

# TABLE DES MATIÈRES

## INTRODUCTION

1 - L'unification des sciences macroscopiques	17
2 - Science microscopique et science macroscopique	18
3 - La physique statistique et son développement historique	19
4 - Rôle de la statistique en physique	21
5 - Contenu de l'ouvrage	23
6 - Bibliographie sommaire	24
7 - Quelques constantes physiques et unités usuelles	24
8 - Quelques formules utiles	26

## Chapitre 1

### UN MODÈLE DE SOLIDE PARAMAGNÉTIQUE

1.1 MICROÉTATS ET MACROÉTAT	31
1.1.1 Paramagnétisme	31
1.1.2 Le modèle	33
1.1.3 Caractère probabiliste d'un état macroscopique	34
1.1.4 Calcul de valeurs moyennes	35
1.2 INTERPRÉTATION MICROSCOPIQUE DE L'ÉQUILIBRE THERMIQUE	36
1.2.1 Le désordre maximal	36
1.2.2 Rôle de la conservation de l'énergie	37
1.2.3 Le degré de désordre	39
1.2.4 Contact de deux systèmes	41
1.2.5 Absence de corrélations entre moments magnétiques à l'équilibre thermique	44
1.3 IDENTIFICATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	45
1.3.1 Température relative	45
1.3.2 Distribution de Boltzmann-Gibbs	45
1.3.3 Entropie et température absolue	47
1.4 VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE	48
1.4.1 Équations d'état	48
1.4.2 Loi de Curie	49
1.4.3 Saturation	49

1.4.4 Effets thermiques; température caractéristique	50
1.4.5 Résonance magnétique	52
1.4.6 Discussion du modèle	52
<b>SOMMAIRE</b>	<b>55</b>
<b>EXERCICES</b>	<b>56</b>
<i>1a</i> Températures négatives	
<i>1b</i> Courbes de Brillouin	
<i>1c</i> Paramagnétisme de Langevin	
 <b>Chapitre 2</b>	
<b>DESCRIPTION PROBABILISTE DES SYSTÈMES</b>	<b>59</b>
<b>2.1 SYSTÈMES QUANTIQUES: OPÉRATEURS DENSITÉ</b>	<b>61</b>
2.1.1 États purs et mélanges statistiques	61
2.1.2 Valeur moyenne d'une observable	62
2.1.3 Opérateurs densité	63
2.1.4 Propriétés caractéristiques des opérateurs densité	65
2.1.5 Opérateur densité d'un sous-système	66
2.1.6 La mesure en mécanique quantique	68
2.1.7 Évolution dans le temps	69
2.1.8 Résumé: reformulation de la mécanique quantique	70
<b>2.2 SYSTÈMES CLASSIQUES: DENSITÉS EN PHASE</b>	<b>73</b>
2.2.1 Espace des phases et microétats	73
2.2.2 Macroétats classiques	74
2.2.3 Limite classique de la mécanique quantique	75
2.2.4 Densités réduites	78
2.2.5 Évolution dans le temps	79
2.2.6 Nombre de particules mal connu	83
<b>SOMMAIRE</b>	<b>84</b>
<b>EXERCICE</b>	<b>84</b>
<i>2a</i> Opérateurs densité pour un spin 1/2	
 <b>Chapitre 3</b>	
<b>THÉORIE DE L'INFORMATION</b>	
<b>ET ENTROPIE STATISTIQUE</b>	<b>89</b>
<b>3.1 L'INFORMATION EN CALCUL DES PROBABILITÉS</b>	<b>91</b>
3.1.1 L'entropie statistique, mesure de l'information manquante	91
3.1.2 L'entropie statistique déduite du postulat d'additivité	94

3.1.3	Inégalités satisfaites par l'information	96
3.1.4	Cas de probabilités continues	97
<b>3.2</b>	<b>ENTROPIE STATISTIQUE D'UN ÉTAT QUANTIQUE</b>	<b>98</b>
3.2.1	Expression en fonction de l'opérateur densité	98
3.2.2	Propriétés de l'entropie statistique	99
3.2.3	Variations de l'entropie statistique	104
3.2.4	Information et mesures quantiques	105
<b>3.3</b>	<b>ENTROPIE STATISTIQUE D'UN ÉTAT CLASSIQUE</b>	<b>106</b>
3.3.1	Expression	106
3.3.2	Propriétés	106
	<b>SOMMAIRE</b>	<b>107</b>
	<b>EXERCICES</b>	<b>107</b>
3a	<i>Information et entropie</i>	
3b	<i>Sous-système d'un état pur</i>	
3c	<i>Inégalités sur l'entropie, entropie relative</i>	

## Chapitre 4

### DISTRIBUTION DE BOLTZMANN-GIBBS

<b>4.1</b>	<b>PRINCIPE DU CHOIX DES OPÉRATEURS DENSITÉ</b>	<b>113</b>
4.1.1	Equiprobabilité	115
4.1.2	Renseignements sur le système	116
4.1.3	Maximum d'entropie statistique	117
4.1.4	Équilibre macroscopique et lois de conservation	118
4.1.5	Marche vers l'équilibre	119
<b>4.2</b>	<b>DISTRIBUTIONS D'ÉQUILIBRE</b>	<b>121</b>
4.2.1	Multiplicateurs de Lagrange	121
4.2.2	Méthode variationnelle	123
4.2.3	Fonction de partition	124
4.2.4	Entropie d'équilibre	126
4.2.5	Factorisation des fonctions de partition	127
4.2.6	Résumé: Technique d'étude des systèmes à l'équilibre	129
<b>4.3</b>	<b>ENSEMBLES CANONIQUES</b>	<b>130</b>
4.3.1	Ensemble canonique	131
4.3.2	Ensemble grand canonique	132
4.3.3	Autres exemples d'ensembles	133
4.3.4	Distributions d'équilibre en mécanique statistique classique	135

<b>SOMMAIRE</b>	136
<b>EXERCICES</b>	137
4a <i>Relation entre fluctuation et réponse</i>	
4b <i>Adsorption</i>	
4c <i>Énergie libre d'un solide paramagnétique</i>	
4d <i>Absence de magnétisme en mécanique classique</i>	
4e <i>Invariance galiléenne</i>	
<b>Chapitre 5</b>	
<b>LA THERMODYNAMIQUE RETROUVÉE</b>	143
<b>5.1 PRINCIPE ZÉRO</b>	145
5.1.1 Températures relatives en thermodynamique	145
5.1.2 Contact thermique (dans l'ensemble canonique)	145
5.1.3 Thermomètres et thermostats	147
5.1.4 Extensions	148
<b>5.2 PREMIER PRINCIPE</b>	149
5.2.1 Énergie interne	149
5.2.2 Chaleur	150
5.2.3 Travail	151
<b>5.3 DEUXIÈME PRINCIPE</b>	153
5.3.1 Dégradation de l'énergie en thermodynamique	153
5.3.2 Entropie et température absolue	154
5.3.3 Irréversibilité	156
<b>5.4 TROISIÈME PRINCIPE OU PRINCIPE DE NERNST</b>	157
5.4.1 Énoncé macroscopique	157
5.4.2 Entropie statistique au zéro absolu	157
<b>5.5 LA LIMITE THERMODYNAMIQUE</b>	158
5.5.1 Variables extensives et intensives	158
5.5.2 L'extensivité du point de vue microscopique	159
5.5.3 Équivalence entre ensembles	160
<b>5.6 POTENTIELS THERMODYNAMIQUES</b>	162
5.6.1 Entropie et fonctions de Massieu	162
5.6.2 Énergie libre	164
5.6.3 Potentiels chimiques	165
5.6.4 Grand potentiel	167
5.6.5 Relation de Gibbs-Duhem	168
5.6.6 Tableau des potentiels thermodynamiques	169

<b>5.7 SYSTÈMES FINIS</b>	170
5.7.1 Fluctuations statistiques	170
5.7.2 Portion finie d'un système infini	171
5.7.3 Expérience de Kappler	173
<b>SOMMAIRE</b>	175
<b>EXERCICES</b>	175
5a <i>Modèle pour l'élasticité d'une fibre</i>	
5b <i>Fluctuations de densité</i>	
5c <i>Bruit électrique de grenaille</i>	
5d <i>Fluctuations d'énergie et capacité calorifique</i>	
5e <i>Expérience de Kappler</i>	

## Appendice

### UNE PRÉSENTATION UNIFIÉE DE LA THERMODYNAMIQUE

	185
<b>A.1 FONDEMENTS DE LA THERMODYNAMIQUE</b>	188
A.1.1 Objet de la thermodynamique	188
A.1.2 Le postulat d'entropie maximale	188
A.1.3 Concavité de l'entropie	190
A.1.4 Postulats sur la température	190
<b>A.2 IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES</b>	191
A.2.1 Variables intensives	191
A.2.2 Conditions d'équilibre entre deux systèmes	192
A.2.3 Relations de Gibbs-Duhem	193
A.2.4 Identité des dérivées secondes croisées	194
<b>A.3 CHANGEMENTS DE VARIABLES</b>	195
A.3.1 Transformations de Legendre	196
A.3.2 Fonctions de Massieu et potentiels thermodynamiques	198
A.3.3 Conditions d'équilibre de systèmes ouverts	199
A.3.4 Échanges avec des systèmes ouverts	200
A.3.5 Relations de Maxwell	202
<b>A.4 STABILITÉ ET TRANSITIONS DE PHASE</b>	204
A.4.1 Inégalités thermodynamiques	204
A.4.2 Principe de Le Chatelier	205
A.4.3 Principe de Le Chatelier-Braun	206
A.4.4 Points critiques	207
A.4.5 Séparation de phases	208

<b>A.5 BASSES TEMPÉRATURES</b>	211
A.5.1 Annulation de certains coefficients de réponse	211
<b>A.6 AUTRES EXEMPLES D'APPLICATION</b>	212
A.6.1 Machines thermiques	212
A.6.2 Osmose	215
A.6.3 Thermochimie	216
A.6.4 Élasticité	217
A.6.5 Matériaux magnétiques et diélectriques	218
<b>Chapitre 6</b>	
<b>GAZ PARFAIT</b>	227
<b>6.1 LE MODÈLE DU GAZ PARFAIT</b>	229
6.1.1 Définition du modèle	229
6.1.2 Justification du modèle	229
<b>6.2 DISTRIBUTION DE MAXWELL</b>	231
6.2.1 Densité en phase grand canonique	231
6.2.2 Distribution de probabilité des impulsions	233
6.2.3 Applications de la distribution de Maxwell	234
6.2.4 Absence de corrélations entre molécules; autres ensembles	237
<b>6.3 THERMODYNAMIQUE DU GAZ PARFAIT</b>	239
6.3.1 Pression thermodynamique	239
6.3.2 Propriétés thermiques	240
6.3.3 Rôle d'un champ externe	241
<b>6.4 ÉLÉMENTS DE THÉORIE CINÉTIQUE</b>	242
6.4.1 Pression cinétique	242
6.4.2 Interprétation cinétique de la température	244
6.4.3 Transport en régime balistique	245
6.4.4 Équilibre local et libre parcours	246
6.4.5 Évaluation élémentaire du transport	247
<b>SOMMAIRE</b>	249
<b>EXERCICES</b>	250
6a	<i>Équation barométrique</i>
6b	<i>Séparation isotopique par ultracentrifugation</i>
6c	<i>Gaz relativiste</i>
6d	<i>Profil Doppler d'une raie spectrale</i>
6e	<i>Piège à azote liquide</i>
6f	<i>Détente adiabatique</i>
6g	<i>Séparation isotopique par diffusion gazeuse</i>

## Chapitre 7

## GAZ RÉELS DILUÉS

7.1	FORMALISME GÉNÉRAL	259
7.1.1	Fonction de partition interne	261
7.1.2	Équation d'état	261
7.1.3	Propriétés thermiques	263
7.1.4	Potentiel chimique	263
7.1.5	Entropie	264
7.2	MÉLANGES DE GAZ	266
7.2.1	Mélanges sans réaction chimique	266
7.2.2	Équilibres chimiques	268
7.3	GAZ MONOATOMIQUES	270
7.3.1	Gaz rares; degrés de liberté gelés	270
7.3.2	Autres gaz monoatomiques	271
7.4	GAZ POLYATOMIQUES	273
7.4.1	Approximation de Born-Oppenheimer	273
7.4.2	Théorème d'équipartition de l'énergie	276
7.4.3	Traitement classique des gaz polyatomiques	278
7.4.4	Traitement quantique des gaz diatomiques	280
7.4.5	Cas de l'hydrogène	283
	SOMMAIRE	287
	EXERCICE	287
7a	Entropie de mélange	

## Chapitre 8

## CONDENSATION DES GAZ

8.1	MODÈLE ET FORMALISME	291
8.1.1	Interactions entre molécules	291
8.1.2	Expression du grand potentiel	293
8.2	DEVIATIONS AUX LOIS DU GAZ PARFAIT	294
8.2.1	Distribution de Maxwell	294
8.2.2	Méthode des perturbations	296
8.2.3	Équation de Van der Waals	297
8.2.4	Développement du viriel	298
8.2.5	Détente de Joule-Thomson	

8.3 LIQUEFACTION	302
8.3.1 Méthode du potentiel effectif	302
8.3.2 Transition gaz-liquide	306
8.3.3 Coexistence des phases gazeuse et liquide	310
<b>SOMMAIRE</b>	312
<b>EXERCICES</b>	313
8a <i>Ferromagnétisme</i>	
8b <i>Modèle soluble de transition ferromagnétique</i>	
8c <i>Chaîne linéaire de spins</i>	
<b>Chapitre 9</b>	
<b>GAZ QUANTIQUES SANS INTERACTION</b>	325
9.1 BASES DE FOCK	327
9.1.1 États à une particule	328
9.1.2 Nombres d'occupation	329
9.1.3 Opérateurs en représentation de Fock	332
9.2 STATISTIQUE DE FERMI-DIRAC	334
9.2.1 Gaz de Fermi-Dirac	334
9.2.2 Limite des grands volumes	337
9.2.3 Exemples d'application	338
9.2.4 Thermodynamique d'un gaz de fermions à basse température	339
9.2.5 Limite du gaz parfait	342
9.3 STATISTIQUE DE BOSE-EINSTEIN	343
9.3.1 Gaz de Bose-Einstein	343
9.3.2 Gaz de bosons en nombre non conservé	345
9.3.3 Statistique d'une corde vibrante	346
<b>SOMMAIRE</b>	354
<b>EXERCICES</b>	354
9a <i>Rôle de l'indiscernabilité des particules</i>	
9b <i>Paramagnétisme de Pauli</i>	
9c <i>Effet thermoionique</i>	

<b>Chapitre 10</b>		
<b>ÉLÉMENTS DE THÉORIE DES SOLIDES</b>		361
<b>10.1 ORDRE CRISTALLIN</b>		364
10.1.1 Emploi de la méthode de Born-Oppenheimer		364
10.1.2 Propriétés liées à la structure cristalline		366
<b>10.2 ÉLECTRONS DANS LES SOLIDES</b>		367
10.2.1 Approximation des électrons indépendants		368
10.2.2 Bandes		370
10.2.3 Métaux		376
10.2.4 Isolants		380
10.2.5 Semi-conducteurs		387
10.2.6 Jonction p – n. Photopile, diode et transistor		393
<b>10.3 PHONONS</b>		398
10.3.1 Vibrations du réseau		398
10.3.2 Interprétation d'un mode comme état de boson		404
10.3.3 Capacités calorifiques		405
<b>SOMMAIRE</b>		409
<b>COMPLEMENT SUR LA THÉORIE DES BANDES</b>		410
1 - Théorème de Félix Bloch		410
2 - Limite des liaisons faibles		414
3 - Limite des liaisons fortes		417
4 - Bandes à 3 dimensions		419
<b>EXERCICES</b>		420
10a Défauts ponctuels dans les cristaux		
10b Modèle d'Einstein		
<b>Chapitre 11</b>		423
<b>HÉLIUM LIQUIDE</b>		425
<b>11.1 PARTICULARITÉS DE L'HÉLIUM</b>		425
11.1.1 Diagrammes des phases		426
11.1.2 Liquides quantiques		428
<b>11.2 HÉLIUM 3</b>		428
11.2.1 Équation d'état		429
11.2.2 Propriétés thermiques		450
11.2.3 Transition solide - liquide		

11.3	HÉLIUM 4	432
11.3.1	Condensation de Bose	432
11.3.2	Transition de phase du second ordre	434
11.3.3	Superfluidité, Supraconductivité	437
	SOMMAIRE	439
Chapitre 12		
	<b>THERMODYNAMIQUE DU RAYONNEMENT</b>	441
12.1	CORPS NOIR	443
12.1.1	Photons	443
12.1.2	Rayonnement d'équilibre dans une enceinte	447
12.2	ÉCHANGES D'ÉNERGIE PAR RAYONNEMENT	450
12.2.1	Rayonnement du corps noir	450
12.2.2	Absorption et émission	453
12.2.3	Lois de Kirchhoff et applications	454
	SOMMAIRE	458
	<i>EXERCICES</i>	458
12a	<i>Température des planètes</i>	
12b	<i>Dewar</i>	
12c	<i>Rendement d'une lampe à incandescence</i>	
Chapitre 13		
	<b>PROCESSUS IRRÉVERSIBLES</b>	461
13.1	THERMODYNAMIQUE DU VOISINAGE DE L'ÉQUILIBRE	463
13.1.1	Quasi-équilibres	464
13.1.2	Équations d'état locales	468
13.1.3	Équations de conservation	471
13.1.4	Réponses linéaires	472
13.1.5	Dissipation	476
13.1.6	Principe de Curie et relations d'Onsager	479
13.1.7	Résumé: méthode d'étude des problèmes dynamiques macroscopiques	482
13.2	DIFFUSION	483
13.2.1	Gaz en présence de centres diffuseurs	483
13.2.2	Équation de transport microscopique. Densités et courants	486

13.2.3	Le modèle de Lorentz	487
13.2.4	Conservation microscopique et macroscopique	492
13.2.5	L'équilibre local du point de vue microscopique	492
13.2.6	Calcul des coefficients de transport	495
13.2.7	Conduction électrique	499
13.2.8	Thermalisation	509
<b>13.3</b>	<b>HYDRODYNAMIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES GAZ</b>	<b>513</b>
13.3.1	Les coefficients de transport dans un fluide	513
13.3.2	L'équation de Boltzmann	526
13.3.3	Résolution de l'équation de Boltzmann	532
13.3.4	Mélanges de gaz	542
13.3.5	Le théorème H	549
<b>SOMMAIRE</b>		<b>556</b>
<b>EXERCICES</b>		<b>557</b>
13a	<i>Diffusion dans les solides - Dopage</i>	
13b	<i>Calcul direct de la conductivité</i>	
13c	<i>Dynamique d'une particule du gaz de Lorentz</i>	

## PROBLÈMES

PARAMAGNETISME DE PAIRES DE SPINS	563
ROTATION DES MOLECULES D'UN GAZ	570
FERROELECTRICITE	576
PERTES DE CHALEUR PAR LES VITRAGES	578
ÉLASTICITE D'UNE CHAÎNE DE POLYMÈRES	581
ORDRE DANS UN ALLIAGE	582
CRISTALLISATION D'UN PLASMA STELLAIRE	585
DIAGRAMME DE PHASES DU BROME	592
LAMPES À INCANDESCENCE	601
DIAMAGNETISME DE LANDAU	613
EFFET SNOEK DANS LES ACIERS. ACIERS MARTENSITIQUES	621
GAZ D'ELECTRONS À DENSITÉ VARIABLE	628

## Conclusion

<b>L'APPORT DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE</b>	<b>635</b>
1 - Applications de la physique statistique	635
2 - Méthodes et concepts de la physique statistique	636
3 - La déduction dans la science	637