

Physique Statistique II*

Corentin Arvor et Louis-Jigmé Petit
Faculté de Physique et Ingénierie, Université de Strasbourg

Notes pour la séance de tutorat de Décembre 2025 sur la Physique Statistique de niveau L3.
 Sujet(s) abordé(s) : ensemble canonique, ensemble grand canonique.

RAPPEL SUR LES ENSEMBLES CANONIQUE ET GRAND CANONIQUE

Ensemble canonique

Dans cet ensemble, on fixe (T, V, N) car notre système est un système de N particules dans un volume V relié à un thermostat T . La probabilité que le système soit dans un micro-état \vec{x} est donnée par la probabilité :

$$P_c(\vec{x}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\vec{x})} \quad (\text{classique}) \quad \left| \quad P_c = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (\text{quantique})$$

où Z est la fonction de partition canonique, donnée par :

$$Z = \int \frac{d^{6N}x}{C_N h^{3N}} e^{-\beta H(x)} \quad (\text{classique}) \quad \left| \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (\text{quantique})$$

$$C_N = \begin{cases} 1 & \text{si discernable} \\ N! & \text{si indiscernable} \end{cases}$$

Il est important dans certains cas de savoir calculer la valeur moyenne d'une observable :

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z C_N h^{3N}} \int dq^N dp^N O(q^N, p^N) e^{-\beta E(q^N, p^N)} \quad (\text{classique})$$

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_p O_p e^{-\beta E_p} \quad (\text{quantique})$$

Le potentiel thermodynamique de l'ensemble canonique est l'énergie libre $F(T, V, N)$, définie par la transformée de Legendre de l'énergie E par rapport à l'entropie S :

$$F = E - TS.$$

Il est aussi défini de la forme :

$$F = -k_B T \ln Z.$$

L'identité thermodynamique est donc :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN,$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}.$$

On définit également l'énergie et la capacité thermique par :

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta},$$

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T}.$$

* Organisé par le Pôle Tutorat de la Faculté de Physique et Ingénierie, Université de Strasbourg.

Ensemble grand canonique

Dans cet ensemble, on fixe (T, V, μ) car notre système est contraint dans un volume V relié à un thermostat T et à un réservoir de particules de potentiel chimique μ . La probabilité que le système soit dans un micro-état \vec{x} est donnée par la probabilité :

$$P_{gc}(\vec{x}) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(H(\vec{x}) - \mu N)} \quad (\text{classique}) \quad \left| \quad P_{gc}(\vec{x}) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_n - \mu N)} \quad (\text{quantique})$$

où Ξ est la fonction de partition grand canonique, donnée par :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int \frac{d^{6N}x}{C_N h^{3N}} e^{-\beta H(\vec{x})} \quad (\text{classique}) \quad \left| \quad \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (\text{quantique})$$

Le potentiel thermodynamique de l'ensemble canonique est le grand potentiel $\Omega(T, V, \mu)$, défini par la transformée de Legendre de l'énergie F par rapport au nombre de particules N :

$$\Omega = F - \mu N,$$

mais aussi par :

$$\Omega = -k_B T \ln(\Xi).$$

L'identité thermodynamique est donnée par :

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu,$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V}.$$

EXERCICE 1 : SYSTÈME D'OSCILLATEURS HARMONIQUES DANS L'ENSEMBLE CANONIQUE

On considère un système constitué de N oscillateurs harmoniques à trois dimensions. Les oscillateurs sont discernables et indépendants. Chaque oscillateur est caractérisé par la même masse m et la même pulsation ω .

Traitement classique. On note $H(\vec{x})$ la fonction de Hamilton associé au micro-état \vec{x} du système :

$$H(\vec{x}) = \sum_{\nu=1}^{3N} \left[\frac{p_{\nu}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_{\nu}^2 \right],$$

où r_{ν} est la coordonnée de déplacement de l'oscillateur ν autour de sa position au repos et p_{ν} est la coordonnée d'impulsion de l'oscillateur ν .

Question 1: Montrer que la fonction de partition canonique $Z(T, V, N)$ est donnée par :

$$Z(T, V, N) = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^{3N},$$

où T est la température, V est le volume, k_B est la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck et $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck réduite.

Par définition :

$$Z(T, V, N) = \int \frac{d^{6N} \vec{x}}{C_N h^{3N}} e^{-\beta H(\vec{x})},$$

où $d^{6N} \vec{x} = d^{3N} \vec{r} d^{3N} \vec{p}$ et $C_N = 1$ car les oscillateurs sont discernables. Ainsi :

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \int \frac{d^{6N} \vec{x}}{C_N h^{3N}} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^{3N} \left(\frac{p_{\nu}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_{\nu}^2 \right)} \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\int d^{3N} \vec{r} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{1}{2} m \omega^2 r_{\nu}^2} \int d^{3N} \vec{p} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_{\nu}^2}{2m}} \right) \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\int d^{3N} \vec{r} \prod_{\nu=1}^{3N} e^{-\beta \left(\frac{1}{2} m \omega^2 r_{\nu}^2 \right)} \int d^{3N} \vec{p} \prod_{\nu=1}^{3N} e^{-\beta \frac{p_{\nu}^2}{2m}} \right) \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\int d\vec{r} e^{-\beta \left(\frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right)} \right)^{3N} \left(\int d\vec{p} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} \right)} \right)^{3N}. \end{aligned}$$

Or :

$$\int dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

Ainsi :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta m \omega^2 / 2}} \right)^{3N} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^{3N} = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^{3N}.$$

Question 2: Montrer que dans l'ensemble canonique, l'énergie interne $U(T, V, N)$ obéit généralement à l'expression :

$$U(T, V, N) = -\frac{\partial \ln(Z(T, V, N))}{\partial \beta},$$

où $\beta = 1/k_B T$ est la température inverse. En déduire l'énergie interne du système d'oscillateurs harmoniques.

On sait que $U = \langle H \rangle$, alors :

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{Z} \int \frac{d^{6N} \vec{x}}{h^{3N}} H e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{Z} \int \frac{d^{6N} \vec{x}}{h^{3N}} \left(-\frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial \beta} \right) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\int \frac{d^{6N} \vec{x}}{h^{3N}} e^{-\beta H} \right) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}. \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} U(T, V, N) &= -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \\ &= -3N \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \\ &= 3N k_B T^2 \times \frac{1}{T} \\ &= 3N k_B T. \end{aligned}$$

Question 3: Montrer que l'on peut obtenir le même résultat pour $U(T, V, N)$ en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie.

Le théorème d'équipartition de l'énergie dit que chaque terme quadratique de position ou d'impulsion de la fonction de Hamilton participe à hauteur de $\frac{1}{2} k_B T$ à l'énergie interne du système. Ainsi :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \left\langle \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_{\nu}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 r_{\nu}^2 \right\rangle \\ &= \sum_{\nu=1}^{3N} \left\langle \frac{p_{\nu}^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m \omega^2 r_{\nu}^2 \right\rangle \\ &= \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \\ &= 3N k_B T. \end{aligned}$$

On retrouve le même résultat que précédemment.

Traitement quantique. En mécanique quantique, l'énergie propre d'un oscillateur harmonique à une dimension

s'écrit :

$$\varepsilon_{n_\nu} = \hbar\omega \left(n_\nu + \frac{1}{2} \right), \quad n_\nu \in \mathbb{N}.$$

Ici, on considère $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants. Le micro-état n de ce système est donnée par $n = (n_1, \dots, n_{3N})$.

Question 4: Montrer que la fonction de partition $Z(T, V, N)$ de ce système quantique se met sous la forme :

$$Z(T, V, N) = \left(\frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \right).$$

Par définition :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}.$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_{\nu=1}^{3N} \hbar\omega(n_\nu + 1/2)} \\ &= e^{-3N\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\prod_{\nu=1}^{3N} e^{-\beta\hbar\omega n_\nu} \right) \\ &= e^{-3N\beta\hbar\omega/2} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \right)^{3N} \\ &= e^{-3N\beta\hbar\omega/2} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^{3N} \\ &= \left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^{3N}. \end{aligned}$$

Question 5: En déduire l'énergie interne $U(T, V, N)$.

On a :

$$U(T, V, N) = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}.$$

Donc :

$$\begin{aligned} U(T, V, N) &= -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right] \\ &= 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right). \end{aligned}$$

Question 6: Montrer que $U(T, V, N)$ tend vers le résultat classique de la question 2 lorsque $k_B T \gg \hbar\omega$.

Dans le cas $k_B T \gg \hbar\omega$, on a donc $\beta\hbar\omega \ll 1$. Donc :

$$e^{\beta\hbar\omega} \approx 1 + \beta\hbar\omega,$$

et :

$$U(T, V, N) \approx 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right) \approx 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{\beta\hbar\omega} \right) = 3Nk_B T.$$

EXERCICE 2 : ANALYSE GRAND CANONIQUE DU PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

Un récipient de volume V contient un gaz parfait de N_g particules classiques monoatomiques. Le gaz est en contact avec un substrat dont la surface présente A sites, susceptibles d'adsorber chacun une seule particule. L'énergie d'adsorption d'une particule dans le site λ est $\varepsilon_\lambda = -\varepsilon_0$ (où $\varepsilon_0 > 0$ et constant). On considère le système constitué par les particules adsorbées. Le nombre N des particules adsorbées n'est pas fixé puisque le substrat échange des particules avec le gaz.

Question 1: Nous supposons que le gaz constitue un réservoir d'énergie et de particules qui impose au système de particules adsorbées sa température T et son potentiel chimique μ . Quelle condition entre N_g et N doit être vérifiée pour que le gaz soit un réservoir ?

Afin que le gaz soit un réservoir on doit avoir la condition : $N_g \gg N$.

Question 2: On caractérise le micro-état n du système par l'ensemble des nombres d'occupation, $\{N_\lambda\}$, soumis à la condition $\sum_{\lambda=1}^A N_\lambda = N$:

$$n = \left\{ N_\lambda \left| \sum_{\lambda=1}^A N_\lambda = N \right. \right\}, \quad E_n = \sum_{\lambda=1}^A N_\lambda \varepsilon_\lambda.$$

En utilisant qu'un site peut être soit vide ($N_\lambda = 0$) soit occupé ($N_\lambda = 1$), montrer que la grande fonction de partition s'écrit :

$$\begin{aligned} \Xi(T, A, \mu) &= \sum_{N=0}^{+\infty} \sum_{\substack{N_\lambda \\ \sum_\lambda N_\lambda = N}} \exp\left(-\beta \sum_{\lambda} N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)\right) \\ &= \xi(T, \mu)^A, \quad \xi(T, \mu) = 1 + \exp(\beta(\varepsilon_0 + \mu)). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Xi(T, A, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{N_\lambda \\ \sum_\lambda N_\lambda = N}} \exp\left[-\beta \sum_{\lambda=1}^A N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)\right] \\ &= \sum_{N_1=0}^1 \cdots \sum_{N_A=0}^1 \exp\left[\sum_{\lambda=1}^A -\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)\right] && \text{(Somme sur tous les états de chaque site)} \\ &= \sum_{N_1=0}^1 \cdots \sum_{N_A=0}^1 \prod_{\lambda=1}^A \exp[-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)] && \text{(Propriété de l'exponentielle)} \\ &= \prod_{\lambda=1}^A \left(\sum_{N_\lambda=0}^1 \exp[-\beta N_\lambda (\varepsilon_\lambda - \mu)] \right) && \text{(Factorisation des sommes indépendantes)} \\ &= \prod_{\lambda=1}^A (1 + \exp(\beta(\varepsilon_0 + \mu))) && \text{(Calcul de la somme : } N_\lambda = 1 \implies \varepsilon_\lambda = -\varepsilon_0) \\ &= (1 + \exp(\beta(\varepsilon_0 + \mu)))^A && \text{(Calcul du produit)} \end{aligned}$$

Question 3: Soit $\Omega(T, A, \mu)$ le potentiel grand canonique et $N(T, A, \mu)$ le nombre de particules adsorbées à la limite thermodynamique. En utilisant :

$$N(T, A, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, A},$$

déterminer le taux d'adsorption $\theta = N(T, A, \mu)/A$.

Par définition :

$$\Omega(T, A, \mu) = -k_B T \ln(\Xi(T, A, \mu)),$$

d'où :

$$\Omega(T, A, \mu) = -k_B T A \ln(1 + \exp(\beta(\varepsilon_0 + \mu))).$$

Puis :

$$N(T, A, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, A} = A \frac{1}{1 + \exp(-\beta(\varepsilon_0 + \mu))}.$$

Enfin :

$$\theta = \frac{1}{1 + \exp(-\beta(\varepsilon_0 + \mu))}.$$

Question 4: Le potentiel chimique est fixé par le gaz parfait qui sert de réservoir, $\mu = k_B T \ln(\rho \lambda_T^3)$, où ρ est la densité du gaz et λ_T la longueur d'onde de de Broglie. Si p est la pression du gaz parfait, montrer que :

$$\theta = \frac{p}{p + p_0}, \quad p_0 = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \exp(-\beta \varepsilon_0).$$

Dans un gaz parfait :

$$p = k_B T \rho.$$

En multipliant en haut et en bas par cette quantité, on obtient :

$$\theta = \frac{p}{p + k_B T \rho \exp(-\beta(\varepsilon_0 + \mu))}.$$

Or :

$$\begin{aligned} p_0 &= k_B T \rho \exp(-\beta(\varepsilon_0 + \mu)) \\ &= k_B T \rho \exp(-\beta \varepsilon_0) \exp(-\beta \mu) \\ &= k_B T \rho \exp(-\beta \varepsilon_0) \exp(-\ln(\rho \lambda_T^3)) \\ &= \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \rho \exp(-\beta \varepsilon_0). \end{aligned}$$

On trouve le résultat attendu.

$$\theta = \frac{p}{p + p_0}, \quad p_0 = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \exp(-\beta \varepsilon_0).$$

Question 5: Si l'on veut enlever les particules adsorbées du substrat, il faut que $\theta \ll 1$. Comment la pression et la température doivent-elles être choisies pour réaliser cette condition ?

On veut :

$$\begin{aligned}\theta \ll 1 &\implies p_0 \gg p \\ &\implies \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \exp(-\beta \varepsilon_0) \gg p \\ &\implies \frac{T}{p} \gg \frac{\lambda_T^3}{k_B} \exp(\beta \varepsilon_0)\end{aligned}$$

On doit choisir une haute température et une faible pression pour satisfaire la condition.

EXERCICE 3 : PRESSION DU GAZ PARFAIT DE FERMIONS

Pour un gaz parfait de fermions, le grand potentiel $\Omega(T, V, \mu)$ s'écrit à la limite thermodynamique :

$$\Omega(T, V, \mu) = 2k_B T \int_0^{+\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon) \ln(1 - N_{FD}(\varepsilon, T, \mu)),$$

où $\rho(\varepsilon)$ est la densité d'états et $N_{FD}(\varepsilon, T, \mu)$ est la facteur de Fermi :

$$\rho(\varepsilon) = AV\sqrt{\varepsilon}, \quad N_{FD}(\varepsilon, T, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1},$$

où A est une constante.

Question 1: Quelle est la signification physique de $\rho(\varepsilon)$ et de $N_{FD}(\varepsilon, T, \mu)$?

La densité d'états $\rho(\varepsilon)$ est le nombre d'états d'énergie ε et le facteur de Fermi N_{FD} est le nombre d'occupation moyen à l'énergie ε , la température T et le potentiel chimique μ .

Question 2: Quelle est la relation entre $\Omega(T, V, \mu)$ et la pression $p(T, \mu)$?

Par définition :

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu}.$$

Question 3: À la limite thermodynamique, l'énergie interne $U(T, V, \mu)$ du gaz parfait de fermions s'écrit :

$$U(T, V, \mu) = 2AV \int_0^{+\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}.$$

Montrer que :

$$U(T, V, \mu) = \frac{3}{2} p(T, \mu) V.$$

On commence par calculer la fonction de partition :

$$\Omega(T, V, \mu) = -2AV k_B T \int_0^{+\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \ln \left(e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + 1 \right).$$

En effectuant une intégration par partie :

$$\begin{aligned}\Omega(T, V, \mu) &= -2AVk_B T \left[\frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln(e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + 1) \right]_0^{+\infty} + \frac{2\beta}{3} \int_0^{+\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \\ &= -\frac{2}{3} \times 2AV \int_0^{+\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \\ &= -\frac{2}{3} U(T, V, \mu).\end{aligned}$$

Or :

$$p(T, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}.$$

Ainsi :

$$U(T, V, \mu) = \frac{3}{2} p(T, \mu) V.$$

Question 4: À température nulle, l'énergie interne adopte une valeur minimale finie, $U(T=0) = U_0 > 0$. En raison de l'équation précédente, la pression admet également une valeur finie $p(T=0) = p_0 > 0$. D'un point de vue de la physique classique, ce résultat pour un gaz parfait est surprenant. Pourquoi? Quelle est l'origine physique de la pression résiduelle p_0 pour le gaz parfait de fermions?

Pour un gaz parfait classique, on a :

$$PV = Nk_B T.$$

Donc $T = 0$ implique que $P = 0$. Dans un gaz parfait quantique, le principe d'exclusion de Pauli empêche toute possibilité que toutes les particules soient dans leur état fondamental au même moment. Ainsi, certaines particules sont dans des états excités et la pression est non nulle.

LICENCE

En soumettant cet article aux *Strasbourg Students Physical Letters*, l'auteur accepte qu'il soit distribué sous la licence CC BY-SA 4.0 (Distribution libre - Attribution - Partage sous les mêmes conditions) sur le site des 2SPL (www.2spl.fr).