

Eléments de physique statistique

La physique statistique, ou thermodynamique statistique, est une branche de la physique née dans la seconde moitié du **XIX^{ème} siècle** sous l'impulsion du physicien autrichien **Ludwig Boltzmann** (1844-1906).

L'objectif est de comprendre les **propriétés macroscopiques** d'un système thermodynamique à partir d'une analyse des **processus microscopiques** ayant lieu en son sein, et plus généralement de relier les grandeurs microscopiques et macroscopiques relatives au système.

Nous en avons déjà entrevu l'intérêt d'une telle démarche à travers les définitions modernes de la température absolue T , de l'énergie interne U et de l'entropie S qui, toutes trois, reposent sur une approche microscopique de la matière ¹.

I- Equilibre statistique d'un système thermodynamique.

A- Description d'un système thermodynamique. Macro-état et micro-état.

« L'état » d'un système thermodynamique ² possède une signification différente selon l'échelle, macroscopique ou microscopique, à laquelle on se place pour décrire le système.

- **Macro-état du système.**

L'état macroscopique ou **macro-état** du système est défini par l'ensemble de ses propriétés qui sont perceptibles à l'échelle macroscopique ; cet état est assez simple à décrire car il peut être entièrement caractérisé par un nombre restreint de variables macroscopiques, appelées **variables d'état** du système ³, aux **variations régulières** ⁴, et qui peuvent être liées entre elles par une ou des relations appelées **équations d'état** du système.

- Le macro-état d'un système est précisément celui que nous avons décrit et étudié en thermodynamique jusqu'à aujourd'hui !
 - Usuellement, on se limite aux propriétés thermoélastiques (thermiques et mécaniques) du système ; les variables d'état sont alors essentiellement n (ou m), P , V et T ⁵.
- En outre, si le système est un gaz à basse pression, on constate que son équation d'état est

¹ Rappelons qu'historiquement, T a été péniblement définie à partir de la mesure du produit PV dans un thermomètre à gaz, par : $8,314 \times T = \lim_{P \rightarrow 0} (PV/n)$, tandis que U et S sont des grandeurs dont l'existence a été simplement postulée...

Grâce à la physique statistique, T a été reliée très simplement à l'énergie cinétique moyenne de translation des particules, l'origine de U a été comprise (moyenne de toutes les énergies microscopiques du système) et S a enfin trouvé une définition et une interprétation en termes de désordre (tout au moins pour un système isolé ; voir détails au § I.B) :

$$3/2 k_B T = \langle e_c^{translation} \rangle \quad U = \left\langle \sum_{particules} \left(e_c^{totale} \Big|_{\substack{Référentiel \\ barycentrique}} + e_p^{interaction} + e_{cohésion} \right) \right\rangle \quad S = k_B \ln(\square)$$

$\langle \rangle$ désigne la moyenne temporelle sur une durée très grande devant la durée typique entre deux chocs interparticulaires.

² *Rappel* : un système thermodynamique est un système de taille macroscopique et constitué d'un nombre N macroscopique de particules (atomes, molécules, ions) ; N est donc de l'ordre du nombre d'Avogadro : $N \approx N_a = 6.10^{23}$.

³ *Rappel* : ces variables d'état se scindent en 2 catégories selon qu'elles sont extensives ou intensives ; les variables extensives comme n et V sont des fonctions continues du temps tandis que les variables intensives comme T et P sont, dans l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local, des champs spatio-temporels définis de façon à varier continument, à la fois spatialement et temporellement.

⁴ Ces variables sont « régulières » au sens mathématique du terme ; cette régularité s'oppose aux variations erratiques des variables microscopiques dont il est question à la page suivante.

⁵ Outre les variables d'état du système, on introduit quelques grandeurs physiques supplémentaires qui sont des fonctions de ces variables et sont pour cela appelées **fonctions d'état** du système. Parmi les fonctions d'état usuelles on peut citer n^* , U , H , S , G , C_v , C_p , μ (le potentiel chimique)...

approximativement $PV = nRT$ où R est une constante (constante « des gaz parfaits »)⁶.

- Mais si l'on étudie, par exemple, les propriétés magnétiques d'un matériau, il faut ajouter à ces variables la valeur du champ magnétique $\vec{B}$ (supposé uniforme ici) ainsi que la valeur de **l'aimantation volumique** du matériau, notée $\vec{M}$ et définie en première approche par

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mathcal{M}}}{V}, \text{ où } \vec{\mathcal{M}} \text{ est le moment dipolaire magnétique acquis par un volume } V \text{ du matériau.}$$

On constate alors que pour un échantillon paramagnétique (un cristal d'argent par exemple), et pour des champs magnétiques faibles, il existe une équation d'état magnétique (qui s'ajoute à l'équation d'état thermoélastique) de la forme :

$$\vec{M} = C^{te} \times \frac{n}{VT} \vec{B} \quad \text{que l'on écrit souvent : } \vec{M} = \chi_m \vec{B}$$

χ_m est appelée la **susceptibilité magnétique** du matériau dont la dépendance en $1/T$ est un résultat non trivial appelé loi de Curie (cette loi a été découverte expérimentalement par Pierre Curie).

L'un des rôles de la physique statistique est de comprendre que ces équations d'état sont des conséquences directes de la structure microscopique de la matière et de les justifier à partir d'une modélisation appropriée du comportement des particules microscopiques.

- **Micro-état du système.**

L'état microscopique ou **micro-état** du système est défini par l'état exact dans lequel se trouve chaque particule microscopique qui le constitue ; contrairement au macro-état, ce micro-état est d'une grande complexité car :

- L'état exact de chaque particule possède de **nombreux aspects / de nombreuses « composantes »** : localisation spatiale, mouvement de translation et éventuellement mouvement interne (rotation, vibration), état électronique interne s'il s'agit d'un atome, état magnétique... Sa description nécessite donc a priori l'introduction de **nombreuses variables**⁷ : position, vitesse, et éventuellement orientation, nombres quantiques des électrons internes, moment magnétique... Voir le tableau synoptique page suivante⁸.
- Le système, de taille macroscopique, contient un **nombre colossal de particules** ($\approx 10^{23}$) et le nombre total de variables nécessaires à la description du micro-état est donc incroyablement élevé.
- Contrairement aux variables qui caractérisent le macro-état du système et dont les variations sont régulières, ces variables microscopiques **varient très brutalement** d'une particule à l'autre, et au cours du temps, du fait de l'**agitation thermique** et des **chocs interparticulaires** incessants.

L'analyse de l'état microscopique du système est au cœur de la physique statistique mais sa connaissance exacte à un instant donné semble hors de portée...

⁶ Comme nous l'avons dit dans la note n°1, cette équation d'état est à la base de la définition historique de T .

⁷ Heureusement, pour traiter un problème macroscopique donné, seul un nombre restreint de composantes du micro-état du système (voire une seule composante) doit être pris en compte, les autres pouvant être totalement ignorées !

⁸ Nous verrons que l'énergie que possède chaque particule dans les différents micro-états envisageables joue un rôle fondamental dans les propriétés du système ; c'est pourquoi l'expression de cette énergie figure dans le tableau.

Problème macroscopique étudié		« Composante » du micro-état à laquelle on s'intéresse	Grandeur(s) physique(s) caractéristique(s) de l'état d'une particule	Energie d'une particule associée à cette composante du micro-état	Type de description
Valeur de l'énergie interne et de la capacité thermique d'un gaz ou d'un solide (cf. § III.3)	Variation de la densité avec l'altitude dans l'atmosphère	Position des particules	Vecteur position $\vec{r}_G$ de son centre de masse	$\varepsilon_p^{pes} = m g z_G$	Classique *
	Propriétés d'un jet atomique thermalisé	Mouvement de translation des particules	Vitesse « de la particule » (de $\vec{v}_G$)	$\varepsilon_c^{trans} = \frac{1}{2} m v_G^2$	Classique *
		Dans le cas de molécules diatomiques, mouvement de rotation propre des particules	Positions et vitesses angulaires $(\theta, \varphi, \dot{\theta}, \dot{\varphi})$	$\varepsilon_c^{rot} = \frac{1}{2} J \left(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta \right)$	Classique *
		Dans le cas de molécules diatomiques, mouvement de vibration des particules	Distance interatomique ou -----	$\varepsilon_c^{vib} = \frac{1}{2} \mu \dot{u}^2 + \frac{1}{2} k u^2$ où $u = r - r_{\text{équilibre}}$	Classique **
			Nombre quantique n	$\varepsilon_c^{vib} = (n + \frac{1}{2}) h \nu_0 \quad n \in \mathbb{N}$ (non dégénéré) <u>Non exigible</u>	Quantique **
	Variation de l'intensité des raies d'absorption d'un gaz avec la température (cf. § II.1.b)	Etat électronique des particules i.e. état quantique des électrons des particules	Pour chaque électron, ensemble de nombres quantiques $\{n\}$	- Energie de l'électron n° k : $\varepsilon_k \left(\{n\}_k \right)$ - Energie « électronique » de l'atome : $\varepsilon^{elec} = \sum_k \varepsilon_k$	Quantique
			Cas particulier de l'atome d'hydrogène : 1 seul électron, 4 nombres quantiques $\{n, l, m, m_s\}$ et une énergie électronique $\varepsilon(n, l, m, m_s) = -13,6 / n^2$ (eV)		
Propriétés magnétiques d'un matériau paramagnétique comme l'argent (cf. § II.2.f.)		Etat magnétique de particules paramagnétiques dans un champ $\vec{B} = B \vec{u}_z$ extérieur	Moment magnétique $\vec{m}$ et en particulier $m_z = \vec{m} \cdot \vec{u}_z$ qui est quantifié	$\varepsilon^{mag} = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_z B$	Quantique ***
			Cas particulier d'un « système à 2 niveaux » : 2 valeurs possibles de m_z donc de ε^{mag} $m_z = \pm m_0$	$\varepsilon^{mag} = -\vec{m} \cdot \vec{B} = \mp m_0 B$	
			Cas particulier d'un « système à 3 niveaux » : 3 valeurs possibles de m_z donc de ε^{mag} $m_z \in \{-m_0, 0, +m_0\}$	$\varepsilon^{mag} = -\vec{m} \cdot \vec{B} \in \{+m_0 B, 0, -m_0 B\}$	
Polarisabilité d'un milieu diélectrique polaire comme l'eau (cf. § III.4.d)		Orientation des particules polaires dans un champ $\vec{E} = E \vec{u}_z$ extérieur	Moment dipolaire électrique $\vec{p}$ repéré par 2 angles (θ, φ)	$\varepsilon^{elec} = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -p E \cos \theta$	Classique ***

Description d'un micro-état

* Une description quantique pourrait être effectuée mais, aux températures usuelles, elle n'est pas nécessaire (sera illustré en TD).

** La description quantique permet d'obtenir une description correcte à toute température ; la description classique est plus simple mais n'est valable qu'à « haute température » (cf. § II.3).

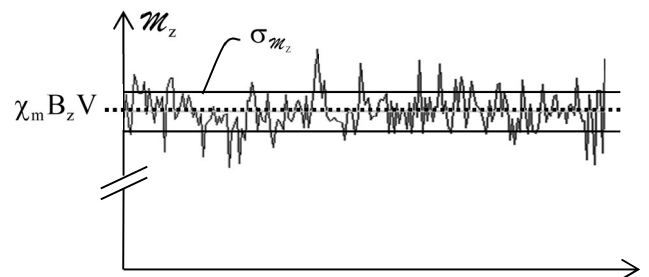
*** Bien que ces deux situations soient formellement équivalentes, une étude quantique est nécessaire pour caractériser le paramagnétisme, alors qu'une étude classique est suffisante pour étudier la polarisabilité d'un milieu diélectrique comme l'eau.

B- Système à l'équilibre. Grandeurs moyennes. Fluctuations.

• Equilibre thermodynamique et macro-état du système.

- Par définition, lorsque le système est à l'**équilibre thermodynamique**, ses variables d'état ont atteint des valeurs stationnaires, déterminées par les contraintes extérieures imposées au système et par son équation d'état. La situation d'équilibre est donc assez simple à première vue : toutes les grandeurs physiques macroscopiques semblent stationnaires et le système se trouve donc dans un **macro-état unique et invariable**.
- Toutefois, certaines grandeurs physiques⁹ subissent en réalité des variations infimes, en apparence aléatoires et très rapides, appelées **fluctuations thermiques** ; elles ne sont donc indépendantes du temps qu'**en moyenne** sur des durées supérieures au temps caractéristique de ces fluctuations.
- Ces fluctuations passent complètement inaperçues à l'échelle macroscopique car, à l'exception de quelques situations particulières, **leur écart-type est trop faible** pour qu'elles soient directement mesurables. Mais elles ont au moins une conséquence théorique : pour définir correctement des variables d'état macroscopiques qui soient rigoureusement constantes à l'équilibre et vérifient rigoureusement l'équation d'état, il faut les définir comme des **moyennes temporelles** sur une durée supérieure au temps caractéristique de ces fluctuations, dès que la définition fait intervenir une grandeur physique potentiellement fluctuante. C'est le cas de l'**énergie interne**.

→ Illustrons ceci sur le cas d'un échantillon paramagnétique plongé dans un champ $\vec{B} = B_z \vec{u}_z$ uniforme, et à l'équilibre à la température T : Si l'on disposait d'un appareil capable de mesurer $\mathcal{M}_z$ avec une précision suffisante et un temps de réponse suffisamment court, on constaterait que cette grandeur fluctue de façon infime autour de $\chi_m B_z \times V$ (figure ci-contre).



Ainsi, pour obtenir une aimantation volumique qui soit débarrassée de ces fluctuations, puisse jouer le rôle de variable d'état indépendante du temps, et vérifie rigoureusement l'équation d'état $\vec{M} = \chi_m \vec{B}$, il faut la définir

comme une **moyenne temporelle** et poser :
$$\vec{M} = \frac{\langle \vec{\mathcal{M}} \rangle}{V}.$$

Quant aux fluctuations du moment magnétique $\mathcal{M}_z$, elles sont caractérisées

⁹ Il s'agit des grandeurs qui ne sont pas directement « fixées » par les conditions expérimentales. Par exemple, pour un gaz enfermé dans une enceinte rigide et en contact avec un thermostat, le volume V et la quantité de matière totale n ne fluctuent pas, mais l'énergie totale E du système fluctue par échange avec le thermostat. En revanche, si le gaz enfermé dans l'enceinte rigide est rigoureusement isolé, l'énergie totale E ne fluctue plus : elle est fixée puisque le système ne peut plus échanger d'énergie avec l'extérieur. Autre exemple : la quantité de matière n' contenue dans un sous-système de volume $V' < V$ fluctue toujours et, de ce fait, la densité particulaire locale fluctue également.

par leur écart-type :

$$\sigma_{\mathcal{M}_z} = \sqrt{\langle \mathcal{M}_z^2 \rangle - \langle \mathcal{M}_z \rangle^2}$$

→ De même, l'énergie interne d'un système est définie par :

$$U = \langle E \rangle \quad \text{où} \quad E = E_{\text{micro}} = \sum_{\text{particules}} \left(e_c^{\text{totale}} \Big|_{\substack{\text{Référentiel} \\ \text{barycentrique}}} + e_p^{\text{interaction}} + e_{\text{cohésion}} \right) \text{ et}$$

les fluctuations d'énergie du système sont caractérisées par :

$$\sigma_E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$$

→ Dans les 2 exemples précédents, comme dans la plupart des situations, ces fluctuations ne sont pas mesurables : nous montrerons en effet (§ II.2.d) que pour une grandeur extensive X mesurée à une valeur $\langle X \rangle \neq 0$ sur un système comportant N particules, l'écart type σ_X des fluctuations vérifie :

$$\sigma_X / \langle X \rangle \approx 1 / \sqrt{N}$$

Ainsi, **les fluctuations régressent à mesure que la taille du système augmente** et, pour un système macroscopique, on a clairement : $\sigma_X \ll \langle X \rangle$

¹⁰.

Un des objectifs de la physique statistique est de comprendre l'origine de ces fluctuations, d'en calculer l'amplitude et de les relier à certaines propriétés macroscopiques.

• **Equilibre thermodynamique et micro-état du système.**

- Lorsque l'**équilibre thermodynamique** est atteint, il existe un **nombre immense de micro-états « accessibles »** au système, c'est-à-dire de micro-états compatibles avec les contraintes extérieures imposées au système, et non pas un seul ¹¹.
- Le système **passé sans cesse d'un micro-état accessible à un autre** sous l'effet de l'agitation thermique / le micro-état instantané du système est sans cesse modifié.
- C'est ce changement incessant de micro-état qui provoque les **fluctuations** de certaines variables macroscopiques et confère aux fluctuations leur caractère aléatoire et rapide.

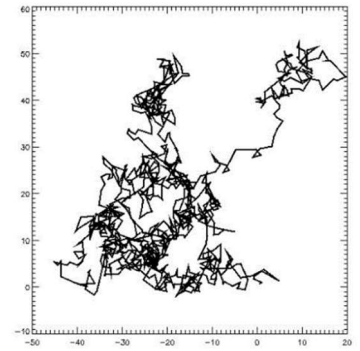
¹⁰ Pour $N = 6.10^{23}$, on a : $1/\sqrt{N} \approx 10^{-12}$! Et même pour un système macroscopique minuscule, typiquement 1 mm³ de gaz dans les CNTP, où N ne serait « que » de l'ordre de 10^{16} , σ_X ne dépasserait pas $10^{-8} \times \langle X \rangle$...

Nuançons un peu : une étude plus poussée montre qu'en réalité $\sigma_X / \langle X \rangle \approx C / \sqrt{N}$ où le facteur C , indépendant de N , est de l'ordre de l'unité, sauf pour certains états particuliers du système, où il devient très élevé ; le système est alors soumis à de fortes fluctuations de la variable X . C'est le cas, par exemple, d'un fluide transparent placé au voisinage de son point critique, qui voit exploser les fluctuations de densité et devient opaque (phénomène dit « d'opalescence critique »).

¹¹ Ce nombre de micro-états accessibles est noté Ω ; il est fini si le système est isolé mais peut également être infini dans certains cas. Comme signalé en introduction, cette notion de micro-état accessible permet de donner un sens à la fonction d'état entropie S introduite ad hoc en thermodynamique macroscopique ; en effet, pour un système isolé à l'équilibre thermodynamique, la relation $S = k_B \ln(\Omega)$ constitue une définition de S parfaitement compatible avec le second principe et permet d'interpréter S en terme de « désordre » (cf. § II.1. du cours sur les principes de la thermodynamique).

La recherche du nombre Ω de micro-états accessibles à un système isolé et le calcul de l'entropie par la loi $S = k_B \ln(\Omega)$ est un problème très usuel en physique statistique, mais il est totalement hors programme pour nous !

- Les fluctuations sont donc en elles-mêmes la preuve de l'existence d'entités microscopiques en mouvement incessant au sein de la matière ! Certains systèmes de très faible taille et/ou très sensibles aux percussions permettent d'ailleurs une observation directe d'un mouvement erratique dû à des fluctuations thermiques. On peut citer l'oscillation erratique, sous l'effet des chocs avec les molécules du gaz dans lequel il est plongé, d'un petit miroir suspendu à un fil de torsion très peu raide (expérience de Kappler). Mais le plus célèbre de ces mouvements est l'apparente « marche au hasard » effectuée par un grain de pollen en suspension dans l'eau, que l'on appelle le **mouvement brownien** ¹².



Trajectoire brownienne
bidimensionnelle

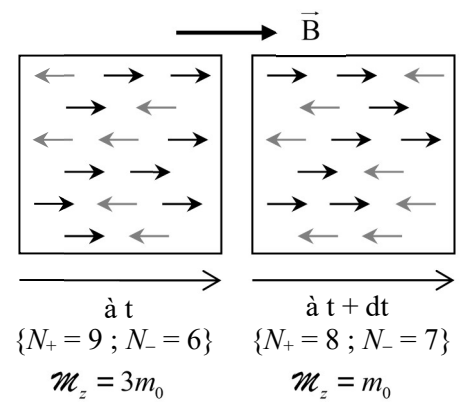
- Illustrons maintenant les propriétés générales énoncées ci-dessus en reprenant l'exemple du paramagnétisme :

- Le moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ de l'échantillon est la somme des N moments magnétiques $\vec{m}_i$ des atomes contenus dans le volume V , dont la projection m_z sur l'axe du champ $\vec{B}$ est quantifiée. Supposons qu'il existe uniquement 2 états magnétiques $m_z = \pm m_0$ pour chaque atome, et appelons N_+ et N_- les **populations** instantanées de ces deux états. On a alors :

$$\mathcal{M}_z = \sum_{i=1}^N m_{i,z} = N_+ \times m_0 + N_- \times (-m_0)$$

ou encore : $\mathcal{M}_z = (2N_+ - N)m_0$ puisque $N_- = N - N_+$.

- Dans cette étude, les interactions magnétiques entre 2 atomes sont supposées négligeables et comme rien d'extérieur au système n'impose la valeur de $\mathcal{M}_z$, chaque atome peut être dans l'état $m_z = +m_0$ ou $m_z = -m_0$ indépendamment



¹² Ce mouvement tire son nom du botaniste Robert Brown qui l'a observé pour la première fois en 1827. Il fut ensuite étudié par Einstein qui montra, dans l'un de ses célèbres articles de 1905, comment l'analyse quantitative de la trajectoire brownienne permet de relier la viscosité du fluide (grandeur macroscopique), le rayon du grain de pollen (grandeur « mésoscopique ») et le nombre d'Avogadro (grandeur relative au monde microscopique). Ce papier fut ensuite utilisé par Jean Perrin pour effectuer une détermination expérimentale du nombre d'Avogadro (travail publié en 1909 qui lui valut le prix Nobel en 1926). Citons Jean Perrin : *On sait en quoi consiste ce mouvement brownien. Quand on observe au microscope une particule inanimée quelconque au sein d'un fluide « en équilibre » contenu dans une petite cuve immobile et fermée, on constate que cette particule ne demeure jamais en repos : elle va, vient, monte, descend, remonte, tourne, dans une agitation parfaitement irrégulière, qui, à température constante, garde indéfiniment la même activité moyenne, et qui est d'autant plus vive que la particule est plus petite. Nulle cause extérieure n'intervient, et [...] l'agitation est causée « par des mouvements internes caractéristiques de l'état fluide », que la particule suit d'autant plus fidèlement qu'elle est plus petite. C'est là un caractère profond de ce qu'on appelle un fluide en équilibre. Son repos apparent n'est qu'une illusion due à l'imperfection de nos sens et correspond à un certain régime permanent d'agitation intime, violente et désordonnée.* (Notice sur les travaux scientifique de M. Jean Perrin, 1923.)

de l'état des autres atomes, ce qui donne a priori 2^N états magnétiques accessibles et $N + 1$ valeurs possibles de $\mathcal{M}_z$ ($N_+ \in \llbracket 0 ; N \rrbracket$).

- A chaque instant, le micro-état du système est modifié au gré de l'agitation thermique : l'état magnétique de chaque atome change, m_z variant aléatoirement entre $+m_0$ et $-m_0$, ce qui engendre des fluctuations de N_+ donc de $\mathcal{M}_z$, comme illustrée sur la figure ci-dessus.

Une propriété est remarquable (et non élucidée à ce stade du cours) : si le nombre total de particules est faible (comme sur la figure), ces fluctuations ont clairement une amplitude importante ; mais pour un système de taille macroscopique, elles sont quasi indétectables, ce qui signifie que tous les micro-états par lesquels est effectivement passé le système (parmi les 2^N états accessibles) conduisent quasiment à la même valeur de N_+ et de $\mathcal{M}_z$!

- Utilisons enfin l'expression de $\mathcal{M}_z$ encadrée ci-dessus pour faire le lien entre l'aimantation de l'échantillon $M_z \times V = \langle \mathcal{M}_z \rangle$ mesurée à l'échelle macroscopique, et les variables $\{N_+, N_-, m_0\}$ qui caractérisent l'état microscopique du matériau. Il suffit manifestement de passer à la **moyenne temporelle** dans l'expression, ce qui donne :

$$\boxed{M_z \times V = \langle \mathcal{M}_z \rangle = \langle N_+ \rangle \times m_0 + \langle N_- \rangle \times (-m_0)} \quad (1^{\text{ère}} \text{ écriture possible})$$

Mais un second point de vue est possible en écrivant :

$$M_z \times V = \langle \mathcal{M}_z \rangle = \sum_{i=1}^N \langle m_{i,z} \rangle$$

Si nous supposons de plus que tous les atomes sont **identiques et indépendants**, ils ont alors tous le même **moment magnétique atomique moyen** $\langle m_z \rangle$, et il vient :

$$\boxed{M_z \times V = \langle \mathcal{M}_z \rangle = N \langle m_z \rangle} \quad (2^{\text{ème}} \text{ écriture possible})$$

Ainsi, l'aimantation macroscopique ne dépend, in fine, que des seules **populations moyennes** $\langle N_+ \rangle$ et $\langle N_- \rangle$ des deux états magnétiques possibles à l'échelle atomique ou, d'un autre point de vue, que du seul **moment magnétique atomique moyen** $\langle m_z \rangle$.

GENERALISATION & BILAN :

Compte tenu de la multiplicité des micro-états accessibles et de l'agitation thermique, il est impossible de connaître le micro-état du système à quelque instant que ce soit, même à l'équilibre.

Heureusement, cette connaissance n'est pas nécessaire : pour faire le lien entre les propriétés macroscopiques d'un système et le comportement des particules microscopiques qui le constituent, il suffit de pouvoir **calculer la moyenne** (et éventuellement l'écart-type) d'une ou plusieurs grandeurs microscopiques fluctuantes associées à ces particules.

Les lois de la physique statistique devront donc permettre d'effectuer ces calculs de moyenne mais aussi de comprendre pourquoi le système semble privilégier certains micro-états plutôt que d'autres, et limiter ainsi l'amplitude des fluctuations.

*Tout ceci ne pourra se faire que par une **approche probabiliste / statistique** de l'état microscopique du système... d'où la terminologie « physique statistique » !*

C- Description statistique d'un système de N particules identiques et indépendantes.

- Dans tout ce cours, nous étudions un système constitué de particules **identiques** et **indépendantes**.

« Indépendantes » signifie que, lorsqu'on considère une particule quelconque du système, il n'y a pas de corrélation directe entre son état (sa position, sa vitesse, son orientation, son moment magnétique...) et celui d'une autre particule, comme par exemple sa plus proche voisine. En particulier, l'expression de son énergie ne fait intervenir que ses propres variables de position, vitesse etc... et pas celles des autres particules ¹³. Cette propriété simplifie beaucoup l'étude !

- La démarche adoptée pour modéliser et étudier quantitativement l'état microscopique d'un tel système **à l'équilibre** est alors la suivante :
 1. On détermine l'ensemble des états que peut occuper une particule quelconque du système. Pour cela, on détermine les **variables microscopiques utiles** associées à cette particule compte tenu du problème posé (cf. tableau synoptique p. 3), l'ensemble de leurs **valeurs possibles** compte tenu des contraintes extérieures imposées au système, et enfin l'ensemble des états possibles.
 - Si le problème nécessite un traitement **quantique** de l'état de la particule, les états possibles sont en général en nombre **discret**.

Ex. de référence : Etude du paramagnétisme (cas d'un système « à 2 niveaux »).
↳ 1 variable microscopique utile : m_z ; valeurs possibles : $\pm m_0 \rightarrow 2$ états.
 - Si le problème se prête à un traitement **classique** de l'état de la particule, les états possibles forment un **continuum**.

Ex. de référence : Variation de la densité avec l'altitude dans l'atmosphère (cf. § III.).

¹³ En pratique, soit il n'y a aucune interaction entre particules, comme au sein d'un gaz parfait, soit les particules interagissent au travers d'un « **champ moyen** », c'est-à-dire dont la valeur dépend uniquement de variables macroscopiques décrivant l'état moyen du système (mais pas de variables microscopiques associées à telle ou telle particule). Par exemple, dans l'étude du paramagnétisme, l'interaction magnétique entre atomes d'argent « indépendants » peut être prise en compte en écrivant que le champ B qui s'applique à chaque particule de l'échantillon est la somme du champ extérieur et d'un champ propre dont la valeur dépend du moment magnétique de l'ensemble de l'échantillon. En revanche, si le champ magnétique ressenti par une particule dépend explicitement du moment magnétique de ses plus proches voisins dans le cristal, les particules ne sont plus indépendantes. A méditer en seconde lecture...

↳ 1 variable microscopique utile : z_G ; valeurs possibles : $[0 ; +\infty[\rightarrow$ continuum d'états.

2. On adopte alors un point de vue statistique pour décrire l'état effectivement occupé par la particule au sein du système à l'équilibre :

PRINCIPE DE LA DESCRIPTION STATISTIQUE DE L'EQUILIBRE DU SYSTEME :

- * Pour rendre compte des variations erratiques de l'état réel d'une particule entre les différents états possibles, sous l'effet de l'agitation thermique, on considère cet état comme une **variable aléatoire**.
- * On affecte à cette variable aléatoire, à partir de considérations théoriques ¹⁴, une loi de probabilités appelée **distribution statistique des états de la particule**, telle que la probabilité associée à un état définit **l'occurrence** avec laquelle la particule va se trouver dans cet état au gré des fluctuations thermiques ¹⁵.
- * La distribution statistique des états est la même pour toutes les particules du système puisque celles-ci sont toutes identiques et indépendantes. Ainsi, lorsqu'on a déterminé cette distribution statistique, on dit que l'on sait décrire « **l'équilibre statistique** » du système des N particules.

→ Dans le cas d'un traitement **quantique**, on manipule des **lois discrètes** de probabilités ¹⁶.

Ex. du paramagnétisme : $\left\{ \begin{array}{l} \text{à l'état } m_z = +m_0 \text{ correspond une probabilité } p_+ ; \\ \text{à l'état } m_z = -m_0 \text{ correspond une probabilité } p_- = 1 - p_+ \end{array} \right.$

→ Dans le cas d'un traitement **classique**, on manipule des **lois continues** de probabilités.

Ex. de l'atmosphère : à l'état $z_G \in [z ; z + dz]$ correspond une probabilité $dp = f(z) dz$.

¹⁴ La détermination de cette loi de probabilités est l'un des grands enjeux théoriques de la physique statistique ; elle se fait nécessairement de manière théorique puisque l'état microscopique d'une particule est inaccessible à l'expérience !

¹⁵ Ceux qui feront de la physique statistique plus tard trouveront de cette distribution statistique une définition légèrement différente faisant intervenir la notion « d'ensemble statistique ». Cette définition plus générale est plus complexe et n'a pas d'intérêt au niveau de notre programme ; elle coïncide avec celle donnée ci-dessus lorsqu'on peut effectuer une hypothèse dite « d'ergodicité »...

¹⁶ **Attention** : ces probabilités n'ont rien à voir avec les probabilités introduites en physique quantique ! En physique quantique, on s'intéresse à une particule unique dont l'état est parfaitement connu (via sa fonction d'onde) mais sur laquelle la mesure d'une grandeur physique donne un résultat intrinsèquement probabiliste. En physique statistique, on s'intéresse à une particule au sein d'un ensemble de taille macroscopique, dont l'état (quantique ou classique !) est très imparfaitement connu du fait des fluctuations thermiques et nécessite, faute de mieux, une description probabiliste.

3. On peut alors utiliser la distribution statistique des états pour calculer la « **moyenne statistique** » de n'importe quelle variable X du système (microscopique ou non ¹⁷) qui fluctue du fait de l'agitation thermique : il suffit pour cela de considérer à son tour cette variable X comme une variable aléatoire et d'en calculer l'**espérance**.

Dans le cadre de la description statistique d'un système, les valeurs moyennes des grandeurs fluctuantes sont calculées comme des **moyennes statistiques**, c'est-à-dire des espérances de variables aléatoires, et non plus comme des moyennes temporelles ¹⁸.

→ Ex. du paramagnétisme :

$$\langle N_+ \rangle = p_+ \times N \quad \langle N_- \rangle = p_- \times N \quad \langle m_z \rangle = (p_+ - p_-) \times m_0$$

$$\Rightarrow \langle \mathcal{M}_z \rangle = (\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle) m_0 = (p_+ - p_-) N m_0$$

$$\text{ou} \quad \langle \mathcal{M}_z \rangle = N \langle m_z \rangle = (p_+ - p_-) N m_0$$

Plus subtil : il faut que le principe même de la description statistique soit valide, ce qui en réalité n'est pas totalement évident ; cela fonctionne si le système étudié possède une propriété appelée l'ergodicité / si le système est ergodique. On touche là à une des difficultés les plus épineuses de la physique statistique...

En effet, une telle variable doit être, elle aussi, considérée comme une variable aléatoire affectée d'une loi de probabilités (qui découle de la loi de probabilités d'occupation des états).

Vocabulaire : on appelle **distribution statistique de la variable X** l'ensemble de ses valeurs possibles X_i , affectés de leurs probabilités p_i , et on dit que les fluctuations de X suivent cette distribution statistique. Cela signifie qu'au cours du temps et au gré des fluctuations thermiques, X prend chacune des valeurs X_i avec une occurrence proportionnelle à p_i .

En d'autres termes, l'équilibre réel qui est dynamique est modélisé par un « équilibre statistique » où les lois de probabilités sont stationnaires

¹⁷ Cette variable peut être le moment magnétique m_{iz} d'un atome (elle est alors microscopique) mais également le moment magnétique « instantané » $\mathcal{M}_z$ de l'échantillon dans son ensemble (elle est alors macroscopique, tout en étant fluctuante) dont la moyenne donne accès à l'aimantation volumique (qui, elle, ne fluctue pas !).

¹⁸ C'est là toute l'astuce de l'approche statistique : remplacer le calcul impossible de la moyenne temporelle d'une grandeur fluctuante $X(t)$ par celui beaucoup plus abordable de la moyenne statistique d'une variable aléatoire X . Pour que cette approche soit concluante, il faut évidemment qu'on ne se soit pas trompé lors de la détermination de la distribution statistique des états !