{1 \pm e^{-(\alpha+x)}} \\ &= e^{-(\alpha+x)} \times \sum_{m=0}^{+\infty} (\mp 1)^m e^{-m(\alpha+x)} \\ &= \sum_{m=0}^{+\infty} (\mp 1)^m e^{-(m+1)(\alpha+x)} \end{aligned}$$

En posant  $n = m + 1$

$$\frac{1}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} = \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n(\alpha+x)}$$

On injecte le développement en série dans l'expression du nombre total  $N$  de particules donné par (6.2) page 37 :

$$\begin{aligned} N &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{e^{(\alpha+x)} \pm 1} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n(\alpha+x)} \sqrt{x} dx \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n\alpha} \int_0^{+\infty} e^{-nx} \sqrt{x} dx \end{aligned}$$

On pose

$$u = nx \quad \Rightarrow \quad x = \frac{u}{n} \quad \Rightarrow \quad \sqrt{x} = \sqrt{\frac{u}{n}} \quad \text{et} \quad dx = \frac{du}{n} \quad \Rightarrow \quad \sqrt{x} dx = \frac{\sqrt{u} du}{n^{3/2}}$$

$$N = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n\alpha} \int_0^{+\infty} \frac{1}{n^{3/2}} e^{-u} \sqrt{u} du$$

Cette intégrale se calcule grâce à la fonction Gamma d'Euler (cf. annexe 8.4 page 46) :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} e^{-u} \sqrt{u} du &= \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \\ &= \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \end{aligned}$$

$N$  s'écrit maintenant,

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} Z \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} e^{-n\alpha} \frac{1}{n^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad \text{F.D.} \\
 \frac{N}{Z} &= \sum_{n=1}^{+\infty} (\mp 1)^{n-1} \frac{e^{-n\alpha}}{n^{3/2}} \quad \text{F.D.} \\
 &= e^{-\alpha} \mp \frac{1}{2^{3/2}} e^{-2\alpha} + \frac{1}{3^{3/2}} e^{-3\alpha} \mp \dots \quad \text{F.D.} \quad \text{B.E.}
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Il reste à inverser cette relation, autrement dit à exprimer  $\alpha$  en fonction de  $N/Z$ . On cherche l'expression de  $e^{-\alpha}$  sous la forme d'une série entière de  $N/Z$

$$e^{-\alpha} = a_0 + a_1 \frac{N}{Z} + a_2 \left( \frac{N}{Z} \right)^2 + a_3 \left( \frac{N}{Z} \right)^3 + \dots$$

que l'on remplace dans (7.1) de la présente page :

$$\begin{aligned}
 \frac{N}{Z} &= \left[ a_0 + a_1 \frac{N}{Z} + a_2 \left( \frac{N}{Z} \right)^2 + a_3 \left( \frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \right] \\
 &\quad \mp \frac{1}{2^{3/2}} \left[ a_0 + a_1 \frac{N}{Z} + a_2 \left( \frac{N}{Z} \right)^2 + a_3 \left( \frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \right]^2 \\
 &\quad + \frac{1}{3^{3/2}} \left[ a_0 + a_1 \frac{N}{Z} + a_2 \left( \frac{N}{Z} \right)^2 + a_3 \left( \frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \right]^3 \\
 &\quad \mp \dots \quad \text{F.D.} \quad \text{B.E.}
 \end{aligned}$$

On trouve directement

$$a_0 = 0 \quad , \quad a_1 = 1$$

Il reste

$$\frac{N}{Z} = \frac{N}{Z} + \left( a_2 \mp \frac{1}{2^{3/2}} \right) \left( \frac{N}{Z} \right)^2 + \left( a_3 \mp \frac{2a_2}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left( \frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \quad \text{F.D.} \quad \text{B.E.}$$

Pour annuler les coefficients, il faut poser

$$\begin{aligned}
 a_2 &= \pm \frac{1}{2^{3/2}} \quad \text{F.D.} \\
 a_3 &= \pm \frac{2a_2}{2^{3/2}} - \frac{1}{3^{3/2}} \\
 &= \pm \frac{2}{2^{3/2}} \left( \pm \frac{1}{2^{3/2}} \right) - \frac{1}{3^{3/2}} \\
 &= \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}}
 \end{aligned}$$

d'où

$$e^{-\alpha} = \left( \frac{N}{Z} \right) \pm \frac{1}{2^{3/2}} \left( \frac{N}{Z} \right)^2 + \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left( \frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \quad \text{F.D.} \quad \text{B.E.}$$

que l'on injecte dans (5.1) page 32, pour obtenir l'expression de la répartition la plus probable en statistique de B-E, pour  $n_i^0 \gg 0$

$$n_i^0 = \frac{g_i}{\left[ \left( \frac{N}{Z} \right) - \frac{1}{2^{3/2}} \left( \frac{N}{Z} \right)^2 + \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right) \left( \frac{N}{Z} \right)^3 + \dots \right]^{-1} e^{\varepsilon_i/(kT)} - 1}$$

Injecté dans (5.2) page 33, on obtient la répartition la plus probable en statistique de Fermi-Dirac, pour  $g_i \gg n_i^0 \gg 0$

$$n_i^0 = \frac{g_i}{\left[ \left(\frac{N}{Z}\right) + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{N}{Z}\right)^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}}\right) \left(\frac{N}{Z}\right)^3 + \dots \right]^{-1} e^{\varepsilon_i/(kT)} + 1}$$

## 7.2 Cas des bosons complètement dégénérés

$$\begin{aligned} n_i^0 &\gg g_i \\ \frac{n_i^0}{g_i} &\gg 1 \\ \frac{1}{e^{\alpha'} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} &\gg 1 \\ e^{\alpha'} e^x - 1 &\ll 1 \\ e^{(\alpha' + x)} &\ll 2 \\ \alpha' + x &\ll \ln 2 \end{aligned}$$

Or,  $\alpha'$  et  $x$  sont positifs, donc

$$\begin{aligned} \alpha' &\approx 0 \\ e^{\alpha'} &\approx 1 \end{aligned}$$

Grâce à (7.1) page précédente :

$$\begin{aligned} \frac{N}{Z} &\approx 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \frac{1}{4^{3/2}} + \dots \\ &\approx \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^{3/2}} \\ &\approx 2,612 \end{aligned}$$

## Chapitre 8

### ANNEXES

#### Sommaire

|                                                    |           |
|----------------------------------------------------|-----------|
| <b>8.1 Approximation de Stirling</b>               | <b>43</b> |
| <b>8.2 Méthode des multiplicateurs de Lagrange</b> | <b>44</b> |
| <b>8.3 Calcul de l'intégrale de Gauss</b>          | <b>45</b> |
| <b>8.4 Fonction Gamma d'Euler</b>                  | <b>46</b> |

#### 8.1 Approximation de Stirling

Commençons par calculer l'intégrale de  $\ln x$

$$\int_1^n \ln x dx$$

en intégrant par parties

$$\begin{cases} u' = 1 & \Rightarrow & u = x \\ v = \ln x & \Rightarrow & v' = \frac{1}{x} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \int_1^n \ln x dx &= [x \ln x]_1^n - \int_1^n dx \\ &= n \ln n - n + 1 \end{aligned}$$

La méthode des rectangles, de largeur unité, donne une approximation de cette intégrale lorsque  $n$  tend vers l'infini

$$\begin{aligned} \int_1^n \ln x dx &\approx \frac{\ln 1 + \ln 2}{2} + \frac{\ln 2 + \ln 3}{2} + \dots + \frac{\ln(n-1) + \ln n}{2} \\ &\approx \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln(n-1) + \frac{1}{2} \ln n \\ &\approx \ln(n!) - \frac{1}{2} \ln n \end{aligned}$$

En égalant les deux résultats, on a

$$\begin{aligned}\ln(n!) - \frac{1}{2} \ln n &\approx n \ln n - n + 1 \\ \ln(n!) &\approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln n + 1\end{aligned}$$

$$\ln(n!) \approx n \ln n - n$$

## 8.2 Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Supposons que l'on cherche l'extrémum d'une fonction  $f$  de  $k$  variables  $n_{i=1,\dots,k}$ . Au point extrémum de coordonnées  $\{n_1^0, \dots, n_k^0\}$ , la différentielle totale de  $f$  est nulle :

$$\begin{aligned}df(n_1, n_2, \dots, n_k) &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial f}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial n_k} dn_k &= 0\end{aligned}\tag{8.1}$$

Si les variables  $n_{i=1,\dots,k}$  sont indépendantes, nous avons directement,

$$\forall i = 1, \dots, k \quad \frac{\partial f}{\partial n_i} = 0\tag{8.2}$$

car les  $dn_i$  variant indépendamment, il faut annuler leurs coefficients respectifs. Lorsque les variables sont dépendantes, elles sont reliées par une contrainte

$$h(n_1, n_2, \dots, n_k) = 0\tag{8.3}$$

qui est valable en tout point, donc aussi au point extrémum. Par conséquent,  $h$  étant constante et nulle, sa différentielle totale est nulle partout, donc aussi au point extrémum :

$$\frac{\partial h}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial h}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial h}{\partial n_k} dn_k = 0\tag{8.4}$$

À ce stade, on pourrait isoler par exemple  $dn_k$  dans la relation précédente et remplacer son expression dans (8.1). En choisissant d'exprimer l'une des coordonnées en fonction des autres on rompt la symétrie, ce qui rend le problème plus difficile à résoudre. La méthode de Lagrange est la suivante :

On multiplie (8.4) par  $\lambda$  et on l'additionne avec (8.1) :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial n_1} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_1} \right) dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial n_k} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_k} \right) dn_k = 0$$

Sur les  $k$  variables,  $k - 1$  sont indépendantes puisque dans cet exemple nous n'avons qu'une seule équation de contrainte. Supposons que ce sont les  $k - 1$  premières variables qui soient indépendantes. Nous pouvons choisir  $\lambda$  de façon à éliminer le dernier coefficient, celui de  $dn_k$  :

$$\frac{\partial f}{\partial n_k} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_k} = 0$$

Il ne reste alors que les différentielles des  $k - 1$  variables indépendantes :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial n_1} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_1} \right) dn_1 + \dots + \left( \frac{\partial f}{\partial n_{k-1}} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_{k-1}} \right) dn_{k-1} = 0$$

Par conséquent, comme pour (8.2), nous avons directement

$$\forall i = 1, \dots, k - 1 \quad \frac{\partial f}{\partial n_i} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_i} = 0$$

ce qui signifie qu'après l'introduction du paramètre  $\lambda$ , toutes les variables peuvent être considérées comme indépendantes puisque

$$\forall i = 1, \dots, k \quad \frac{\partial f}{\partial n_i} + \lambda \frac{\partial h}{\partial n_i} = 0$$

La solution au problème sera donnée en terme de  $\lambda$ , qui sera déterminé par la suite grâce à l'équation de contrainte (8.3).

---

### 8.3 Calcul de l'intégrale de Gauss

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \\ I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy \end{aligned}$$

en parcourant l'espace en coordonnées polaires

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{+\infty} e^{-ar^2} dr \times r d\theta \\ &= 2\pi \int_0^{+\infty} r e^{-ar^2} dr \\ &= 2\pi \left[ -\frac{1}{2a} e^{-ar^2} \right]_0^{+\infty} \\ &= \frac{\pi}{a} \end{aligned}$$

d'où

$$I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

## 8.4 Fonction Gamma d'Euler

Elle est définie comme suit

$$\forall z \in \mathbb{C} / \operatorname{Re}(z) > 0 \quad \Gamma : z \mapsto \int_0^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

On trouve sa principale propriété en intégrant par parties :

$$\begin{cases} u' = t^{z-1} & \Rightarrow & u = \frac{1}{z} t^z \\ v = e^{-t} & \Rightarrow & v' = -e^{-t} \end{cases}$$

On a :

$$\begin{aligned} \Gamma(z) &= \left[ -\frac{1}{z} t^z e^{-t} \right]_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} \frac{1}{z} t^z e^{-t} dt \\ &= \frac{1}{z} \int_0^{+\infty} t^z e^{-t} dt \\ &= \frac{1}{z} \Gamma(z+1) \end{aligned}$$

Par conséquent nous avons la propriété

$$\Gamma(z+1) = z \Gamma(z)$$

Nous voyons que la fonction Gamma d'Euler prolonge la fonction factorielle à l'ensemble des nombres complexes, excepté pour les entiers négatifs ou nuls.

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

Nous devons maintenant trouver l'expression de  $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{+\infty} t^{-1/2} e^{-t} dt$$

On effectue le changement de variable

$$t = x^2 \quad \Rightarrow \quad dt = 2x dx$$

pour avoir :

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \int_0^{+\infty} x^{-1} e^{-x^2} 2x dx \\ &= 2 \int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx \end{aligned}$$

On retrouve l'intégrale de Gauss (cf. annexe 8.3 page précédente), avec  $a = 1$  :

$$\begin{aligned} \left[ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right]^2 &= 2 \int_0^\pi \int_0^{+\infty} e^{-r^2} dr \times r d\theta \\ &= \pi \end{aligned}$$

Donc

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

# Index

- Approximation de Stirling, 31
- Boltzmann
  - constante de, 20
  - fonction de distribution de, 8
  - formule de, 20, 29
  - hypothèses de, 4
- Bose-Einstein
  - répartition la plus probable en statistique de, 32
  - statistique de, 27, 28
- Complexions, 3–5, 23, 25, 26
- Énergie
  - cinétique, 2
  - interne, 2, 8, 17, 30
  - potentielle, 2
- Entropie, 19
  - d'un gaz parfait, 21
  - en statistique
    - classique de M-B, 21
    - de M-B corrigée, 30
  - variation d', 20, 22
- Équilibre thermodynamique, 4, 10, 13, 17, 21, 30
- État(s) macroscopique(s), 2
  - le plus probable, 4, 5
  - équiprobables, 23
- Euler fonction Gamma, 40, 46
- Fermi-Dirac statistique de, 28, 29, 33
- Fonction
  - de distribution de Boltzmann, 8
  - de partition, 9, 15–17, 30
  - Gamma d'Euler, 40, 46
- Formule de
  - Boltzmann, 20
  - Sackur-Tétrode, 30
- Gibbs paradoxe de, 21
- Indiscernabilité, 22, 24–29
- Lagrange multiplicateurs, 8, 32, 33, 36, 44
- Maxwell-Boltzmann
  - entropie en statistique
    - classique de, 21
    - corrigée de, 30
  - statistique, 29
    - classique de, 6
    - corrigée de, 25
- Multiplicateurs de Lagrange, 8, 32, 33, 36, 44
- Niveau(x)
  - d'énergie, 2, 7
  - dégénéré(s), 4
- Paradoxe de Gibbs, 21
- Pauli principe d'exclusion de, 28
- Principe d'exclusion de Pauli, 28
- Probabilité
  - d'un état, 4, 24
  - de présence, 28, 29
  - thermodynamique, 3, 7
- Sackur-Tétrode formule de, 30
- Sous-niveau(x)
  - d'énergie, 4
- Statistique
  - classique de Maxwell-Boltzmann, 5
  - de Bose-Einstein, 26, 28
  - de Fermi-Dirac, 28
  - de Maxwell-Boltzmann corrigée, 24
- Stirling approximation de, 7, 20, 31, 32, 43

