

Thermodynamique statistique

Présentation générale

par **Catherine COLINET**

Docteur ès sciences physiques

Professeur à l'École nationale supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG), Institut National Polytechnique de Grenoble

1. Éléments de thermodynamique statistique	AF 4 060	3
1.1 Postulat et ensembles	—	3
1.2 L'ensemble canonique.....	—	3
1.2.1 Construction de l'ensemble canonique	—	3
1.2.2 Méthode du terme maximal	—	4
1.2.3 Calcul du coefficient de Lagrange β	—	5
1.2.4 Expressions des grandeurs thermodynamiques en ensemble canonique	—	6
1.3 L'ensemble grand-canonique	—	7
1.4 Fluctuations.....	—	8
2. Statistique des molécules ou des sous-systèmes indépendants	—	9
2.1 Présentation du problème	—	9
2.2 Particules identiques, indépendantes et discernables	—	10
2.2.1 Position du problème.....	—	10
2.2.2 Solide d'Einstein.....	—	10
2.3 Particules identiques, indépendantes et indiscernables	—	11
2.3.1 Position du problème.....	—	11
2.3.2 Gaz parfait	—	11
Pour en savoir plus	Doc. AF 4 062	

La thermodynamique statistique a pour but d'expliquer ou de prédire des **phénomènes macroscopiques** et de calculer les grandeurs thermodynamiques d'un **système macroscopique** à partir de l'**aspect microscopique ou moléculaire**, c'est-à-dire des données expérimentales et théoriques sur les particules individuelles qui constituent le système considéré. La complexité du problème (nombre immense de degrés de liberté) rend alors indispensable le recours à des méthodes statistiques qui permettent le passage du microscopique au macroscopique où seules les valeurs moyennes des grandeurs physiques, et éventuellement leurs fluctuations, sont observées.

La thermodynamique classique ou phénoménologique et la thermodynamique statistique sont des moyens d'étude à partir de données différentes ; elles ont toutes deux pour but d'établir les fonctions thermodynamiques. Le lecteur pourra, pour ce qui concerne les définitions des grandeurs thermodynamiques, se reporter aux autres articles de la présente rubrique, en particulier l'article « Thermodynamique chimique. »

Notations et Symboles					
Symbole	Unité	Définition	Symbole	Unité	Définition
C_V		capacité thermique à volume constant	a_i		activité du constituant i
E_j		énergie d'un état quantique j	g_i		dégénérescence du niveau d'énergie i
F		énergie libre	$g(\mathcal{P}_{ij})$		nombre de configurations d'égale énergie
G		enthalpie libre	h		constante de Planck
\bar{G}		enthalpie libre partielle	$h(P_{ij})$		facteur de normalisation
H		enthalpie	k		constante de Boltzmann
N		nombre de particules d'un système	n_i		nombre d'occupation d'un état quantique i
\mathcal{N}		nombre de systèmes constituant un ensemble	p		pression
N_{Av}		Nombre d'Avogadro	q		fonction de partition d'un système élémentaire
P_j		probabilité d'occupation d'un état quantique j	$u(\mathcal{P}_{ij})$		nombre de permutations entre les paires
\mathcal{P}_{ij}		nombre de paires	x_i		fraction atomique du constituant i
\mathcal{P}		nombre de paires en configuration moyenne	z		nombre de coordination
\mathcal{P}^*		nombre de paires en répartition purement désordonnée	α, β, γ		multiplicateurs de Lagrange
Q		fonction de partition en ensemble canonique	γ_i		coefficient d'activité du constituant i
R		constante des gaz parfaits ($R = N_{Av} k$)	ε		énergie d'une particule
S		entropie	λ		énergie d'interchange
T		température	μ_i		potentiel chimique du constituant i
U		énergie interne	$\Delta_r X$		grandeur thermodynamique de réaction
V		volume	$\Delta_{mix} X$		grandeur thermodynamique de mélange
$W(n)$		nombre de distributions	Ξ		fonction de partition en ensemble grand-canonique
X'		grandeur thermodynamique non molaire	Φ		énergie potentielle de configuration
X		grandeur thermodynamique molaire	Ω		nombre de configurations d'une solution

1. Éléments de thermodynamique statistique

La thermodynamique statistique n'est qu'une partie de la mécanique statistique qui elle-même tire ses fondements en *mécaniques classique et quantique* (cf. articles spécialisés dans le présent traité). Elle s'établit en introduisant la variable **température** pour passer de l'équilibre mécanique à l'équilibre thermodynamique.

L'objet de ce paragraphe 1 est d'introduire sous une forme simple les éléments de base de la thermodynamique statistique. Cette présentation est inspirée des ouvrages de Hill [1] et de Mc Quarrie [2]. La présentation simplifiée que nous proposons fait appel à des postulats dont certains sont déductibles de la mécanique au sens large. Comme en mécanique statistique, nous ferons appel à la notion d'ensemble représentatif qui découle du *postulat ergodique*.

1.1 Postulat et ensembles

Les systèmes que l'on considère usuellement sont constitués d'un grand nombre d'atomes ou de molécules. Or, seules quelques mesures physiques telles que la pression, la température, la densité permettent de les définir d'un point de vue macroscopique.

Cependant, dans un système constitué d'un grand nombre d'atomes ou de molécules en interaction, il y a un très grand nombre d'états accessibles, que nous désignerons par états microscopiques.

■ A chaque **état microscopique** correspondent des grandeurs physiques : pression, énergie interne. Ces grandeurs ne peuvent plus être considérées comme constantes mais évoluent en fonction du temps.

Le **postulat ergodique** consiste à admettre que la valeur moyenne sur un temps suffisamment long d'une grandeur physique A est identique à la valeur observée, A_{obs} , au sens macroscopique.

On conçoit aisément que la complexité au niveau microscopique du système étudié rende impossible le calcul de ces valeurs moyennes. Aussi est-on amené à utiliser la **méthode dite des ensembles de Gibbs** suivant laquelle le calcul de la valeur moyenne d'une grandeur physique sur un temps élevé est remplacé par celui de la valeur moyenne instantanée de cette grandeur dans un ensemble.

■ Un **ensemble** est une collection d'un nombre \mathfrak{N} , très grand, de systèmes dont chacun est la réplique de l'état macroscopique du système étudié et de son environnement, mais qui diffèrent par leurs propriétés microscopiques. Les \mathfrak{N} systèmes de l'ensemble représentent alors tous les états microscopiques auxquels le système peut accéder sous certaines conditions macroscopiques. Ainsi, la valeur de la grandeur physique observée, A_{obs} , est-elle identifiée à une valeur moyenne d'ensemble $\langle A \rangle$. Cette valeur est calculée en utilisant le **principe d'égalité a priori** : dans un ensemble représentatif d'un système thermodynamique isolé, les systèmes de l'ensemble sont distribués uniformément, c'est-à-dire avec la même probabilité, sur tous les états microscopiques ou quantiques compatibles avec les conditions fixées.

■ Pour tout **système** thermodynamique caractérisé par trois variables indépendantes constantes, il est possible de définir un ensemble représentatif. Les systèmes généralement envisagés sont les suivants.

- Le **système isolé** (N, U, V) : le volume V , le nombre N de particules et l'énergie totale (interne) U des N particules sont constants ; l'ensemble de Gibbs constitué de \mathfrak{N} systèmes (N, U, V) est appelé **ensemble microcanonique**.

- Le **système fermé isotherme** (N, V, T) : V, N et la température T sont constants ; l'énergie du système n'est pas constante ; l'ensemble de Gibbs constitué de \mathfrak{N} systèmes (N, V, T) est désigné par **ensemble canonique** ; cet ensemble est tel que la valeur moyenne de l'énergie interne de chaque système le composant est égale à la valeur observable de l'énergie interne U .

L'ensemble microcanonique peut être considéré comme un ensemble canonique dont tous les systèmes ont la même énergie U .

- Le **système ouvert isotherme** (μ, T, V) : V, T et le potentiel chimique μ de chaque constituant sont constants ; le nombre N de particules et l'énergie U ne sont plus constants ; l'**ensemble grand-canonique**, constitué de \mathfrak{N} systèmes (μ, T, V), est tel que les valeurs moyennes $\langle U \rangle$ et $\langle N \rangle$ sont les valeurs observables respectivement de l'énergie interne et du nombre de particules.

1.2 L'ensemble canonique

1.2.1 Construction de l'ensemble canonique

Considérons un système de volume V , comprenant N particules maintenues à la température T . On peut se représenter l'**ensemble canonique** comme une collection de \mathfrak{N} systèmes identiques (N, V, T) constituant un réseau (figure 1). Les parois entre les différents systèmes de l'ensemble conduisent la chaleur mais ne permettent pas le passage des particules. L'ensemble est immergé dans un thermostat à la température T ; lorsque l'équilibre est atteint, chacun des systèmes est à la température T .

L'ensemble est ensuite entouré d'une paroi isolante ; il constitue alors un système isolé de volume $\mathfrak{N}V$, contenant $\mathfrak{N}N$ particules et d'énergie totale U_t . La température de chacun des systèmes reste constante (les autres systèmes constituant un thermostat à la température T). Ainsi nous devons considérer le **spectre des états d'énergie** de chaque système de l'ensemble.

Soit $E_1(N, V), E_2(N, V), \dots, E_j(N, V), \dots$ les valeurs des énergies des états quantiques d'un système : chaque système particulier de l'ensemble peut se trouver dans un quelconque de ces états. Il est possible de définir un état de l'ensemble canonique par $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$, nombres de systèmes qui sont dans les états $1, 2, \dots, j, \dots$ respectivement, avec les énergies $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$

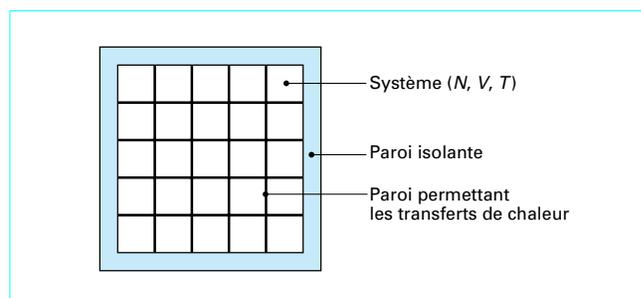


Figure 1 – Ensemble canonique

Dans un état de l'ensemble canonique, sachant que cet ensemble est isolé et a une énergie totale fixée U_t , les nombres $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ doivent vérifier les équations :

$$\sum_j n_j = \mathfrak{N} \tag{1}$$

$$\sum_j n_j E_j = U_t \tag{2}$$

Le nombre de façons pour qu'une distribution n particulière ($n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$) soit réalisée, c'est-à-dire le nombre de façons de placer \mathfrak{N} objets de manière que n_1 soit dans le groupe 1, ..., n_j dans le groupe j , ..., est :

$$W(n) = \frac{\mathfrak{N}!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} = \frac{\mathfrak{N}!}{\prod_j n_j!} \tag{3}$$

En général, il y a beaucoup de distributions qui vérifient les conditions (1) et (2). L'ensemble canonique étant un système isolé, nous pouvons appliquer le principe d'égalité de probabilité, ce qui signifie que toute distribution ($n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$) satisfaisant les conditions (1) et (2) est également probable.

1.2.2 Méthode du terme maximal

■ La **valeur moyenne du nombre de systèmes** qui sont dans l'état d'énergie j est obtenue en considérant toutes les distributions permises et en donnant un poids égal à chacune d'elles :

$$\langle n_j \rangle = \frac{\sum_n W(n) n_j(n)}{\sum_n W(n)}$$

La **probabilité** pour qu'un système soit dans l'état d'énergie j est alors :

$$P_j = \frac{\langle n_j \rangle}{\mathfrak{N}} = \frac{1}{\mathfrak{N}} \frac{\sum_n W(n) n_j(n)}{\sum_n W(n)}$$

Comme \mathfrak{N} est très grand, la courbe $W(n)$ en fonction de n présente un pic très pointu (§ 1.4) pour une valeur particulière n^* de n . Cela signifie que les valeurs $W(n)$ pour toute autre distribution que n^* sont négligeables devant la valeur de $W(n^*)$. Ainsi est-il possible de remplacer chaque somme dans l'expression de P_j par son terme maximal :

$$P_j = \frac{1}{\mathfrak{N}} \frac{W(n^*) n_j(n^*)}{W(n^*)} = \frac{n_j(n^*)}{\mathfrak{N}}$$

Ce raisonnement, qui consiste à remplacer une somme par son terme maximal, porte souvent la désignation ambiguë de **méthode de la distribution la plus probable**.

■ Il s'agit dès lors de calculer quelle est la distribution n^* qui maximise $W(n)$ [relation (3)] dans les conditions définies par les équations (1) et (2). Le problème posé est celui de la **maximisation d'une fonction de plusieurs variables** avec des conditions données sur ces variables. Par application de la **méthode de Lagrange**, il vient, pour tout $i = 1, 2, \dots, j, \dots$:

$$\frac{\partial \ln W(n)}{\partial n_i} - \alpha' \frac{\partial \sum_j n_j}{\partial n_i} - \beta \frac{\partial \sum_j n_j E_j}{\partial n_i} = 0$$

où α' et β sont des **multiplicateurs de Lagrange**.

En utilisant pour calculer $\ln W(n)$ l'**approximation de Stirling**, puisque les nombres \mathfrak{N} et n_j sont très grands, il vient :

$$\ln W(n) = \mathfrak{N} \ln \mathfrak{N} - \sum_j n_j \ln n_j$$

Le terme maximal sera tel que :

$$\ln n_i^* + 1 + \alpha' + \beta E_i = 0$$

En posant $\alpha = \alpha' + 1$; il vient, en repassant à la notation en j :

$$n_j^* = \exp(-\alpha) \exp(-\beta E_j)$$

Les valeurs des n_j^* qui constituent la distribution la plus probable sont obtenues en fonction des multiplicateurs de Lagrange α et β . Ceux-ci sont calculés en utilisant les équations (1) et (2) et à partir d'arguments physiques (§ 1.2.3).

Nous pouvons obtenir l'expression de α en fonction de β en utilisant l'équation (1) :

$$\mathfrak{N} = \sum_j n_j^* = \exp(-\alpha) \sum_j \exp(-\beta E_j)$$

soit

$$\exp \alpha = \frac{\sum_j \exp(-\beta E_j)}{\mathfrak{N}}$$

La fonction

$$Q = \sum_j \exp(-\beta E_j) \tag{4}$$

est appelé **fonction de partition** d'ensemble canonique.

Les expressions de n_j^* et P_j^* que nous écrirons désormais n_j et P_j pour faciliter l'écriture, sont :

$$n_j = \frac{\mathfrak{N} \exp(-\beta E_j)}{Q} \tag{5}$$

et

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Q} \tag{6}$$

■ Les valeurs moyennes d'ensemble de l'**énergie interne** et de la **pression** sont :

$$\langle U \rangle = \sum_j P_j E_j = \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{Q}$$

et

$$\langle p \rangle = \sum_j P_j p_j$$

avec $p_j = -\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N$ pression du système dans l'état d'énergie E_j ,

soit

$$\langle p \rangle = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N \exp(-\beta E_j)}{Q}$$

Conformément au postulat de la méthode d'ensemble de Gibbs, les valeurs moyennes d'ensemble de l'énergie interne U et de la

pression p sont assimilées à l'énergie interne U et à la pression p du système réel étudié, ainsi :

$$U = \frac{\sum_j E_j \exp(-\beta E_j)}{Q} \quad (7)$$

et

$$p = -\frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N \exp(-\beta E_j)}{Q} \quad (8)$$

1.2.3 Calcul du coefficient de Lagrange β

Le coefficient β se détermine à partir d'arguments sur l'entropie. Cherchons donc d'abord l'expression de cette grandeur.

Les valeurs de E_j ne sont fonction que du volume et du nombre de particules du système considéré ; celui-ci étant un système fermé, il est possible de différencier pour $N = Cte$ l'expression de l'énergie interne U :

$$dU = \sum_j E_j dP_j + \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV$$

soit, en tenant compte de l'expression de P_j (6) :

$$dU = -\frac{1}{\beta} \sum_j (\ln P_j + \ln Q) dP_j + \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV$$

Si l'on remarque que dans le deuxième terme de cette équation, on retrouve p [expression (6) et (8)] et que le premier terme se simplifie en utilisant les relations :

$$\sum_j P_j = 1 ; \quad \sum_j dP_j = 0$$

et

$$d \sum_j P_j \ln P_j = \sum_j \ln P_j dP_j$$

nous pouvons écrire :

$$dU + pdV = -\frac{1}{\beta} d \sum_j P_j \ln P_j$$

En comparant cette relation à l'expression différentielle de l'entropie S en thermodynamique classique à $N = Cte$:

$$TdS = dU + pdV$$

il vient :

$$TdS = -\frac{1}{\beta} d \sum_j P_j \ln P_j$$

Posons

$$I = -\sum_j P_j \ln P_j \quad (9)$$

L'expression différentielle de l'entropie s'écrit alors :

$$dS = \frac{1}{\beta T} dI$$

L'entropie étant une fonction d'état, dS est une différentielle totale exacte, donc $(1/\beta T) dI$ doit être une différentielle totale exacte. Cette condition n'est vérifiée que si :

$$1/\beta T = f'(I) \quad (10)$$

L'expression différentielle de l'entropie s'écrit alors :

$$dS = f'(I)dI = df(I) \quad \text{ou} \quad f(I) = \int f'(I) dI$$

En intégrant cette relation, il vient :

$$S = f(I) + c \quad (11)$$

où c est une constante d'intégration indépendante de I et par conséquent de l'état thermodynamique du système fermé. Cette constante est prise égale à zéro.

■ Pour déterminer la fonction $f(I)$, utilisons les propriétés **additives de l'entropie**.

Soient deux systèmes A et B d'entropie S_A et S_B à la même température T . L'ensemble des deux systèmes $A + B$ constitue un nouveau système AB d'entropie :

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

Pour vérifier que la quantité statistique I est également additive, formons un ensemble canonique de \mathfrak{N} systèmes AB à la température T . La partie A du système AB est caractérisée par N_A et V_A et la partie B par N_B et V_B . Nous devons considérer les spectres d'énergie de A et de B , soit :

$E_1^A, E_2^A, \dots, E_i^A, \dots$ pour A , avec n_i^A systèmes dans l'état i ;

$E_1^B, E_2^B, \dots, E_j^B, \dots$ pour B , avec n_j^B systèmes dans l'état j .

Le nombre d'états correspondant à une distribution donnée du super-système est [relation (3)] :

$$W(n_A, n_B) = \frac{\left(\sum_i n_i^A\right)! \left(\sum_j n_j^B\right)!}{\prod_i n_i^A! \prod_j n_j^B!}$$

Les conditions (1) et (2) que doivent vérifier les nombres n_i^A et n_j^B s'écrivent :

$$\sum_i n_i^A = \mathfrak{N} ; \quad \sum_j n_j^B = \mathfrak{N}$$

et

$$\sum_i n_i^A E_i^A + \sum_j n_j^B E_j^B = U_t$$

Il faut bien noter que la possibilité d'échange d'énergie pour maintenir la température constante entre A et B conduit à une seule équation d'énergie et ainsi à un seul paramètre de Lagrange β . Si deux systèmes sont en contact thermique, ils ont un même coefficient β .

■ La recherche des valeurs qui maximisent $W(n_A, n_B)$ est menée de manière similaire à celle utilisée paragraphe 1.2.2. La probabilité P_{ij} pour que le système AB ait sa partie A dans l'état d'énergie E_i^A et sa partie B dans l'état d'énergie E_j^B est :

$$P_{ij} = P_i^A P_j^B$$

avec les relations (4) et (6) :

$$P_i^A = \frac{\exp(-\beta E_i^A)}{\sum_i \exp(-\beta E_i^A)}$$

et

$$P_j^B = \frac{\exp(-\beta E_j^B)}{\sum_j \exp(-\beta E_j^B)}$$

Calculons la quantité statistique I_{AB} [relation (9)] :

$$I_{AB} = -\sum_{i,j} P_{ij} \ln P_{ij} = -\sum_{i,j} P_i^A P_j^B \ln P_i^A P_j^B$$

P_i^A et P_i^B représentent des probabilités indépendantes ; par conséquent, ces probabilités vérifient chacune une relation de normalisation :

$$\sum_i P_i^A = 1 \quad \sum_j P_j^B = 1$$

L'expression I_{AB} peut donc s'écrire :

$$I_{AB} = -\sum_i P_i^A \ln P_i^A - \sum_j P_j^B \ln P_j^B = I_A + I_B$$

La quantité statistique I est donc additive pour un système en équilibre thermique ; or, avec la relation (11) :

$$S_{AB} = S_A + S_B = f(I_{AB}) = f(I_A) + f(I_B)$$

donc : $f(I_A + I_B) = f(I_A) + f(I_B)$

Cette équation ne peut être vérifiée que si :

$$f(I) = kI$$

où k est une constante.

■ En reprenant la définition de la fonction $f'(I)$ [relation (10)] :

$$f'(I) = \frac{1}{\beta T} = \frac{df(I)}{dI} = k$$

il vient :

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{12}$$

À ce stade de calcul, la valeur de k n'est pas définie. Cependant nous avons vu (cf. encadré précédent) que, si deux systèmes sont en contact thermique, ils ont les mêmes valeurs de β et de T et par conséquent de k . Ainsi k est-elle une constante universelle appelée **constante de Boltzmann**.

1.2.4 Expressions des grandeurs thermodynamiques en ensemble canonique

La **probabilité** pour qu'un système soit dans l'état d'énergie E_j est [(4), (6) et (12)]

$$P_j(N, V, T) = \frac{\exp[-E_j(N, V)/kT]}{Q(N, V, T)}$$

avec

$$Q(N, V, T) = \sum_j \exp\left[\frac{-E_j(N, V)}{kT}\right] \tag{13}$$

L'entropie est :

$$S(N, V, T) = -k \sum_j P_j \ln P_j = \frac{1}{T} \sum_j P_j E_j + k \ln Q \tag{14}$$

soit, en utilisant le fait que $\sum_j P_j E_j = U$:

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q$$

L'expression de l'énergie libre F est :

$$F = U - TS = -kT \ln Q$$

Cette équation est particulièrement importante puisque l'énergie libre F est une fonction thermodynamique caractéristique pour les

variables indépendantes N, V et T (cf. article *Thermodynamique chimique* dans le présent traité) :

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Sachant que F est une fonction d'état, les **fonctions thermodynamiques** s'expriment alors en fonction de Q par :

$$F = -kT \ln Q \tag{15}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N, V} = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V} \tag{16}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N, T} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N, T} \tag{17}$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V} \tag{18}$$

$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_j \neq N_i} \tag{19}$$

La **fonction de partition** Q est exprimée par une somme sur tous les états énergétiques accessibles au système. Il est souvent utile de grouper tous les états énergétiques qui conduisent à une même valeur de l'énergie ; ces états correspondent à un niveau énergétique. Si, dans le décompte des états énergétiques d'un système, une même valeur E_j apparaît g_j fois (g_j étant la *dégénérescence du niveau énergétique*) la fonction de partition [relation (13)] se met sous la forme :

$$Q(N, V, T) = \sum_{\text{états } j} \exp\left[\frac{-E_j(N, V)}{kT}\right] = \sum_{\text{niveaux } i} g_i \exp\left[\frac{-E_i(N, V)}{kT}\right]$$

Écrivons l'expression (14) de l'entropie sous une forme plus explicite à l'aide de l'expression (6) de P_j :

$$S = \frac{1}{T} \frac{\sum_j E_j \exp(-E_j/kT)}{\sum_j \exp(-E_j/kT)} + k \ln \left[\sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \right]$$

On peut montrer que, lorsque la température tend vers zéro, la **limite de cette expression** est :

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k \ln g_0$$

avec g_0 **dégénérescence du niveau énergétique le plus bas (niveau fondamental)**

Même si la valeur de g_0 est grande, celle de l'entropie est pratiquement négligeable.

Considérons, par exemple, un gaz comportant N_{Av} molécules : la dégénérescence du niveau fondamental est de l'ordre de N_{Av} et la valeur de l'entropie $S = k \ln N_{Av}$ lorsque $T \rightarrow 0$ K est pratiquement négligeable par rapport à l'ordre de grandeur de l'entropie du système $S = N_{Av} k$ dans les conditions normales.

Poser la constante c de l'équation (11) égale à zéro est donc équivalent à adopter la convention que l'entropie de la plupart des systèmes au zéro absolu est nulle.

1.3 L'ensemble grand-canonique

Dans la construction de l'ensemble canonique (§ 1.2.1), nous avons envisagé des systèmes fermés de constitution bien déterminée et contenant un nombre bien défini et invariable de particules telles que les molécules. Cependant, dans de nombreux cas, il est impossible de connaître les nombres des diverses espèces élémentaires i nécessaires à la description du système, même si le nombre total de particules de même espèce peut être connu. A titre d'exemple, citons le cas où, dans un système, une espèce se présente sous deux formes (C et C_2) ou bien est présente dans deux phases en équilibre (phase superficielle et phase volumique). Les caractéristiques du système étudié sont alors V , T et μ_i (potentiels chimiques de chacune des espèces i).

Dans l'ensemble grand-canonique, chaque système (V, T, μ_i) est placé dans une boîte dont les parois conduisent la chaleur et sont perméables au passage des molécules (figure 2) : le nombre de molécules de chacun des systèmes peut varier (chaque système est ouvert). L'ensemble grand-canonique est construit en plaçant une collection de \mathfrak{N} systèmes dans un thermostat à la température T et dans un **réservoir** de molécules. Lorsque l'équilibre est atteint, l'ensemble est isolé de son entourage ; il constitue alors un système à la température T , de volume $\mathfrak{N}V$ contenant N_t molécules et d'énergie U_t ; chaque système est caractérisé par son volume V , la température T et les potentiels chimiques μ_i de chacun des constituants du système ; ces potentiels chimiques sont les mêmes dans chaque système constituant l'ensemble grand-canonique.

Les développements qui suivent sont résumés car ils deviennent comparables à ceux relatifs à l'ensemble canonique.

Pour plus de simplicité, considérons d'abord un **système ne comportant qu'un seul constituant**.

■ Les différents **états énergétiques** d'un système sont maintenant fonction du nombre N de particules du système. Il y a une collection d'états j pour chaque valeur de N . Un état de l'ensemble grand-canonique est défini par :

$n_0(N)$ nombre de systèmes ayant N particules et se trouvant dans l'état d'énergie $E_0(N)$;

$n_1(N)$ nombre de systèmes ayant N particules et se trouvant dans l'état d'énergie $E_1(N)$;

$n_j(N)$ nombre de systèmes ayant N particules et se trouvant dans l'état d'énergie $E_j(N)$;

N étant variable, le nombre de façons de réaliser une distribution donnée est :

$$W = \frac{\mathfrak{N}!}{\prod_j \prod_N n_j(N)!}$$

mais les seules distributions acceptables doivent vérifier les conditions :

$$\mathfrak{N} = \sum_j \sum_N n_j(N) \quad (20)$$

$$U_t = \sum_j \sum_N n_j(N) E_j(N) \quad (21)$$

et :

$$N_t = \sum_j \sum_N N n_j(N) \quad (22)$$

■ La recherche de la **distribution qui maximise W** en tenant compte des contraintes (20), (21) et (22) s'effectue de la même manière que dans l'ensemble canonique en introduisant trois multi-

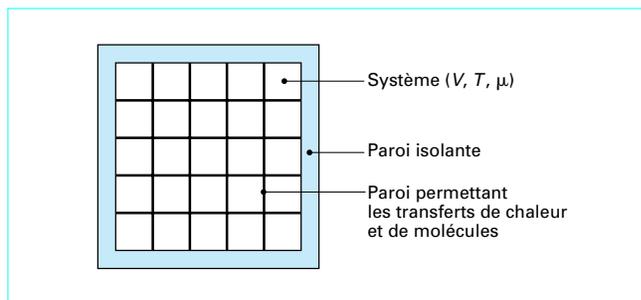


Figure 2 – Ensemble grand-canonique

plicateurs de Lagrange α , β et γ . La distribution la plus probable est telle que :

$$n_j^*(N) = \exp[-\alpha] \exp[-\beta E_j(N, V)] \exp[-\gamma N]$$

Le paramètre α est éliminé à l'aide du bilan (20). Ainsi, la probabilité $P_j(N)$ pour qu'un système de l'ensemble contienne N molécules et soit dans l'état d'énergie $E_j(N, V)$ est :

$$P_j(N) = \frac{\exp[-\beta E_j(N, V)] \exp[-\gamma N]}{\sum_j \sum_N \exp[-\beta E_j(N, V)] \exp[-\gamma N]} \quad (23)$$

La **fonction de partition** en ensemble grand-canonique est définie par :

$$\Xi = \sum_j \sum_N \exp[-\beta E_j(N, V)] \exp[-\gamma N] \quad (24)$$

L'ensemble grand-canonique est un système isolé et, d'après le postulat d'ensemble de Gibbs, l'**énergie interne**, le **nombre de molécules** et la **pression** du système réel étudié sont égaux aux valeurs moyennes d'ensemble $\langle U \rangle$, $\langle N \rangle$ et $\langle p \rangle$:

$$U = \sum_j \sum_N P_j(N) E_j(N, V) \quad (25)$$

$$N = \sum_j \sum_N P_j(N) N \quad (26)$$

$$p = - \sum_j \sum_N P_j(N) \left[\frac{\partial E_j(N, V)}{\partial V} \right]_{N, T} \quad (27)$$

■ Les **paramètres β et γ** se calculent par un développement analogue à celui utilisé dans l'ensemble canonique (§ 1.2.3).

L'**expression différentielle de l'énergie interne** est :

$$dU = \sum_j \sum_N P_j(N) dE_j(N, V) + \sum_j \sum_N E_j(N, V) dP_j(N)$$

En substituant dans le dernier terme, $E_j(N, V)$ par son expression déduite de (23) et en utilisant les relations (26) et (27) il vient :

$$dU + p dV + \frac{\gamma}{\beta} dN = - \frac{1}{\beta} d \left[\sum_j \sum_N P_j(N) \ln P_j(N) \right]$$

Cette différentielle totale exacte, identifiée à l'expression thermodynamique :

$$TdS = dU + pdV - \mu dN$$

permet d'exprimer le paramètre γ et d'établir l'expression différentielle de l'entropie :

$$\gamma = -\beta\mu$$

$$TdS = -\frac{1}{\beta} d \left[\sum_j \sum_N P_j(N) \ln P_j(N) \right]$$

Par un raisonnement analogue à celui utilisé pour l'ensemble canonique (§ 1.2.3) relations (12) et (14), on montre que :

$$S = -k \sum_j \sum_N P_j(N) \ln P_j(N) \tag{28}$$

et :

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{29}$$

donc

$$\gamma = -\frac{\mu}{kT}$$

Pour toute valeur de N , il y a un seul paramètre β qui a la même valeur que celle obtenue dans l'ensemble canonique. Ce paramètre de Lagrange commun conduit à dire que l'ensemble grand-canonique est un agglomérat d'ensembles canoniques.

Puisque les variables V , T et μ sont indépendantes, la fonction de partition d'ensemble grand-canonique peut, d'ailleurs, se mettre sous la forme suivante :

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N Q(N, V, T) \exp\left(\frac{N\mu}{kT}\right) \tag{30}$$

où $Q(N, V, T)$ est la fonction de partition d'ensemble canonique (13).

En tenant compte des relations (23) à (27), l'expression (28) de l'entropie se met sous la forme :

$$S = \frac{U}{T} - \frac{N\mu}{T} + k \ln \Xi = \frac{U}{T} - \frac{N\mu}{T} + \frac{pV}{T}$$

La fonction $pV = kT \ln \Xi(V, T, \mu)$ est la fonction thermodynamique caractéristique pour les variables V , T et μ .

Les grandeurs thermodynamiques en ensemble grand-canonique sont exprimées en fonction de Ξ et de ses dérivées partielles :

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu} + k \ln \Xi \tag{31}$$

$$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \tag{32}$$

$$p = kT \frac{\ln \Xi}{V} \tag{33}$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu} + N\mu \tag{34}$$

$$F = N\mu - kT \ln \Xi \tag{35}$$

et l'enthalpie libre :

$$G = N\mu = kT \mu \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} \tag{36}$$

Nous avons considéré dans ce paragraphe un système comportant un seul constituant ; il est aisé d'étendre le raisonnement à plusieurs constituants : les bilans des nombres de particules pour chacun des constituants s'écrivent :

$$\sum_j \sum_{N_i} N_i n_{j,i}(N_i) = N_{it}$$

avec N_{it} nombre total de particules du constituant i
 Pour un système comportant i constituants, il est possible d'écrire i équations de ce type qui conduisent à i multiplicateurs de Lagrange γ_i . Comme précédemment [relation (29)], on montre que :

$$\gamma_i = -\frac{\mu_i}{kT}$$

L'expression de la fonction de partition en ensemble grand-canonique s'écrit alors :

$$\Xi = \sum_{N_1} \dots \sum_{N_i} Q(N_1, \dots, N_i, V, T) \exp\left[\frac{N_1 \mu_1}{kT}\right] \dots \exp\left[\frac{N_i \mu_i}{kT}\right] \tag{37}$$

Le nombre d'espèces i est donné par l'égalité :

$$N_i = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu_i} \right)_{V, T, \mu_k \neq \mu_i} \tag{38}$$

1.4 Fluctuations

La simple donnée de la valeur moyenne $\langle X \rangle$ d'une grandeur physique X pour les divers éléments d'un ensemble statistique ne nous renseigne aucunement sur la distribution des écarts à la valeur moyenne que présente cette grandeur pour les divers éléments. Pour spécifier la dispersion, on introduit la notion d'écart quadratique moyen défini par :

$$\sigma_X = \sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle}$$

En remarquant que cette expression peut également s'écrire :

$$\sigma_X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$$

on constate que cette écart est aisément calculable dès lors que la loi de distribution est connue.

Dans un système défini par les variables N , V , T , l'énergie interne U varie autour d'une valeur moyenne $\langle U \rangle$, exprimée par la relation (7) :

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Q} \sum_j E_j \exp\left[-\frac{E_j}{kT}\right]$$

La valeur moyenne de U^2 s'écrit alors :

$$\langle U^2 \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_j E_j^2 \exp\left[-\frac{E_j}{kT}\right]$$

ou
$$\langle U^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} + \langle U \rangle^2$$

En introduisant la capacité thermique à volume constant

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, l'écart type σ_U s'écrit :

$$\sigma_U = \sqrt{kT^2 C_V}$$

■ Les **fluctuations relatives d'énergie** s'expriment par :

$$\frac{\sigma_U}{\langle U \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\langle U \rangle} \tag{39}$$

Exemple : considérons un **gaz parfait monoatomique** : son énergie interne et sa capacité thermique molaires calculables par la thermodynamique statistique, sont :

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

et

$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

Les fluctuations relatives d'énergie sont donc :

$$\frac{\sigma_U}{\langle U \rangle} = \left(\frac{2}{3N}\right)^{1/2}$$

Ces fluctuations relatives d'énergie, proportionnelles à $N^{-1/2}$, sont très faibles en valeur relative si N est de l'ordre du nombre d'Avogadro.

Cette remarque justifie le fait de remplacer la somme dans l'expression de P_j par son terme maximal (§ 1.2.2).

Dans un système dont le nombre de particules peut varier, il est intéressant de connaître comment ce nombre s'écarte du nombre moyen de particules. En ensemble grand-canonique, ce nombre moyen a été calculé (26) ; on a alors avec les relations (23) et (24) :

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_N \sum_j N P_j(N) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_j N \exp\left[-\frac{E_j(N, V)}{kT}\right] \exp[-\gamma N] \end{aligned}$$

Calculons la valeur moyenne de N^2 :

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sum_N \sum_j N \exp\left[-\frac{E_j(N, V)}{kT}\right] \exp[-\gamma N]$$

$$\langle N^2 \rangle = -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \gamma} = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{V, T} + \langle N \rangle^2$$

L'écart-type σ_N est donc :

$$\sigma_N = \sqrt{kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}\right)_{V, T}}$$

Il est possible de montrer que :

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{N, T}$$

En introduisant le **coefficient de compressibilité isotherme** :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N, T}$$

l'écart-type σ_N est donné par :

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} = \sqrt{\frac{kT \chi_T}{V}} \tag{40}$$

Exemple : pour un gaz parfait, le coefficient de compressibilité isotherme χ_T est égal à $\frac{1}{p}$; il en résulte que :

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Les fluctuations de N sont donc très faibles dès que le volume est suffisamment important pour contenir beaucoup de molécules.

Il en est de même pour une **phase condensée** usuelle dont le coefficient de compressibilité isotherme est beaucoup plus faible que celui d'un gaz parfait aux pressions ordinaires.

Cependant, dans certains **cas exceptionnels**, le coefficient de compressibilité isotherme prend des valeurs extrêmement élevées ; c'est le cas d'un fluide au voisinage du point critique où le coefficient de compressibilité isotherme devient infiniment grand. Il en résulte des fluctuations de densité locale et, par conséquent, d'indice de réfraction relativement grandes. Le fluide a alors un aspect opalescent : c'est le phénomène d'**opalescence critique**.

2. Statistique des molécules ou des sous-systèmes indépendants

2.1 Présentation du problème

Nous avons montré (§ 1) que l'étude thermodynamique d'un système macroscopique se ramène à la construction de sa **fonction de partition**, laquelle nécessite la connaissance de tous les états énergétiques du système étudié.

Considérons un système constitué de systèmes élémentaires (particules : molécules ou électrons, etc.) ou de sous-systèmes (oscillations, etc.). Si ceux-ci sont faiblement couplés, on peut admettre que les énergies d'interaction, quoique suffisantes pour permettre des transferts d'énergie au cours du temps, restent toujours négligeables par rapport aux énergies de chacun des systèmes élémentaires ou sous-systèmes. L'énergie du système considéré est alors la somme des énergies des systèmes élémentaires ou sous-systèmes. Ceux-ci sont qualifiés d'indépendants.

Soient a, b, \dots, n les systèmes élémentaires considérés. L'ensemble de leurs états énergétiques est :

Systèmes élémentaires	Énergies des états
a	$\epsilon_0^a, \epsilon_1^a, \dots, \epsilon_i^a, \dots$
b	$\epsilon_0^b, \epsilon_1^b, \dots, \epsilon_j^b, \dots$
...
n	$\epsilon_0^n, \epsilon_1^n, \dots, \epsilon_p^n, \dots$

Pour décrire un état de système, il suffit de connaître l'état d'énergie dans lequel se trouve chaque système élémentaire et d'en faire la somme. L'énergie E d'un état possible est :

$$E = \varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \dots + \varepsilon_p^n$$

La fonction de partition d'ensemble canonique [relation (13)] s'écrit alors :

$$Q = \sum_E \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] = \sum_i \sum_j \dots \sum_p \exp\left[-\frac{\varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \dots + \varepsilon_p^n}{kT}\right] \quad (41)$$

Les systèmes élémentaires étant indépendants, il vient :

$$Q = \sum_i \exp\left[-\frac{\varepsilon_i^a}{kT}\right] \sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j^b}{kT}\right] \dots \sum_p \exp\left[-\frac{\varepsilon_p^n}{kT}\right]$$

Chaque système élémentaire peut être représenté par un ensemble canonique dont la fonction de partition s'écrit, pour le sous-système a par exemple :

$$q_a = \sum_i \exp\left[-\frac{\varepsilon_i^a}{kT}\right]$$

Ainsi, la **fonction de partition du système** considéré s'écrit :

$$Q = q_a q_b \dots q_n \quad (42)$$

Les exemples (§ 2.2.2) et (§ 2.3.2)), proposés dans ce paragraphe, ont simplement pour but d'illustrer les considérations générales et ne font pas l'objet de traitements détaillés car ils sont largement développés dans de nombreux ouvrages, en particulier ceux de Pacault [3] et de Castaing [4].

2.2 Particules identiques, indépendantes et discernables

2.2.1 Position du problème

Considérons un ensemble de N systèmes élémentaires, identiques, indépendants et discernables, de telle sorte qu'ils puissent être identifiés sans ambiguïté par un numéro d'ordre. Dans ce cas, les états d'énergie des systèmes élémentaires a, b, \dots, n sont les mêmes :

$$q_a = q_b = \dots = q_n = q = \sum_i \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\right]$$

La fonction de partition du système est alors :

$$Q = q^N \quad (43)$$

Le problème de la détermination de la fonction de partition d'un système de N particules indépendantes et discernables se réduit donc à la détermination de la fonction de partition d'une particule.

2.2.2 Solide d'Einstein

Il semble que les considérations que nous avons développées paragraphe 2.1 ne puissent s'appliquer aux solides où les atomes sont si fortement liés les uns aux autres qu'il est impossible d'envisager le mouvement d'un de ces atomes indépendamment de celui de ses voisins puisque le champ de forces auquel chaque atome est soumis est totalement contrôlé par la position des atomes voisins. Il est cependant possible de montrer [4] que l'étude statistique des vibrations d'un solide constitué de N atomes peut se ramener à celle d'un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques dont les modes de vibration n'ont généralement pas la même fréquence. Ces oscillateurs sont liés aux atomes du solide. Dans celui-ci, avec l'**hypothèse du cristal parfait**, chaque atome est situé en un point du réseau cristallin qui peut être identifié par ses coordonnées. Ainsi les atomes ayant chacun une localisation différente sur les sites du réseau cristallin peuvent être considérés comme discernables ; les sous-systèmes liés à ces atomes (oscillateurs ou spins) sont alors considérés comme tels. Les $3N$ oscillateurs constituent donc des sous-systèmes faiblement couplés et discernables.

Les niveaux énergétiques de l'oscillateur harmonique associé au mode de vibration r (fréquence f_r) sont de la forme (n étant un entier positif ou nul) :

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h f_r$$

h étant la constante de Planck.

La fonction de partition du mode r est :

$$q_r = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h f_r}{kT}\right] = \frac{\exp[-h f_r / 2 k T]}{1 - \exp[-h f_r / k T]}$$

Si Φ_0 désigne l'énergie d'un atome au repos (c'est-à-dire d'un atome infiniment séparé des autres), la fonction de partition du cristal s'écrit :

$$Q = \exp\left[-\frac{N \Phi_0}{kT}\right] \prod_{r=1}^{3N} \frac{\exp[-h f_r / 2 k T]}{1 - \exp[-h f_r / k T]}$$

Einstein considère que tous les oscillateurs ont la même fréquence d'oscillation f_E ; la fonction de partition du cristal s'écrit alors :

$$Q = \exp\left[-\frac{N \Phi_0}{kT}\right] \left[\frac{\exp[-h f_E / 2 k T]}{1 - \exp[-h f_E / k T]} \right]^{3N}$$

Les expressions des grandeurs thermodynamiques en ensemble canonique se déduisent aisément :

$$U = N \Phi_0 + \frac{3}{2} N h f_E + 3 N h f_E \frac{\exp[-h f_E / k T]}{1 - \exp[-h f_E / k T]}$$

$$C_V = 3 N k \left[\frac{h f_E / k T}{1 - \exp[-h f_E / k T]} \right]^2 \exp\left[-\frac{h f_E}{k T}\right] \quad (44)$$

— La capacité thermique aux basses températures, tend vers la limite :

$$C_V \approx 3 N k \left[\frac{h f_E}{k T} \right]^2 \exp\left[-\frac{h f_E}{k T}\right]$$

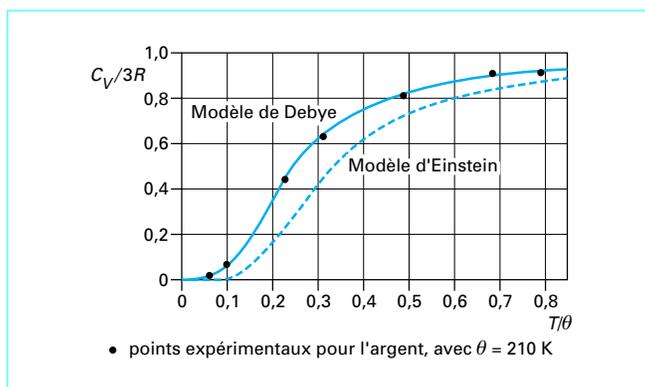


Figure 3 – Variation de la capacité thermique molaire avec la température selon les modèles d'Einstein et de Debye [19]

— aux températures élevées $T \gg \frac{hf_E}{k}$, l'expression (44) peut s'écrire :

$$C_V = 3Nk \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{hf_E}{kT} \right)^2 + \dots \right]$$

dont la limite $C_V = 3R$ pour la capacité thermique molaire (avec $R = N_{AV} k$, constante des gaz parfaits), correspond à la loi empirique de Dulong et Petit.

À haute température, l'allure de la courbe $C_V(T)$ obtenue par le modèle d'Einstein représente assez correctement les résultats expérimentaux. Il n'en est pas de même à basse température où l'expérience montre que la capacité thermique varie proportionnellement à T^3 . C'est pourquoi, à basse température, il est nécessaire de tenir compte de tous les modes de vibration, en particulier de ceux à basse fréquence. Le modèle de Debye [4] conduit à des résultats beaucoup plus satisfaisants (figure 3).

2.3 Particules identiques, indépendantes et indiscernables

2.3.1 Position du problème

La notion d'indiscernabilité implique que, dans un système de particules identiques, l'expérience ne permet pas de distinguer une particule d'une autre. C'est le cas dans un gaz constitué de N molécules identiques et indépendantes.

Considérons un état quantique d'énergie :

$$E = \varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \dots + \varepsilon_p^n$$

où a, b, \dots, n représentent N particules identiques chacune dans un état énergétique différent. La fonction de partition fait alors apparaître des termes de la forme :

$$\exp \left[- \frac{\varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \dots + \varepsilon_p^n}{kT} \right] \text{ avec } i \neq j \neq \dots \neq p \quad (45)$$

Tout état quantique obtenu par une permutation quelconque des indices i, j, \dots, p sur les particules sera indiscernable de l'état quantique initial. Or il y a $N!$ permutations de ce type, qu'il faut retrancher de la sommation effectuée dans l'expression (41) de Q .

Si l'expression de la fonction de partition ne fait apparaître que des termes dans lesquels chaque molécule est dans un état quantique différent, il est donc facile de corriger l'expression (43) en la divisant simplement par $N!$:

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (46)$$

En réalité, dans la fonction de partition, il n'apparaît pas que des termes de la forme (45) mais également des termes de la forme :

$$\exp \left[- \frac{\varepsilon_i^a + \varepsilon_i^b + \varepsilon_i^c + \dots + \varepsilon_i^n}{kT} \right] \quad (47)$$

pour lesquels deux particules sont dans le même état quantique i .

De tels états quantiques ne sont pas accessibles pour une assemblée de **fermions** (électrons), car deux fermions identiques ne peuvent occuper le même état d'énergie ; mais, dans le cas d'une assemblée de fermions, les indices i, j, \dots, p ne sont pas indépendants les uns des autres et l'évaluation de la fonction de partition ne peut être effectuée directement. Par contre, des états quantiques tels que (47) sont accessibles à une assemblée de particules appelées **bosons** (molécules, oscillateurs), le facteur de correction étant alors différent de $N!$.

Selon que les particules considérées sont des fermions ou des bosons, l'évaluation de la fonction de partition d'une assemblée de N particules conduit aux **statistiques de Fermi-Dirac** ou de **Bose-Einstein** dont le lecteur trouvera les développements dans les ouvrages cités dans l'index bibliographique en fin d'article.

Cependant, le problème posé est soluble dans le cas particulier important où le **nombre d'états accessibles à la particule est très grand par rapport au nombre N de particules du système** : il y a alors très peu de chances de trouver deux particules qui soient dans le même état quantique et, dans la fonction de partition, le nombre de termes du type (47) est alors négligeable par rapport à ceux du type (45). La correction $N!$ est alors convenable pour tous les termes qui ont une contribution non négligeable à la fonction de partition, et cette dernière peut être calculée par l'expression (46). On dit alors que les particules obéissent à la **statistique de Maxwell-Boltzmann** ou **statistique classique**. Nous montrerons (§ 2.3.2.2) que cette condition est satisfaite pour un gaz monoatomique (et pour les états quantiques de translation d'un gaz polyatomique) dans les conditions de température et de pression ordinaires.

On peut montrer que, à température élevée et à condition que le nombre de particules (par unité de volume) ne soit pas trop grand, les deux statistiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac tendent asymptotiquement vers la statistique classique.

2.3.2 Gaz parfait

2.3.2.1 Fonction de partition d'une molécule

Une application très utile de l'équation (42) apparaît dans le calcul de la fonction de partition de la molécule elle-même. La résolution de l'équation de Schrödinger (cf. article *Mécanique quantique* dans le présent traité) conduit aux niveaux d'énergie de la molécule et à la dégénérescence de chacun d'eux.

On peut distinguer dans l'énergie d'une molécule deux contributions :

a) l'**énergie de translation** de la molécule qui est en mouvement dans un espace orthonormé : $\varepsilon_{\text{trans}}$;

b) l'énergie interne de la molécule, qui a pour origine les degrés de liberté interne, c'est-à-dire la constitution interne de celle-ci ; les différentes composantes de l'énergie interne d'une molécule apparaissent dans la résolution complète de l'équation de Schrödinger, ce sont :

- l'énergie nucléaire ϵ_N ou énergie des noyaux atomiques composant la particule ;
- l'énergie électronique ϵ_e ou énergie des électrons des atomes formant la molécule ;
- l'énergie de vibration ϵ_{vib} ;
- l'énergie de rotation ϵ_{rot} .

Dans le cas particulier de **molécules monoatomiques**, les seules contributions à l'énergie interne sont ϵ_e et ϵ_N .

Dans le **gaz parfait**, ces divers degrés de liberté sont considérés comme des sous-systèmes indépendants ; la fonction de partition de la molécule s'écrit alors :

$$q = q_{trans} q_{vib} q_{rot} q_e q_N \quad (48)$$

2.3.2.2 Fonction de partition de translation

Considérons une molécule de masse m , libre de se déplacer à l'intérieur d'une boîte que, pour simplifier, nous supposons cubique de volume V . L'énergie de translation ϵ_{trans} de la molécule, obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger, est :

$$\epsilon_{trans} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (49)$$

Les nombres quantiques n_x, n_y, n_z (entiers positifs) définissent les divers **états quantiques** de translation de la molécule.

Dans un espace défini par trois axes perpendiculaires, les valeurs de n_x, n_y, n_z permettent de construire un réseau cubique de pas égal à 1 (figure 4). Les nombres quantiques étant très grands lorsque l'on considère une boîte de volume macroscopique, les valeurs de n_x, n_y et n_z qui doivent satisfaire la relation (49) pour une valeur donnée ϵ_{trans} de l'énergie, se trouvent sur une sphère de rayon \mathcal{R} défini par :

$$\mathcal{R} = \sqrt{\frac{8mV^{2/3}\epsilon_{trans}}{h^2}}$$

Le nombre d'états $\omega(\epsilon)$ dont l'énergie est inférieure à ϵ est égal au nombre de cubes unitaires situés à l'intérieur de cette sphère et correspondant à des valeurs positives de n_x, n_y, n_z , soit :

$$\omega(\epsilon) = \frac{1}{8} \left[\frac{4}{3} \pi \mathcal{R}^3 \right] = \frac{\pi}{6} V \left[\frac{8m\epsilon}{h^2} \right]^{3/2} \quad (50)$$

Pour des énergies ϵ de l'ordre de kT , les conditions favorables pour avoir :

$$\frac{\pi}{6} \left[\frac{8m\epsilon}{h^2} \right]^{3/2} \frac{V}{N} \gg 1$$

sont une masse élevée, une haute température et une densité faible.

Numériquement, on peut montrer que cette équation est toujours vérifiée, sauf par les molécules très légères et à très basse température. On a donc :

$$\omega(\epsilon) \gg N$$

ce qui permet d'appliquer la **statistique classique** (§ 2.3.1).

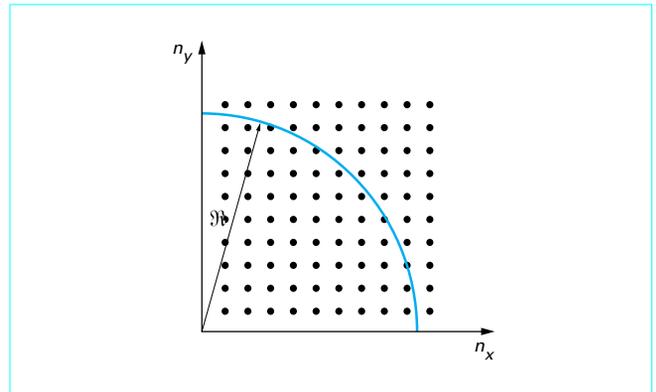


Figure 4 – Représentation des états quantiques dans l'espace n_x, n_y

La fonction de partition de translation s'écrit d'après (41) et (49) :

$$q_{trans} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right]$$

Posons pour simplifier l'écriture :

$$\theta_{trans} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}k}$$

θ_{trans} est homogène à une température et est désigné par **température caractéristique de translation**.

Lorsque l'on considère une molécule de gaz parfait sous $p = 1$ bar et à $T = 300$ K, θ_{trans} est inférieure ou égale à 10^{-16} K selon la masse de la molécule considérée. Cette valeur étant très faible, les sommes qui figurent dans l'expression de q_{trans} peuvent être remplacées par des intégrales :

$$q_{trans} = \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\theta_{trans} n_x^2}{T} \right] dn_x \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\theta_{trans} n_y^2}{T} \right] dn_y \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{\theta_{trans} n_z^2}{T} \right] dn_z$$

soit :

$$q_{trans} = \left[\frac{\pi T}{4\theta_{trans}} \right]^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2m\pi kT)^{3/2} \quad (51)$$

2.3.2.3 Fonctions thermodynamiques d'un gaz parfait

Considérons un gaz parfait constitué de N molécules identiques et indiscernables. Soit $q(V, T)$ la fonction de partition d'une molécule. La relation (51) montre que la fonction de partition de translation est proportionnelle au volume V . Dans les fonctions de partition correspondant aux autres degrés de liberté, le volume n'intervient pas ; par conséquent, la fonction de partition d'une molécule de gaz parfait peut s'écrire :

$$q(V, T) = Vf(T)$$

Comme, dans les conditions normales, le nombre d'états de translation accessibles à une molécule est très grand devant N

(§ 2.3.2.2) la statistique classique est applicable et la fonction de partition Q des N molécules s'écrit :

$$Q = \frac{q(V, T)^N}{N!}$$

Les grandeurs thermodynamiques d'un gaz parfait se déduisent aisément de cette relation, en particulier l'énergie libre, d'après l'expression (15) :

$$F = -NkT [1 + \ln(q/N)]$$

et la pression p , d'après l'expression (17) :

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} = kT \left[\frac{\partial \ln(q^N/N!)}{\partial V} \right]_{N, T} \\ = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{NkT}{V}$$

Nous retrouvons ainsi l'équation d'état d'un gaz parfait.

L'enthalpie libre G est déduite de F par :

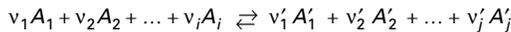
$$G = F + pV = -NkT \ln(q/N) \quad (52)$$

L'énergie interne, l'enthalpie, les capacités thermiques à volume constant et à pression constante se déduisent aisément de ces relations.

Nous ne développerons pas ici le calcul complet de la fonction de partition d'une molécule et des grandeurs thermodynamiques correspondantes, car celui-ci fait l'objet de traitements détaillés dans de nombreux ouvrages auxquels le lecteur pourra se reporter ([3] par exemple). Nous nous bornerons à en indiquer deux applications importantes (§ 2.3.2.4) et (§ 2.3.2.5).

2.3.2.4 Étude des équilibres chimiques

Soit la réaction en phase gazeuse :



où A_i, A'_j sont les constituants et v_i, v'_j les coefficients stoechiométriques.

L'enthalpie libre standard de cette réaction (c'est-à-dire l'enthalpie libre de la réaction lorsque tous les constituants sont purs et pris sous une pression de 1 bar, la température étant quelconque) est :

$$\Delta_r G^0 = \sum_j v'_j G^0(A'_j) - \sum_i v_i G^0(A_i)$$

En remplaçant les enthalpies libres standards molaires de chacun des constituants par leurs expressions en fonction de leurs fonctions de partition q_i^0 et q'_j^0 prises sous la pression de référence de 1 bar, on obtient :

$$\Delta_r G^0 = -N_{Av} kT \ln \left[\frac{\prod_j [q_j^0 / N_{Av}]^{v'_j}}{\prod_i [q_i^0 / N_{Av}]^{v_i}} \right] \quad (53)$$

Lors de ce calcul, il y a lieu de prendre une précaution fondamentale : les différentes fonctions de partition doivent être calculées à partir d'une **origine d'énergie commune à toutes les particules** intervenant dans l'équilibre chimique.

De manière générale, la fonction de partition q_i^0 d'une molécule i peut se mettre sous la forme d'un terme dans lequel apparaît l'éner-

gie de la molécule à $T = 0$ K et d'un autre terme Z appelé somme d'états [3] :

$$q_i^0 = Z_i^0 \exp \left[-\frac{\varepsilon_{0i}}{kT} \right]$$

où ε_{0i} désigne l'énergie du niveau fondamental de la molécule à $T = 0$ K. A cette température, les variations d'enthalpie libre G , d'énergie interne U , d'énergie libre F , et d'enthalpie H lors de la réaction ont une valeur commune, sous $p = 1$ bar (exposant 0) et à $T = 0$ K (indice 0) :

$$\Delta_r F_0^0 = \Delta_r G_0^0 = \Delta_r H_0^0 = \Delta_r U_0^0 = N_{Av} \sum_j v'_j \varepsilon'_{0j} - N_{Av} \sum_i v_i \varepsilon_{0i}$$

L'enthalpie libre standard de la réaction considérée [relation (53)] peut alors s'écrire :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H_0^0 - N_{Av} kT \ln \left[\frac{\prod_j [Z_j^0 / N_{Av}]^{v'_j}}{\prod_i [Z_i^0 / N_{Av}]^{v_i}} \right] \quad (54)$$

La constante d'équilibre est obtenue par :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p$$

soit :

$$K_p = \exp \left[-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right] = \frac{\prod_j [Z_j^0 / N_{Av}]^{v'_j}}{\prod_i [Z_i^0 / N_{Av}]^{v_i}} \exp \left[-\frac{\Delta_r H_0^0}{RT} \right]$$

2.3.2.5 Mélange d'un gaz parfait

Considérons un gaz parfait constitué de N_A molécules A et N_B molécules B . L'ensemble des molécules A et celui des molécules B constituent deux sous-systèmes indépendants et **discernables**. Par application de l'équation (42), la fonction de partition de l'ensemble de ces deux sous-systèmes est :

$$Q = Q_A Q_B$$

Les N_A molécules A étant identiques et **indiscernables** entre elles de même que les N_B molécules B , les fonctions de partition Q_A et Q_B se calculent selon l'expression (46). Ainsi la fonction de partition Q s'écrit-elle :

$$Q = \frac{(q_A)^{N_A}}{N_A!} \frac{(q_B)^{N_B}}{N_B!}$$

Nous avons vu (§ 2.3.2.3) que les fonctions de partition des molécules A et B se mettent sous la forme :

$$q_A = V f_A(T) \quad \text{et} \quad q_B = V f_B(T)$$

La pression p du système est [d'après (17)] :

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{kT(N_A + N_B)}{V}$$

$$\text{ainsi : } q_A = \frac{(N_A + N_B)kT}{p} f_A(T) \quad \text{et} \quad q_B = \frac{(N_A + N_B)kT}{p} f_B(T)$$

L'enthalpie libre G' du mélange s'écrit alors :

$$G' = F' + pV = -kT \ln Q + (N_A + N_B)kT$$

$$= -kT \left[N_A \ln \frac{q_A}{N_A} + N_B \ln \frac{q_B}{N_B} \right]$$

L'enthalpie libre partielle molaire \bar{G}_A du sous-système A est déduite de G' par :

$$\bar{G}_A = N_{Av} \left(\frac{\partial G'}{\partial N_A} \right)_{T, P, N_B} = -RT \ln \frac{q_A}{N_A}$$

La fonction de partition q_A ne dépend que de la température et du volume.

L'enthalpie libre G_A^* d'une mole de A pur, dans les mêmes conditions de température et sous la pression p du mélange, s'écrit donc :

$$G_A^* = -RT \ln \frac{q_A}{N_A + N_B}$$

Il vient alors :

$$\bar{G}_A = G_A^* + RT \ln x_A$$

avec x_A fraction molaire de A dans le mélange gazeux ; cette relation peut également s'écrire :

$$\bar{G}_A = G_A^0 + RT \ln p_A$$

avec G_A^0

enthalpie libre d'une mole de A pur pris sous la pression de référence de 1 bar,

p_A

pression partielle de A dans le mélange gazeux

Thermodynamique statistique

par **Catherine COLINET**

Docteur ès sciences physiques

Professeur à l'École nationale supérieure d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG)

Institut polytechnique de Grenoble

Bibliographie

Références

- [1] HILL (T.L.). – *An introduction to statistical thermodynamics*. 1960 Addison-Wesley Publ. Co.
- [2] McQUARRIE (D.A.). – *Statistical thermodynamics*. 1973 Harper and Row Publ.
- [3] PACAULT (A.). – *Éléments de thermodynamique statistique*. 1963 Masson.
- [4] CASTAING (R.). – *Thermodynamique statistique*. 1970 Masson.
- [5] BRAGG (W.L.) et WILLIAMS (E.J.). – *The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys*. Proc. Roy. Soc. (GB) A 145 1934 p. 699.
- [6] GUGGENHEIM (E.A.). – *Mixtures*. 1952 Clarendon Press.
- [7] McLELLAN (R.B.) et DUNN (W.N.). – *Quasi chemical treatment of interstitial solid solutions. Its application to carbon austenite*. J. Phys. Chem. Solids (GB) 30 1969 p. 2631.
- [8] TEMKIN (M.). – *Mixtures of fused salts as ionic solutions*. Acta Physicochimica U.R.S.S., 20 n° 4 1945 p. 411.
- [9] HILDEBRAND (J.H.). – *A quantitative treatment of deviations from Raoult's law*. Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) 13 1927 p. 267.
- [10] INDEN (G.). – *Acta Metall.* 22, 1974, p. 945-951.
- [11] SHOCKLEY (W.). – *J. Chem. Phys.* 6, 1938 p. 130.
- [12] BELL (J.M.) et OITMAA (J.). – *Physica A*. 129, 1984 p. 17-39.
- [13] BELL (J.M.). – *Physica A*. 142, 1987 p. 22-37.
- [14] MATHIEU (J.C.), DURAND (F.) et BONNIER (E.). – *L'atome entouré, entité de base d'un modèle quasichimique de solution binaire*. J. Chim. Phys. (F) n° 11-12 1965 p. 1289.
- [15] MATHIEU (J.C.) et BONNIER (E.). – *Modèle statistique et analyse des propriétés physico-chimiques des phases condensées*. Rev. Chimie Minérale (F) 9 1972 p. 245.
- [16] LUPIS (C.H.P.). – *Generalized interaction coefficients*. Thèse Massachusetts Institute Technology 1965.
- [17] LUPIS (C.H.P.) et ELLIOTT (J.F.). – *Prediction of enthalpy and entropy interaction coefficients by the central atoms theory*. Acta Met. (GB) 15 1967 p. 265.
- [18] BINDER (K.). – *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. 1979 Binder K. éd. Berlin Springer.
- [19] BINDER (K.). – *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics*. 1984 Binder K. éd. Berlin Springer.
- [20] BINDER (K.) et HERMANN (D.W.). – *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Springer Series. Solid State Sci., vol. 80, 1988, P. Fulde (éd.), Heidelberg Springer.
- [21] KIKUCHI (R.). – *Phys. Rev.* 79 (4), 1950 p. 718.
- [22] KIKUCHI (R.). – *Phys. Rev.* 81 (6), 1951 p. 988-1003.
- [23] KURATA (M.), KIKUCHI (R.) et WATARI (T.). – *J. Chem. Phys.* 21 (3), 1953 p. 434-448.
- [24] VAN BAAL (C.M.). – *Physica*. 64, 1973 p. 571-586.
- [25] KIKUCHI (R.) et VAN BAAL (C.M.). – *Scripta Metall.* 8, 1974, p. 425-430.
- [26] KIKUCHI (R.) et SATO (H.). – *Acta Metall.* 22, 1974, p. 1099-1112.
- [27] SANCHEZ (J.M.) et DE FONTAINE (D.). – *Phys. Rev. B*. 17 (7), 1978, p. 2926-2936.
- [28] SANCHEZ (J.M.) et DE FONTAINE (D.). – *Phys. Rev. B*. 21 (1), 1980 p. 216-228.
- [29] GRATIAS (D.), SANCHEZ (J.M.) et DE FONTAINE (D.). – *Physica A*. 113, 1982 p. 315-337.
- [30] SANCHEZ (J.M.), DUCASTELLE (F.) et GRATIAS (D.). – *Physica A*. 128, 1984 p. 334-350.
- [31] FINEL (A.). – *Thèse de Doctorat d'État*. 1987 Université Pierre-et-Marie-Curie.
- [32] BETHE (H.A.). – *Proc. Roy. Soc. (London)* A150, 1935 p. 552.
- [33] AGGARWAL (S.K.) et TANAKA (T.). – *Phys. Rev. B*. 16 (9), 1977 p. 3963-3972.
- [34] MOURITSEN (O.G.), KNAK JENSEN (S.J.) et FRANCK (B.). – *Phys. Rev. B*. 24 (1), 1981 p. 347-354.
- [35] CENEDESE (P.). – *Thèse de Doctorat d'état*. 1983 Université Pierre-et-Marie-Curie.
- [36] DIEP (H.T.), GHAZALI (A.), BERGE (B.) et LALLEMAND (L.). – *Europhys. Lett.* 2 (8), 1986 p. 603-609.
- [37] BINDER (K.), LEBOWITZ (J.L.), PHANI (M.K.) et KALOS (M.H.). – *Acta Metall.* 29, 1981 p. 1655-1665.
- [38] TYER (D.F.). – *Phys. Rev. B*, 32 (1), 1985 p. 393-399.
- [39] KIKUCHI (R.). – *Final report NB80 NAAE0188*, 1980 Hugues Research Laboratories.
- [40] KIKUCHI (R.) et BURTON (B.P.). – *Physica B*, 150, 1988 p. 132-141.
- [41] TURCHI (P.E.A.) et FINEL (A.). – *Phys. Rev. B* 46, 2, 1992 p. 702-722.
- [42] KIKUCHI (R.) et CHOI (J.S.). – *Physica C*, 160(3-4), 1989 p. 347-351.
- [43] WILLE (L.T.). – *Phys. Rev. B*, 40 (10), 1989 p. 6931-6940.
- [44] KIKUCHI (R.). – *J. Chem. Phys.* 60 (3), 1974 p. 1071-1080.
- [45] KIKUCHI (R.) et DE FONTAINE (D.). – *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*. NBS Publication No SP496, G.C. Carter (Éd.), 1978 p. 967-998.
- [46] MOHRI (T.), SANCHEZ (J.M.) et DE FONTAINE (D.). – *Acta Metall.* 33 (7), 1985 p. 1171-1185.
- [47] INDEN (G.) et PITSCHE (W.). – *Materials Science and Technology*. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Éd.) Vol. 5 : Phase Transformations in Materials, VCH.
- [48] DE FONTAINE (D.) et KIKUCHI (R.). – *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics*. NBS Publication No SP496, G.C. Carter (Éd.), 1978 p. 999-1026.
- [49] KIKUCHI (R.), SANCHEZ (J.M.), DE FONTAINE (D.) et YAMAUCHI (H.). – *Acta Metall.* 28, 1980 p. 651-662.
- [50] FINEL (A.) et DUCASTELLE (F.). – *Europhys. Lett.* 1 (3), 1986 p. 135-140.
- [51] ACKERMANN (H.), CRUSIUS (S.) et INDEN (G.). – *Acta Metall.* 34 (12), 1986 p. 2311-2321.
- [52] ACKERMANN (H.), INDEN (G.) et KIKUCHI (R.). – *Acta Metall.* 37 (1), 1989 p. 1-7.
- [53] DÜNWEG (B.) et BINDER (K.). – *Phys. Rev. B*, 36 (13), 1987 p. 6935-6952.
- [54] COLINET (C.), INDEN (G.) et KIKUCHI (R.). – *Acta Metall. Mater.* 41, 1993 p. 1109-1118.

Ouvrages généraux

- KITTEL (C.). – *Éléments de physique statistique*. 1961 Dunod.
- LANDAU (L.D.) et LIFSHITZ (E.M.). – *Statistical physics*. Vol. 5. 1959 Pergamon Press.
- KUBO (R.). – *Statistical mechanics*. 1967 North Holland Publ. Co.
- FOWLER (R.) et GUGGENHEIM (E.A.). – *Statistical thermodynamics*. 1960 Cambridge University Press.
- BARRIOL (J.) et RIVAIL (J.L.). – *Éléments de mécanique statistique des systèmes en interaction forte*. 1974 Masson.
- CHAHINE (C.) et DEVAUX (P.). – *Thermodynamique statistique*. 1970 Dunod.

- DESSAUX (O.), GOUDMAND (P) et LANGRAND (E.). – *Thermodynamique statistique chimique*. 1978 Dunod Université.
- REIF (F.). – *Physique statistique. Berkeley. Cours de Physique*. Vol. 5, 1972 Armand Colin.
- MÜNSTER (A.). – *Statistical thermodynamics*. Vol. I et II Springer Verlag 1974.
- GOKCEN (N.A.) et CHANG (E.T.). – *Statistical mechanics of regular solutions and order disorder reactions*. International Symposium of Metallurgical Chemistry, Fundamentals and Applications National Physical Lab. 1972 H.M. Stationary Office.
- GOKCEN (N.A.) et CHANG (E.T.). – *New approximations to regular solutions*. J. Chem. Phys. (USA) 55 n° 5 1971 p. 2279.
- KIKUCHI (R.). – *A theory of cooperative phenomena*. Phys. Rev. (USA) 81 n° 6 1951 p. 988.
- FONTAINE (D. de). – *Configurational thermodynamics of solid solutions*, dans : EHRENREICH (H.), SEITZ (F.) ET TURNBULL (D.). – *Solid state physics*. 1979 Acad. Press.
- GOKCEN (N.A.). – *Thermodynamics*. 1975 Tech-science Inc.
- BLANC-LAPIERRE (A.). – *Mécanique statistique*. 1967 Masson.
- DE FONTAINE (D.). – *Solid State Physics*. vol. 34 1979, Ehrenreich (H.), Seitz (F.), Turnbull (D.) (Editors) London: Academic Press.
- DE FONTAINE (D.). – *Solid State Physics*. vol. 47 1996, Ehrenreich (H.), Seitz (F.), Turnbull (D.) (Editors) London: Academic Press.
- DUCASTELLE (F.). – *Order and Phase Stability in Alloys*. vol. 3 in *Cohesion and Structure*, F.R. de Boer and D.G. Pettifor, North-Holland, 1991.
- GRATIAS (D.). – *L'ordre et le désordre dans les matériaux*. Les éditions de Physique. 1984 École d'Hiver Aussois.
- FINEL (A.), GRATIAS (D.) et PORTIER (R.). – *L'ordre et le désordre dans les matériaux*. Les éditions de Physique. 1984 École d'Hiver Aussois.