

# Physique Statistique

\* Espace de phase : ensemble  $\Omega$  des micro-états accessibles au système

→ un micro-état :  $6N$  coordonnées ( $N$  particules)  
→ 3 impulsions, 3 coordonnées

→ observable : grandeur physique mesurable expérimentalement

→ hypothèse ergodique : moyenne d'une observable sur le temps

↔ moyenne d'une observable sur un grand nombre de réalisations.

\* Densité d'états :

\* intégrée :  $N(E) = \int_{-\infty}^E \rho(E) dE$   
→ densité d'états  $\rho(E) = \frac{dN}{dE}$

↳ quantique : on compte les états propres de  $H$  d'énergie inférieure à  $E$

↳ classique : on intègre sur  $(d^3\vec{r})^N (d^3\vec{p})^N$  avec la contrainte de l'énergie  $H \leq E$ . On divise par  $h^{3N}$  pour adimensionner  $N(E)$

\* Entropie statistique

$$S = -k_B \sum_{X \in \Omega} P(X) \ln P(X) \quad \text{définition générale}$$

Minimale (nulle) lorsqu'un micro-état est certain

Maximale s'ils sont tous équiprobables, auquel cas :

$$S = k_B \ln(\text{card } \Omega)$$

À l'équilibre :  $S = k_B \ln(\text{card } \Omega)$  dans l'ensemble microcanonique

Entropie additive : si on colle deux systèmes qui n'interagissent pas l'entropie totale est la somme des entropies

extensive : (si les deux systèmes sont identiques)



## \* Ensemble micro-canonique

•  $N, V, E$  fixes

• À l'équilibre, tous les micro-états sont équiprobables dans un système isolé :

$$S = k_B \ln (\text{card } \Omega(E)) \quad \text{discret}$$

$$= k_B \ln (\rho(E)) \quad \text{continu}$$

Rq: en réalité:  $S = k_B \ln (\rho(E) \delta E)$  mais  $\delta E$  très petit donc  $k_B \ln \delta E$  négligeable

• Pour une observable  $O$  non fixée:  $\frac{\Delta O}{\langle O \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

Si  $N \rightarrow \infty$  (limite thermodynamique)

↳ nombre de particules

$$\Delta O \rightarrow 0$$

La valeur macroscopique mesurée sera la valeur moyenne de l'observable

• Distribution statistique d'une variable interne:

⇒ Ensemble des micro-états d'énergie  $E$ , pour lesquels  $O = y$

⇒  $\text{card}(w(E, y))$  ou  $\rho(E, y) dE dy$  nombre d'états tels que

$$\begin{cases} E \leq E \leq E + \delta E \\ y \leq O \leq y + \delta y \end{cases}$$

On lui associe une entropie microcanonique partielle:

$$s(y) = k_B \ln \text{card}(w(E, y)) \quad \text{discret}$$

$$s(y) = k_B \ln \rho(E, y)$$

$$\Rightarrow \rho(E, y) = \rho(E, y_m) e^{-\frac{1}{2k_B \Delta^2} (y - y_m)^2}$$

avec  $\rho(E, y_m) = e^{\frac{s(y_m)}{k_B}}$

$$\text{et } \frac{1}{\Delta^2} = - \left. \frac{d^2 s}{dy^2} \right|_{y_m}$$

⇒ loi gaussienne

Lorsque  $N \rightarrow \infty$ : la gaussienne se pique, on retrouve bien  $\frac{\Delta y}{y_m} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}}$$

température micro-canonique

$$\text{Comme } dS = \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \frac{1}{T} dU$$

$$(\text{car } dU = -pdV + TdS + \mu dN)$$

$$\text{on a: } -\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U, V} \quad \text{et} \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}$$



\* Ensemble canonique :  $V, N, T$  Fixés

Thermostat  $\infty \gg$  Système  $\mathcal{Y} \Rightarrow E_{\infty} \gg E_{\mathcal{Y}}$

(ainsi le  $\infty$  peut fournir de l'énergie sans changer de comportement)

$$\Rightarrow \boxed{E = E_{\infty} + E_{\mathcal{Y}} \quad \text{Fixée } (\mathcal{Y} + \infty \text{ isolé})}$$

$$\Rightarrow \boxed{T_{\infty} = T_{\mathcal{Y}}^{\text{can}}}$$

Si  $X_0$  état d'énergie  $E_{X_0}$  :  $P(X_0) \propto \Omega_{\infty}(E - E_{X_0})$

Plus exactement :  $P(X_0) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{X_0}}$  où  $\beta = \frac{1}{k_B T}$   
Facteur de Boltzmann

et  $Z$  : fonction de partition canonique (sans dimension) du système

avec  $Z = \sum_{X \in \Omega_{\mathcal{Y}}} e^{-\beta E_X}$   
Énergie du système (des N molécules)

Plus précisément : pour des états discrets de dégénérescence :  $Z = \sum_{E_X} e^{-\frac{E_X}{k_B T}} g(E_X)$

pour un continuum :  $Z = \int_{E_0}^{+\infty} \rho(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$

ou :  $Z = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Omega_{\mathcal{Y}}} d^{3N}\vec{p} \int d^{3N}\vec{r} e^{-\beta E}$   
adimensionnaliser + lié à l'énergie minimale avec  $d^{3N}\vec{r} = d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N$   
 $d^{3N}\vec{p} = d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 \dots d^3\vec{p}_N$

N nombre de particules : on intègre sur l'hypervolume accessible de l'espace des phases de dimension  $6N$

Distribution de l'énergie :

$$P(E_0) = \frac{1}{Z} e^{-\beta F(E)}$$

$$\text{ou } F(E) = E_0 - TS^{\text{mc}}(E)$$

$$\Delta E^2 = k_B T^2 C_V = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

Fluctuations à l'équilibre

capacité calorifique à volume constant



## Théorème de la limite centrale:

$N$  variables indépendantes :  $S_N = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_N$  somme

$$\langle S_N \rangle = Nm \quad \text{où} \quad m = \langle \xi_1 \rangle = \dots = \langle \xi_N \rangle$$

$$\Delta S_N^2 = N\sigma^2 \quad \text{où} \quad \sigma^2 = \Delta \xi_1^2 = \dots = \Delta \xi_N^2$$

$$p_N(s) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}} e^{-\frac{(s_N - \langle S_N \rangle)^2}{2\Delta S_N^2}}$$

\* Équivalence d'ensemble : si  $N \rightarrow \infty$  : les ensembles de Gibbs sont équivalents

$$F = -k_B T \ln Z \quad \text{énergie libre}$$

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \text{Si } N \rightarrow \infty : \langle E \rangle \rightarrow U$$

$$F = \langle E \rangle - TS^c \quad p = \frac{\partial F}{\partial V}$$

$$\text{Donc si } N \rightarrow \infty : p^c = p^{mc} \\ \mu^c = \mu^{mc}$$

Dans le cas de particules indiscernables, on divise  $Z$  par  $N!$

ex: gaz parfait  $Z_{\text{tot}} = \frac{Z_1^N}{N!}$  où  $Z_1$  : fonction de partition d'un atome

$\Rightarrow$  généralisable à tout système de particules indépendantes

\* Distribution de Maxwell-Boltzmann  $\vec{p}^2$

$$p(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \frac{1}{V}$$

$$p(\vec{p}) = \int d\vec{r} p(\vec{r}, \vec{p})$$

$$\Rightarrow p(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}}$$

Pas une gaussienne.

\* Retour sur l'indiscernabilité :

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{X \in \Omega} e^{-\beta E_X} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dX e^{-\beta E_X}$$

\* Entropie de mélange  $(N_1, V_1 // N_2, V_2) \rightarrow (N_1 + N_2, V)$   $\Delta S = N_1 k_B \ln \frac{V}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V}{V_2}$

\* Équipartition de l'énergie : dans l'ensemble canonique, à l'équilibre

$\Rightarrow$  1 degré de liberté quadratique  $\Leftrightarrow$  énergie moyenne  $\frac{1}{2} k_B T$



\* Ensemble grand-canonique :  $V, T, \mu$  fixes

avec  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$  et  $-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$

On a :  $T_y^{cc} = T_R^{cc}$  ;  $\mu_y^{cc} = \mu_R^{cc}$

	DISCRET	CONTINU
DISCRIBABLE	$P(X) = \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$ $\Xi = \sum_{X \in \Omega_y} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$	$p(X) = \frac{1}{\Omega_y} \frac{1}{\Xi} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$ $\int_{\Omega_y} \frac{1}{\Omega_y} dX e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}} = \Xi$
INDISCERNABLE	$P(X_0) = \frac{1}{N_x! \Xi} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$ $\Xi = \sum_{X \in \Omega_y} \frac{1}{N_x!} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$	$p(X) = \frac{1}{\Omega_y} \frac{1}{\Xi} \frac{1}{N_x!} e^{-\frac{(E_x - \mu N_x)}{k_B T}}$ $\Xi = \int_{\Omega_y} \frac{1}{\Omega_y} \frac{1}{N_x!} e^{-\beta(E_x - \mu N_x)} dX$

$N_x$  varie !!!

$\Omega_y$  : réunion des ensembles  $\Omega_k$  : ensemble des micro-états à  $k$  particules

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{1}{N!} \sum_{X \in \Omega_N} e^{-\frac{(E_x - \mu N)}{k_B T}} \right) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \left( e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \frac{1}{N!} \sum_{X \in \Omega_N} e^{-\frac{E_x}{k_B T}} \right) \end{aligned}$$

$Z(N)$  : Fonction de partition canonique à  $N$  particules

$$\Rightarrow \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(N)$$



• Grandeurs Thermodynamiques:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}$$

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

$$S^{GC} = \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) + k_B \ln \Xi$$

À l'équilibre :  $T S^{GC} + \mu \langle N \rangle - \langle E \rangle$  maximise

$\Rightarrow -k_B T \ln \Xi$  à minimiser

On pose  $J = -k_B T \ln \Xi$  Grand Potentiel

On a donc  $J = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - T S^{GC}$

$\Rightarrow \boxed{S^{GC} = - \frac{\partial J}{\partial T}}$

Pression grand-canonique:  $p = - \frac{\partial J}{\partial V}$

À la limite Thermodynamique:  $N \rightarrow \infty$

$$J = -pV \quad \begin{cases} \langle N \rangle \rightarrow N \\ \langle E \rangle \rightarrow U \\ S^{GC} \rightarrow S \end{cases}$$

$\Rightarrow GC \Leftrightarrow C \Leftrightarrow \mu C$  : équivalence des ensembles de Gibbs.



## Conséquences et applications

### \* Chaleur spécifique

\* Le théorème d'équipartition de l'énergie restitue la loi de Dulong et Petit.

hypothèses: énergie potentielle d'un oscillateur harmonique classique

\* Modèle d'Einstein: oscillateur harmonique quantique

$\Leftrightarrow$  1 degré de liberté

Or, un atome: 3 degrés de liberté

$$Z = Z_1^{3N}$$

$$\text{où } Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_0 \left(m + \frac{1}{2}\right)}$$
$$= e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \underbrace{e^{-\beta \hbar \omega_0 m}}_{\text{hamiltonien}}$$

$$= \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}\right)}$$
$$\Rightarrow Z = \left( \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}\right)} \right)^{3N}$$

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \quad \text{où } \langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\Rightarrow C_V = 3N k_B \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^2 \times \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}$$

On définit la température d'Einstein:

$$T_E = \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

Si  $T \gg T_E$ : on retrouve la loi de Dulong et Petit

$$\Rightarrow \sinh(x) \approx x \text{ si } x \ll 1$$

Si  $T \ll T_E$ :

$$C_V \rightarrow 0$$

mais en  $\frac{e^{-\frac{T_E}{T}}}{T^2}$  au lieu de  $T^3$

$\Rightarrow$  Pas valable à très basse température

Il faudrait prendre en compte les phonons (comportement collectifs)



## \* Bosons et Fermions

{ Bosons : spins entiers

{ Fermions : spins demi-entiers

$N$  particules,  $K$  états (indices  $1 \dots k \dots K$ )

$$m_k \text{ particules dans l'état } k \Rightarrow \sum_{k=1}^K m_k = N$$

On caractérise un micro-état par ses  $K$  valeurs de  $m_k$

$$E = \sum_{k=1}^K m_k E_k \quad \text{ou } E_k \text{ énergie de la particule si elle est dans } k$$

$m_k = 0$  ou  $1$  pour des fermions (principe d'exclusion de Pauli)

$m_k = 0, 1 \dots N$  pour des bosons

$$Z = \sum_{\{m_k\}} e^{-\beta E(m_1, m_2, \dots, m_K)} = \sum_{m_1} \dots \sum_{m_K} e^{-\beta E(m_1, m_2, \dots, m_K)}$$

↑  
somme sur  
toutes les valeurs  
de  $m_1$

Rq : A basse température :  $\sum_{\{m_k\}} = \frac{1}{N!} \sum_{X \in \Omega}$

~ Bose-Einstein :

$$Z = \sum_{m_1=0}^N \dots \sum_{m_K=0}^N e^{-\beta(m_1 E_1 + \dots + m_K E_K)}$$

$m_k$  non borné

avec  $m_1 + m_2 + \dots + m_K = N$  en contrainte  $\Rightarrow$  horrible

D'où l'approche grand-canonique

on s'affranchit de la contrainte  $\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \square &= \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_K=0}^{\infty} e^{-\beta(m_1 E_1 + \dots + m_K E_K - \mu N)} \\ &= \sum_{\{m_k\}} e^{-\beta \sum_{k=1}^K (E_k - \mu) m_k} \end{aligned}$$

$N = m_1 + m_2 + \dots + m_K$

• Probabilité du micro-état  $(m_1, \dots, m_K)$  :  $P = \frac{1}{\square} e^{-\beta(E - \mu N)}$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{\square} e^{-\beta \sum_{k=1}^K (E_k - \mu) m_k}$$



• Nombre de particules moyen dans l'état  $k_0$ :  $\langle m_{k_0} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial E_0}$

etc...

À retenir:

•  $\langle m_{k_0} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_{k_0} - \mu)} - 1}$  bosons indépendants  
 ↳ nombre moyen de bosons dans le niveau  $k_0$

•  $m(E) \delta E$ : nombre moyen de bosons dans les micro-états d'énergie  $E \in [E, E + \delta E]$   
 $\Rightarrow m(E) = \frac{\rho(E)}{e^{\beta(E - \mu)} - 1}$   $\rho(E)$  densité d'états à une particule

~ Fermi-Dirac:

$\langle m_{k_0} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_{k_0} - \mu)} + 1}$  Fermions indépendants

$m(E) = \frac{\rho(E)}{e^{\beta(E - \mu)} + 1}$

\* Lien avec la Thermodynamique classique

•  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Principe n°1: } \Delta U = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2} + \Phi_{1 \rightarrow 2} \\ \text{Principe n°2: } \Delta S_{\text{UNIVERS}} \geq 0 \quad \forall \text{ la transformation} \end{array} \right.$   
 Travail      Chaleur      Energie chimique

• Limite Thermo: quand  $N \sim dP_A$ :  $\Delta O \rightarrow 0$  :  $0 \approx \langle O \rangle$

$\begin{cases} F = U - TS \\ J = U - TS - \mu N \end{cases}$  avec  $\langle E \rangle = U$

• les ensembles de Gibbs sont équivalents

• Grandeurs de Transfert:

$\Rightarrow$  Travail:  $W_{1 \rightarrow 2} = + \int_{\xi_1}^{\xi_2} p_{\text{ext}} dV_{\text{ext}}$  : on considère que le milieu extérieur est toujours à l'équilibre.

↳  $\delta W_{1 \rightarrow 2} = p_{\text{ext}} dV_{\text{ext}} = -p_{\text{ext}} dV \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{\xi_1}^{\xi_2} p_{\text{ext}} dV$



⇒ Energie chimique:

$$\Phi_{1 \rightarrow 2} = - \int_{\xi_1}^{\xi_2} \mu_{\text{ext}} dN_{\text{ext}} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \mu_{\text{ext}} dN$$

avec  $\delta \Phi_{1 \rightarrow 2} = \mu_{\text{ext}} dN$

→ Chaleur:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U - W_{1 \rightarrow 2} - \Phi_{1 \rightarrow 2} \quad \text{ce qu'il reste}$$

• Minimisation des potentiels à l'équilibre:

- Système isolé:  $S$  maximisée  $(E, V, N)$  fixes  $\Leftrightarrow$  microcanonique
- Fermé:  $F$  minimisée  $(T, N, V)$  fixes  $\Leftrightarrow$  canonique
- ouvert:  $J$  minimisée  $(T, \mu, V)$  fixes  $\Leftrightarrow$  grand canonique

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T}}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

\* Gaz réels:

- Loi de Mariotte:  $PV = nRT$  : valable seulement à faible pression

↳ palier de liquéfaction

↳ point critique  $C$  : exposants critiques (autour de  $C$ )

$$\rho - \rho_g \propto \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^\beta \quad \text{pour } T < T_c$$

le long de l'isotherme critique:  $C_v \propto \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\alpha}$

$$P - P_c \propto |p - p_c|^\delta$$

$$-\frac{1}{T} \frac{\partial V}{\partial P} = \kappa_T \propto \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\sigma}$$

$$\boxed{\alpha + 2\beta + \sigma = 2}$$

- On trouve le point critique avec:  $\frac{\partial P}{\partial v} = 0$  et  $\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$

$$\text{où } v = \frac{1}{\rho}$$



# Equation de Van der Waals

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T$$

## Démonstration:

On introduit un potentiel d'interaction entre particules (Lennard-Jones)

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad \text{où} \quad u(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = u(r)$$

$$\text{avec } u(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

$\uparrow$  principe de Pauli       $\uparrow$  Van der Waals (interaction de)

On calcule  $Z$  avec:  $U \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N U_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$

on néglige les fluctuations alors qu'elles sont dominantes.

On posera  $U_{\text{eff}}(\vec{r}_i) = U_0$  partout sauf là où il y a déjà une molécule

$$Z = \underbrace{\frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N}_{Z_{\text{GP}}} \times \left[ \frac{1}{V} \int_V e^{-\frac{\beta}{2} U_{\text{eff}}(\vec{r})} d\vec{r} \right]^N$$

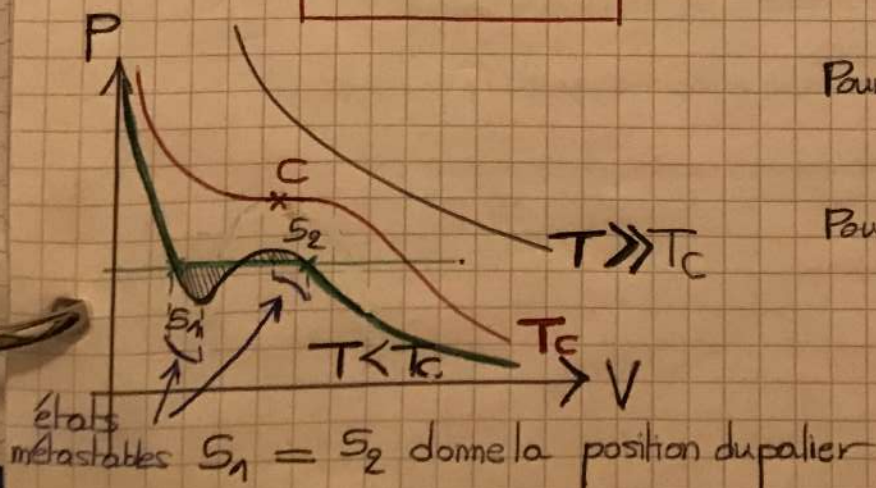
$\Rightarrow$  Champ moyen

$$\times \left( \frac{1}{V} (V - V_0) e^{-\frac{\beta}{2} U_0} \right)^N$$

volume interdit à une molécule à cause des  $N-1$  autres  
 $V_0 = b(N-1) \approx bN$

$$= Z_{\text{GP}} \frac{1}{V^N} (V - Nb)^N e^{-\frac{\beta U_0}{2}}$$

$$U_0 = -\frac{2aN}{V} \Rightarrow Z = \frac{Z_{\text{GP}}}{V} (V - Nb)^N e^{+\frac{\beta a N^2}{V}}$$



Pour  $T > T_c$ :  $\chi_T = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$   
logique

Pour  $T < T_c$ :  $\chi_T < 0$  aux valeurs de  $V$  intermédiaires  $\Rightarrow$  impossible.  
 $\Rightarrow$  une séparation en 2 phases donne  $P$  plus faible: il y a donc transition de phase.