

Chapitre 1 – Physique statistique classique

I. Définitions

A la base des modèles développés en physique du solide se place une description détaillée des systèmes à décrire et formaliser. A cette fin, il semble important de préciser le vocabulaire et de définir les grandeurs qui seront utilisées tout au long de l'ouvrage.

1. Etat microscopique d'un système

Un système (Σ) se définit, comme le montre la figure 1.1 par l'existence d'une « frontière » entre lui-même et le « milieu extérieur ». Le système Σ sous étude peut-être constitué par exemple d'un ensemble de N particules, atomes ou molécules suivant le degré de raffinement utilisé pour l'étudier.

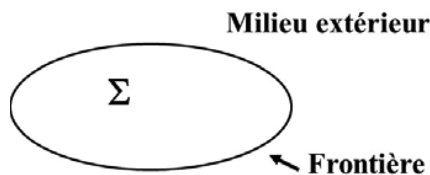


Figure 1.1 : Description schématique d'un système

Trois niveaux de description peuvent être rencontrés :

- Système isolé : aucun échange de particules et d'énergie n'est possible entre le système et le milieu extérieur ;
- Système fermé : aucun échange de particules n'est possible entre le système et le monde extérieur mais les échanges d'énergie sont possibles ;
- Système ouvert : particules et énergie peuvent être échangées entre le système et le milieu extérieur.

Les grandeurs macroscopiques caractérisant le système peuvent alors être des :

- Variables extensives : ces grandeurs sont proportionnelles à la quantité de matière présente (exemples : volume, masse, ...)
- Variables intensives : ces grandeurs sont indépendantes de la quantité de matière présente et peuvent varier localement (exemple : température)

a. Représentation d'un système

Le cas le plus fréquemment utilisé pour décrire un système est de considérer un ensemble de N particules repérées dans un système d'axes $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$.

Pour représenter l'ensemble, on a donc besoin de $6N$ paramètres :

- $3N$ paramètres pour les positions : $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N$
- $3N$ paramètres pour les vitesses : $v_{x1}, v_{y1}, v_{z1}, v_{x2}, v_{y2}, v_{z2}, \dots, v_{xN}, v_{yN}, v_{zN}$

On utilise alors deux vecteurs, appelés \vec{q} (pour les positions) et \vec{p} (pour les vitesses) qui vont nous permettre de décrire un état possible du système en considérant par exemple son énergie totale. Chacun de ces vecteurs est alors à $3N$ dimensions.

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_{1x} \\ q_{1y} \\ q_{1z} \\ \vdots \\ q_{Nx} \\ q_{Ny} \\ q_{Nz} \end{pmatrix} \quad \vec{p} = \begin{pmatrix} p_{1x} \\ p_{1y} \\ p_{1z} \\ \vdots \\ p_{Nx} \\ p_{Ny} \\ p_{Nz} \end{pmatrix}$$

\vec{p} représente l'impulsion, avec $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$ pour le $i^{\text{ème}}$ élément du système. Une seule masse sera utilisée si tous les éléments constitutifs du système sont identiques. Des masses différentes seront considérées dans le cas contraire, ce qui explique le choix simplificateur de l'impulsion comme grandeur générique de description du mouvement des éléments constitutifs du système.

Cette première approche nous permet de donner une image du système, l'état du système, dans un espace à deux dimensions que l'on appelle espace d'extension en phase ou plus simplement espace des phases, illustré figure 1.2 (symbolisé par la lettre Γ).

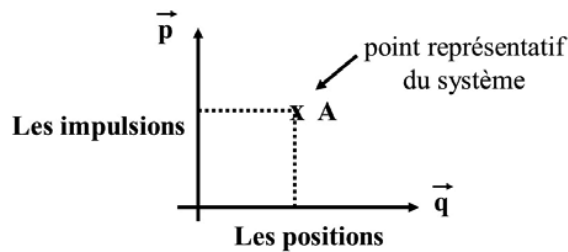


Figure 1.2 : Représentation symbolique de l'espace des phases (Γ)

Un point A dans cet espace est alors représentatif d'un état du système pour une configuration donnée de l'ensemble des éléments constitutifs du système. Néanmoins, par jeu de permutations, il est fort possible que plusieurs systèmes microscopiques dans des états différents aient le même point représentatif dans Γ .

b. Fonction de distribution

La remarque précédente nous montre qu'il va alors être important de définir la notion de fonction de distribution. Cette dernière nous indiquera comment dans l'espace Γ sont répartis tous les états microscopiques possibles. On la note : ρ .

Par conception, on pourra écrire comme propriété fondamentale pour cette fonction :

$$\int_{\Gamma} \rho(\vec{p}, \vec{q}) d\tau = 1$$

$d\tau$ est donc un élément d'intégration à 6N dimensions qui s'écrit :

$$d\tau = dq_{1x} dq_{1y} dq_{1z} \dots dq_{Nx} dq_{Ny} dq_{Nz} dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}$$

Dans ce cadre, une grandeur macroscopique sera définie comme la moyenne sur tous les états microscopiques de cette grandeur.

Soit B cette grandeur et $B(\vec{p}, \vec{q})$ sa valeur à l'échelle microscopique pour un couple (\vec{p}, \vec{q}) donné, alors :

$$B = \langle B(\vec{p}, \vec{q}) \rangle = \int_{\Gamma} B(\vec{p}, \vec{q}) \rho(\vec{p}, \vec{q}) d\tau$$

Par exemple, l'énergie totale U d'un système est l'intégrale pondérée par la fonction de distribution de l'énergie de chacun des éléments constituants du système dont l'énergie s'écrit $E(\vec{p}, \vec{q})$.

$$U = \langle E(\vec{p}, \vec{q}) \rangle = \int_{\Gamma} E(\vec{p}, \vec{q}) \rho(\vec{p}, \vec{q}) d\tau$$

2. Entropie statistique

L'entropie n'est pas une notion facile à manipuler, elle reste pourtant un incontournable pour comprendre comment ont été construites les fonctions de distribution pour les systèmes de particules. Nous nous contenterons donc des quelques définitions et propriétés nécessaires pour atteindre cet objectif. Le lecteur intéressé par ces notions pourra se plonger dans un précis de thermodynamique ou de physique statistique...

a. Définition

L'entropie est une grandeur macroscopique que l'on introduit pour faire le lien entre les différents états microscopiques possibles d'un système et l'état macroscopique de ce dernier.

Soit un système dont l'état macroscopique est donné. Cela ne suffit pas à fixer l'état microscopique dans lequel il se trouve, de nombreux états étant possibles. Supposons alors que l'on soit capable de compter ces états microscopiques et soit Ω le nombre de ces états. On définit l'entropie du système par :

$$S = k \text{Log } \Omega$$

avec k la constante de Boltzmann.

Cette grandeur caractérise le désordre du système, en d'autres termes, elle est une mesure du désordre du système.

b. Quelques propriétés de l'entropie

- L'entropie est une grandeur additive
Soient un système A avec Ω_A états microscopiques et une entropie associée $S_A = k \text{Log } \Omega_A$ et un système B avec Ω_B états microscopiques et une entropie associée $S_B = k \text{Log } \Omega_B$
alors le système A+B possède $\Omega_A \Omega_B$ états possibles mais son entropie: $S_{A+B} = k \text{Log } (\Omega_A \Omega_B) = k \text{Log } \Omega_A + k \text{Log } \Omega_B = S_A + S_B$
- Entropie pour une transformation réversible
Etat A \leftrightarrow Etat A' alors $S_A = S_{A'}$
- Entropie pour une transformation irréversible
Etat A \rightarrow Etat A' alors $S_A < S_{A'}$
- Si $T \rightarrow 0$, plus rien ne peut changer, il ne reste qu'un seul état possible, $\Omega = 1$ et donc $S \rightarrow 0$

3. De l'espace des phases au domaine des énergies

L'espace des phases reste dans le cas général une notion complexe à manipuler, notamment dans son acception dimensionnelle : $6N$ dimensions pour représenter un gaz de particules quelconques. Dans de nombreux cas et selon le problème à étudier, il est possible d'en utiliser une représentation « simplifiée » en émettant quelques hypothèses :

- (i) Hypothèse d'un gaz parfait : on suppose que toutes les particules du gaz sont identiques. La connaissance d'une suffit à connaître, par superposition, le comportement de toutes. On passe de $6N$ dimensions à 6 dimensions : 3 pour les impulsions et 3 pour les positions
- (ii) Quand on étudie une grandeur $B(\vec{p}, \vec{q})$, comme l'énergie par exemple, il est usuel de pouvoir séparer la fonction à deux variables en deux fonctions indépendantes à une variable : $B(\vec{p}, \vec{q}) = B_A(\vec{p}) + B_B(\vec{q})$. Les deux problèmes peuvent être traités indépendamment, on passe donc à 3 variables soit de position, soit d'impulsion.
- (iii) Avec les symétries spatiales, ou dans les expressions analytiques des grandeurs à étudier, on peut réduire par changement de repère les 3 variables à 1 ou 2 suivant les invariances angulaires en coordonnées cylindriques ou sphériques.

A ce stade, les expressions deviennent donc uni- ou bidimensionnelles et nous permettront de développer des modèles analytiques.

Enfin, comme va l'illustrer le paragraphe suivant, la variable d'étude choisie dans le cadre des propriétés des matériaux sera très souvent l'énergie « E », soit une seule variable d'étude à manipuler, même s'il faudra se souvenir et parfois recourir à sa correspondance dans l'espace des phases (quel que soit le nombre de dimensions considérées), comme l'illustre la figure 1.3.

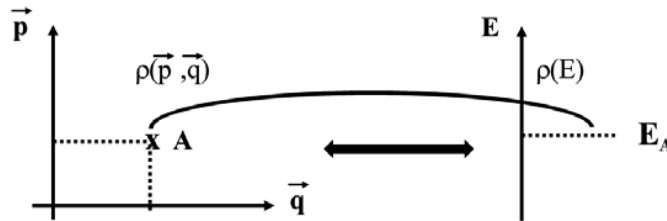


Figure 1.3 : Correspondance entre l'espace des phases et le domaine des énergies

On peut donc faire une « correspondance » entre ces deux représentations : un état d'énergie E_A correspond à un état (point A) dans l'espace des phases. Une fonction de distribution ρ peut leur être associée dont l'expression mathématique dépendra de l'espace considéré.

L'ensemble des valeurs d'énergie recouvre l'ensemble du plan (\vec{p}, \vec{q}) . Nous verrons par cette représentation que cela n'est plus vrai dans le cas quantique (chapitre deux).

II. La fonction de distribution de Boltzmann

L'énergie est une grandeur centrale dans la conception des modèles décrivant les propriétés des matériaux à partir de ses constituants, englobant naturellement les variations de positions et de vitesses. C'est à partir de l'évolution de cette grandeur macroscopique que nous allons pouvoir décrire les fluctuations suite aux échanges d'énergie et/ou de particules existant au niveau microscopique. Nous allons considérer progressivement les systèmes isolés, fermés et ouverts...

1. Système isolé

Soit un système abandonné à lui-même, sans influences de l'extérieur, c'est ce que l'on désignera sous le nom de système isolé.

Le principe de conservation de l'énergie nous permet d'affirmer que tous les états microscopiques ont la même énergie que l'état initial. Ces états que l'on appelle états accessibles sont en très grand nombre. Suivre l'évolution du système dans le détail ne sera pas nécessaire mais disposer d'une information statistique, c'est-à-dire la probabilité que le système se trouve dans tel ou tel état sera suffisant.

Dans ce cas, on utilise l'hypothèse fondamentale de la mécanique statistique à savoir : « tous les états microscopiques accessibles dans un système isolé sont équiprobables ».

En termes de fonction de distribution, cela veut dire que sur le domaine d'existence du milieu isolé, la fonction de distribution est égale à une constante (qui sera calculée par rapport à l'espace sous étude pour respecter la condition de normalisation).

$$\rho(E) = \rho(\vec{p}, \vec{q}) = Cte$$

2. Système fermé

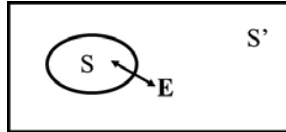


Figure 1.4 : Système fermé au sein d'un système isolé

Soit un petit système S fermé quelconque au sein d'un système S' beaucoup plus grand supposé isolé. L'ensemble possède une énergie E_0 bien définie (figure 1.4).

On suppose que l'énergie d'interaction entre S et S' est suffisamment faible pour que l'on puisse considérer E_0 comme la somme de l'énergie E du système S et de $(E_0 - E)$ de S'.

La fonction de distribution recherchée $\rho(E)$ (ou $\rho(\vec{p}, \vec{q})$) va correspondre à la probabilité pour que le système S soit dans un état microscopique α d'énergie E, lorsque l'équilibre est atteint.

Le grand système S' a pour énergie $(E_0 - E)$, notons $\Omega'(E_0 - E)$ la fonction donnant le nombre d'états microscopiques de S' pour cette énergie.

La probabilité $\rho(E)$ correspond donc au fait que S soit dans l'état α (1 état) et que S' soit dans l'un des états $\Omega'(E_0 - E)$ accessible.

Pour l'ensemble S+S', le nombre d'états est donc $1 \times \Omega'(E_0 - E)$ et $\rho(E)$ est proportionnel à ce nombre...

On peut donc écrire :

$$\rho(E) = C \Omega'(E_0 - E)$$

Où C est une constante.

Une autre formulation en logarithme est :

$$\text{Log} [\rho(E)] = \text{Log}[C] + \text{Log}[\Omega'(E_0 - E)]$$

En utilisant l'entropie de S', notée $S'(E_0 - E) = k \text{Log}[\Omega'(E_0 - E)]$, on obtient :

$$\text{Log} [\rho(E)] = \text{Log}[C] + \frac{1}{k} S'(E_0 - E)$$

Comme par hypothèse, on a supposé $E \ll E_0$, on peut effectuer un développement limité et écrire :

$$\text{Log} [\rho(E)] = \text{Log}[C] + \frac{1}{k} S'(E_0) - \frac{1}{k} \frac{dS'(E_0 - E)}{dE_0} E = B - \frac{E}{kT}$$

L'expression est obtenue en écrivant $dE = TdS$ à volume V constant avec T la température du grand système S' et en supposant $\frac{dS}{dE_0} \approx \frac{dS}{d(E_0-E)}$.

En extrayant $\rho(E)$ et en renommant la constante, on trouve enfin la fonction de distribution de Boltzmann pour un système fermé:

$$\rho(E) = Ae^{-\frac{E}{kT}}$$

L'exponentielle est appelée facteur de Boltzmann et la constante A est définie par :

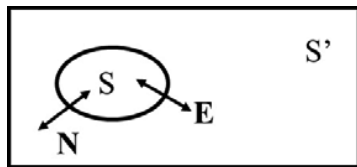
$$\int_{E \text{ accessibles dans } S} Ae^{-\frac{E}{kT}} dE = 1$$

Remarques :

- Le facteur de Boltzmann donne la probabilité pour que le système S soit dans un état microscopique d'énergie E
- La probabilité pour que le système S soit dans un état d'énergie situé entre E et $E+dE$ sera donné par $\rho(E)dE$.

3. Système ouvert

Dans un système ouvert, non seulement il peut y avoir des échanges d'énergie comme précédemment mais aussi des échanges de particules (en petit nombre) venant ainsi modifier les états respectifs des petit et grand systèmes.



$$\begin{aligned} E_0 &= (E_0-E) + E \\ N_0 &= (N_0-N) + N \end{aligned}$$

 Système S' Système S

avec $E \ll E_0$ et $N \ll N_0$

Figure 1.4 : Système ouvert au sein d'un système isolé

En étendant le raisonnement du paragraphe précédent en prenant en compte l'évolution du nombre de particules, on obtient une nouvelle expression pour la fonction de distribution de Boltzmann (qui contient le cas du système fermé) donnée par :

$$\rho(E) = Ae^{\frac{(\mu-E)}{kT}}$$

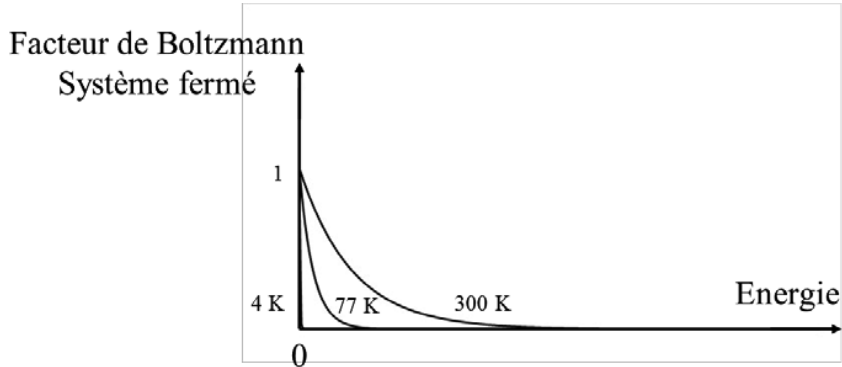
μ est défini comme le « potentiel chimique » et décrit la variation d'énergie libre en fonction du nombre de particules.

[On écrit pour cela l'entropie en fonction de l'énergie (U) et du nombre de particules (N) et on exprime à volume constant :

$$dS(U, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) dN = \frac{1}{kT} dU - \frac{\mu}{kT} dN].$$

4. Interprétation physique

(a)



(b)

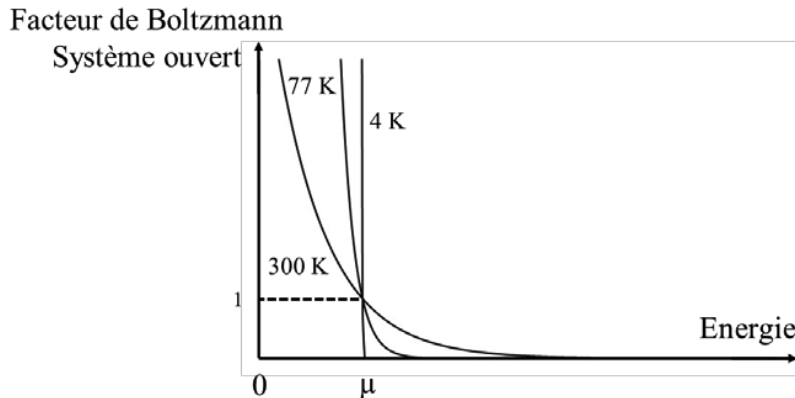


Figure 1.5 : Facteur de Boltzmann pour un système fermé (a) ou ouvert (b) à différentes températures

Pour le système fermé, lorsque la température tend vers 0, le facteur de Boltzmann tend vers un pic de Dirac indiquant que tous les états d'énergie disponibles sont voisins de 0 et qu'il n'y a aucun état disponible au-delà. Quand la température augmente, le facteur de Boltzmann tend à s'étaler vers les énergies plus élevées progressivement, montrant que des états d'énergie plus élevés deviennent accessibles par « agitation thermique ». La constante A de normalisation chiffrera le nombre de ces états selon le système étudié.

Pour le système ouvert, le raisonnement est similaire sauf que l'étalement du facteur de Boltzmann induit par l'agitation thermique se fait au-delà de l'énergie « μ » (potentiel chimique). Dans cette description, à température tendant vers 0, des états d'énergie non nuls peuvent exister contrairement au cas du système fermé.