

On ne démontre pas la supraconductivité d'une mole de mercure en résolvant l'équation de Schrödinger pour chacune de  $\sim 10^{24}$  particules !!!!

On n'étudie pas 1 cm<sup>3</sup> de solide en résolvant l'équation de Schrödinger pour chacune de  $\sim 10^{23}$  atomes !!!!!

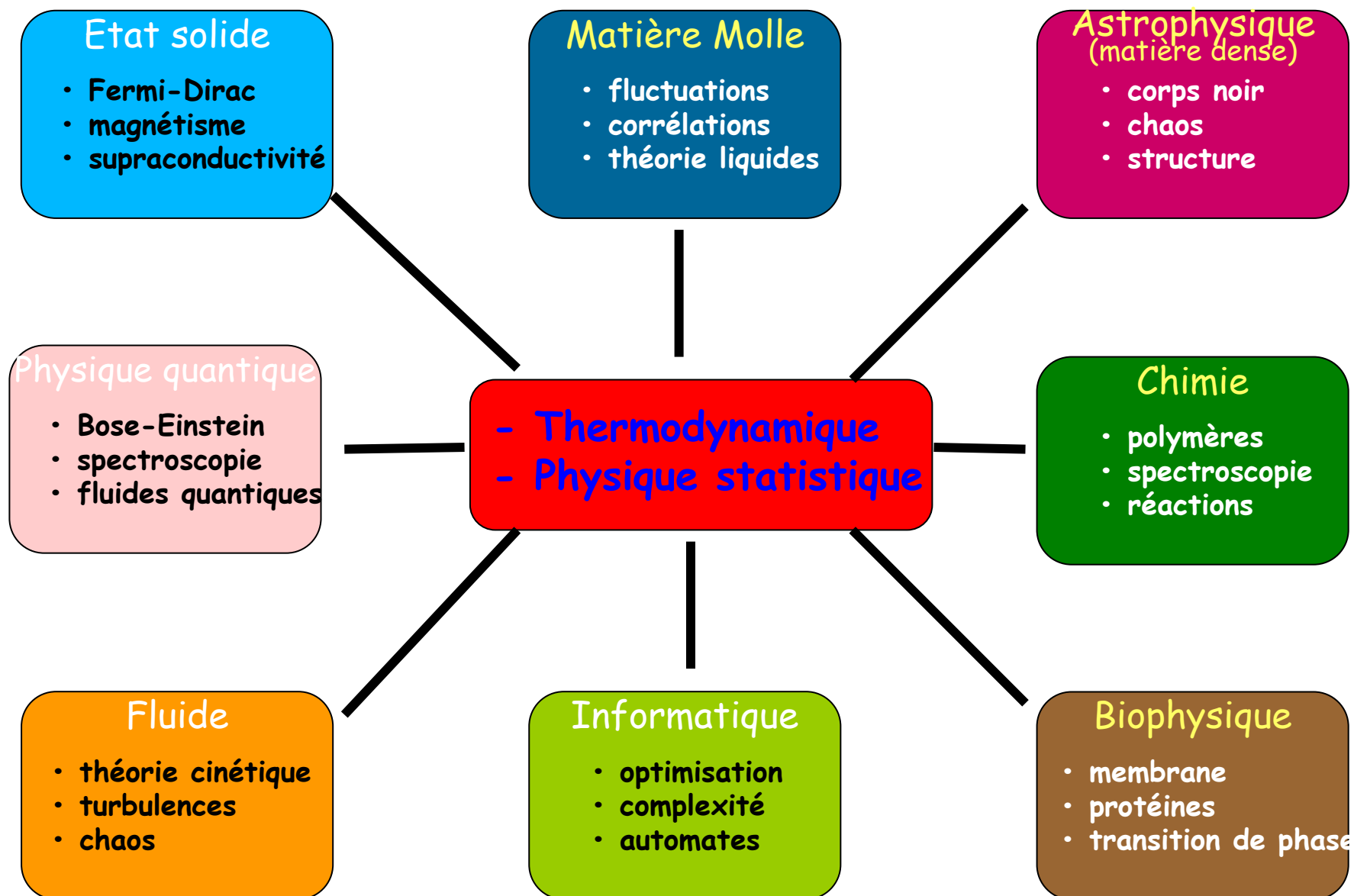
T3

- Passage du microscopique au macroscopique
- Relier le comportement collectif aux lois microscopiques

Nécessité d'une description statistique

# Physique Statistique

T4



### III.1.1 Approche macroscopique de la thermodynamique

#### Thermodynamique

Au départ, fin 17<sup>ème</sup> : science des échanges thermiques / machines thermiques.  
Depuis la fin du 18<sup>ème</sup> : science des grands systèmes matériels.

$$N_A = 6,02.10^{23} \text{ particules par mole.}$$

La thermodynamique a une approche macroscopique. Le système est décrit par :

- quelques variables d'état macroscopiques ex :  $T, P, V, \rho, \dots$
- des équations d'états phénoménologiques ex :  $PV = n RT, U = 3/2 n RT, \dots$
- des fonctions d'états (état d'équilibre) ex :  $U, S, \dots$

Initialement, la température  $T$  est un paramètre phénoménologique qui permet de caractériser l'équilibre thermique. Elle est devenue une mesure de l'agitation thermique/microscopique du système.

 *degrés de liberté microscopiques*

Obtenir une description des propriétés des systèmes physiques macroscopiques ( $\rho$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $V$  ...) faisant intervenir un nombre très grand de particules, à partir des propriétés de leurs constituants microscopiques sans pour autant déterminer précisément toutes les caractéristiques microscopiques

Les constituants microscopiques peuvent être :

des atomes, des molécules,  
des ions, des électrons, des photons,  
des particules élémentaires ...

## III.1.2 Approche microscopique de la Physique Statistique

---

L'initiateur de cette physique fut Boltzmann (1844 - 1906).

En combinant la mécanique classique ou la mécanique quantique avec les probabilités on peut par exemple :

- ➔ interprétation microscopique des lois phénoménologiques (établies expérimentalement) de la thermodynamique.
- ➔ aborder quelques effets physiques importants :
  - le magnétisme
  - les fluctuations thermiques
  - le rayonnement du corps noir
  - le comportement des métaux associé aux électrons libres
  - les vibrations dans les solides
  - les transitions de phase (fusion, ébullition, condensation ...)



### III.1.3. Exemple 1 - étude de 1 cm<sup>3</sup> d'air

---

6

- On souhaite étudier complètement 1 cm<sup>3</sup> d'air c.à.d déterminer U, P, T, ρ

#### Première idée : Approche microscopique :

appliquer les lois de la mécanique pour chaque particule microscopique

- on mesure ( $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ) pour chacune des particules à un instant donné
- on intègre les équations de Newton

$$\forall i, \quad \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad \mathbf{F}_i(t) = \text{forces d'interaction entre atomes}$$

- connaissant  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{v}_i$  pour tout t on peut alors calculer les grandeurs physiques souhaitées

- par exemple 
$$\overline{T_{cin}} = \frac{1}{N} \sum_i^N \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2$$

**MAIS IL Y A UN PROBLEME...**

### III.1.3. Exemple 1 - étude de 1 cm<sup>3</sup> d'air

---

7

L'étude quantitative des réactions chimiques conduit à attribuer à chaque corps une masse caractéristique, celle de ce que nous appelons ;

« **une mole** »

1 mole d'eau = 18 g

1 mole d'hydrogène moléculaire (2 atomes) = 2 g ...

Mais 1 mole =  $6,02 \times 10^{23}$  atomes ou molécules !!!  $\rightarrow N_A$

 **Nombre  
d'Avogadro**

### III.1.3. Exemple 1 - étude de 1 cm<sup>3</sup> d'air (assimulé au gaz parfait)<sup>8</sup>

Problème n°1 : nombre faramineux ( $6,02 \times 10^{23}$ ) d'équations à résoudre !!!

ordres de grandeurs :

Calculer la quantité de disques durs de 100 Go nécessaire au stockage des coordonnées du système

- avec 6 coordonnées (position, vitesse) par particule →  $1.6 \times 10^{20}$  variables
- et 1 octet par variable

on a besoin de  $1,6 \times 10^{20}$  octets

soit ~ **1,6 milliards de disques durs de 100 Go** pour stocker

**UN** état du système ! (sans faire aucun calcul)

et ~  **$10^{20}$  feuilles A4 recto-verso** ( $t \sim 20 \mu\text{m}$ ) pour imprimer

**UN** état du système ! → une pile d'une hauteur de ~ 1 année-lumière

**L'approche microscopique n'est pas applicable !**

(=  $9.5 \times 10^{15}$  m)



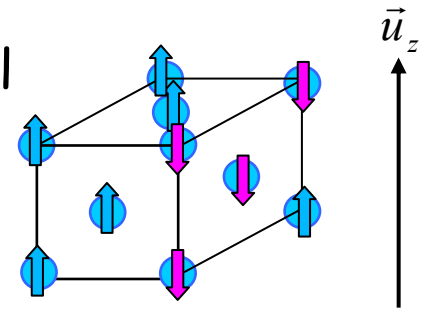
### III.1.3. Exemple 2 - Solide paramagnétique

9


Soit un cristal d'Ag (cristal Cubique Faces Centrées  $a = 4,09 \text{ \AA}$ )

- chaque atome porte un moment magnétique de spin  $\pm \mu_s \vec{u}_z$
- moments magnétiques indépendants et sans orientation privilégiée sous  $\vec{B} = \vec{0}$ .

On souhaite déterminer le moment magnétique d'un cristal de  $1 \text{ cm}^3$ , en fonction des propriétés microscopiques ci-dessus.



Nombre d'atomes dans le cristal : 4 atomes par maille de volume  $(4,09 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3$

  $N = 10^{-6} \text{ m}^3 / (4,09 \cdot 10^{-10})^3 / 4 \approx 5,85 \cdot 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$

Moment magnétique  $\vec{M}$  du cristal ?

Notons  $N_+$  le nombre de spins up,  $N_-$  le nombre de spins down ;

$$N = N_+ + N_-$$

Le moment magnétique s'exprime par  $M = \mu_s (N_+ - N_-)$

Peu importe de savoir quel atome porte quel spin !

Seuls les **nombre**s moyens  $\langle N_+ \rangle$  et  $\langle N_- \rangle$  importent :  $\langle M \rangle = \mu_s (\langle N_+ \rangle - \langle N_- \rangle)$ .

### Problème n°2 :

Comment interpréter l'**irréversibilité** des transformations (2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique) à partir des équations de la mécanique qui elles sont **réversibles** (le changement par exemple de la variable temps  $t$  en  $-t$  laisse les équations fondamentales invariantes : pour la mécanique classique ( $F = m\gamma$ ), « dérouler le film » d'une évolution physique à l'envers est tout à fait acceptable ) ...

---

**Seconde idée : approche statistique** (on ne calcule que de valeurs moyennes) - plus N est grand plus cette approche a un sens !

obtenir les quelques grandeurs macroscopiques d'intérêt (opératoires à notre échelle) à l'aide d'une description statistique et probabiliste des propriétés microscopiques des particules.

Elle est fondée sur l'utilisation des probabilités !

Exemple d'un dé :

- en théorie, la connaissance parfaite de l'état d'un dé, permet de prédire le résultat d'un lancer
- en pratique, c'est impossible !
- la loi de probabilité donnant le résultat d'un tirage est suffisante.



Ici la statistique est un outil – la mécanique quantique est statistique (**description probabiliste des phénomènes**) par nature

*Nombre faramineux de degrés de liberté microscopiques.*

- ➔ L'approche microscopique n'est pas applicable à cause de l'énormité de  $N_A$
- ➔ Le comportement individuel des particules importe peu
- ➔ C'est le comportement moyen des particules qui importe pour calculer les quelques grandeurs macroscopiques d'intérêt physique

*Nombre réduit de degrés de liberté macroscopiques.*

*description statistique et probabiliste des propriétés microscopiques*



Ici la probabilité est **un outil** – la mécanique quantique est probabiliste **par nature**

## III.2. Échelle microscopique et échelle macroscopique

13

### III.2.1. Definition de micro-état

**Micro-état** = état d'un système à  $N$  particules décrit à l'échelle microscopique : tous les degrés de liberté des  $N$  particules sont donnés

Si particules décrites par la mécanique quantique :

$$\begin{aligned}\text{micro-état quantique} &= \{ (\Phi_1(\vec{r}), \varepsilon_1), (\Phi_2(\vec{r}), \varepsilon_2), \dots, (\Phi_N(\vec{r}), \varepsilon_N) \} \\ &= \{ (\Phi_i(\vec{r}), \varepsilon_i) \mid i = 1, 2, \dots, N \}\end{aligned}$$

Si particules décrites par la mécanique classique :

$$\begin{aligned}\text{micro-état classique} &= \{ (\vec{r}_1, \vec{v}_1), (\vec{r}_2, \vec{v}_2), \dots, (\vec{r}_N, \vec{v}_N) \} \\ &= \{ (\vec{r}_i, \vec{v}_i) \mid i = 1, 2, \dots, N \}\end{aligned}$$

*Au niveau microscopique :*  
unité d'énergie : l'électron-volt :  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$   
unité de longueur : l'Angström :  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$

## Exemple 1. une particule quantique libre dans une boîte cubique

L'équation de Schrödinger admet des solutions sous la forme d'ondes stationnaires

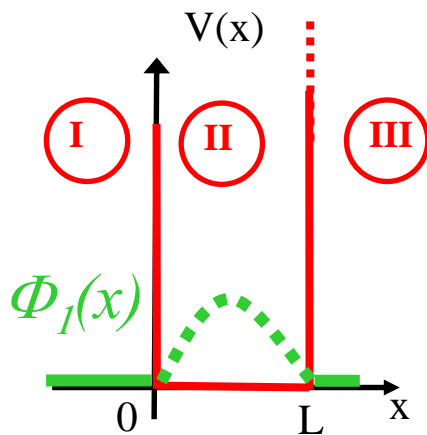
$$\Phi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

si on impose des conditions aux limites strictes :

$$\Phi(0, y, z) = \Phi(L, y, z) = 0$$

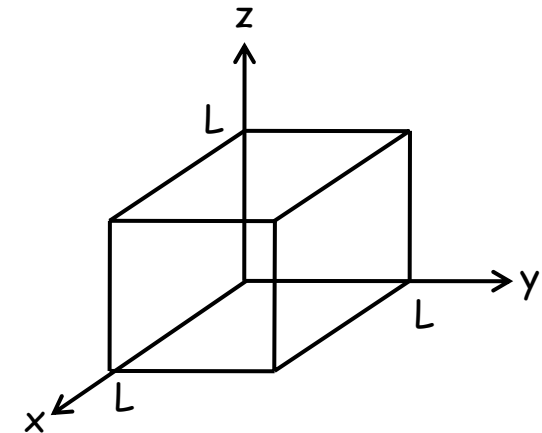
$$\Rightarrow k_x \cdot L = n_x \pi \quad \text{avec } n_x \text{ entier } \neq 0$$

(idem en y et en z)



$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

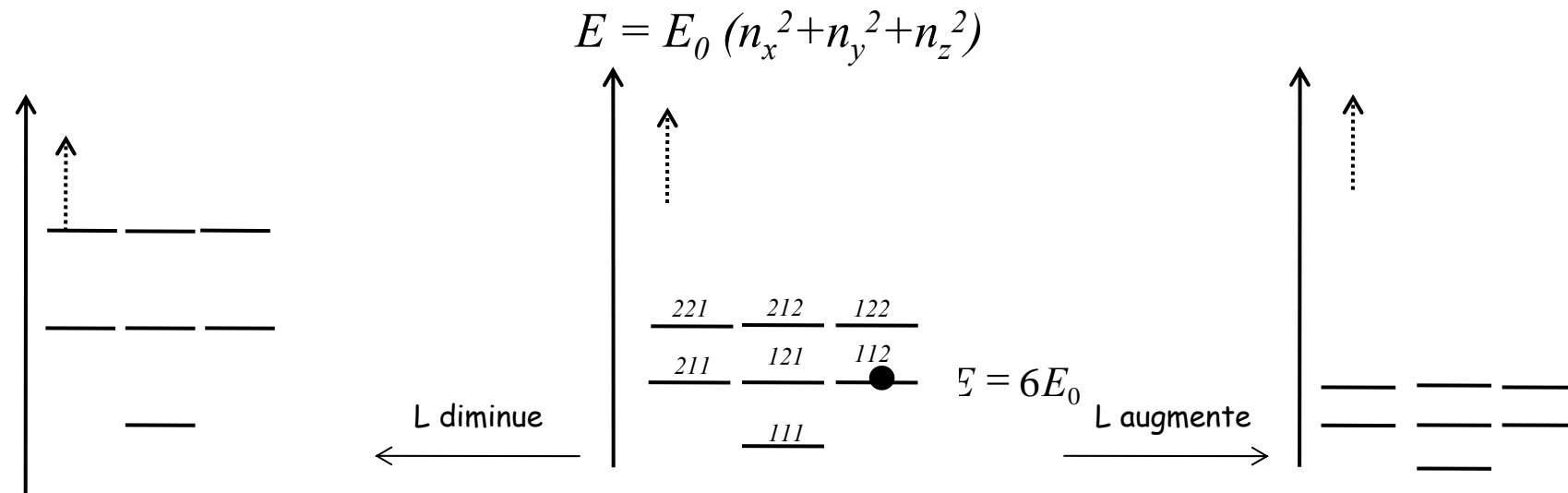
$E_0$



$V = 0$  dans la boîte  
 $V = +\infty$  en dehors

Pour une particule confinée dans une boîte :

- les niveaux d'énergie sont quantifiés (discrets)
- les niveaux d'énergie sont (quasiment) tous dégénérés
- si  $L$  est macroscopique, l'écart entre les niveaux tend vers 0



Un micro-état du système à 1 particule

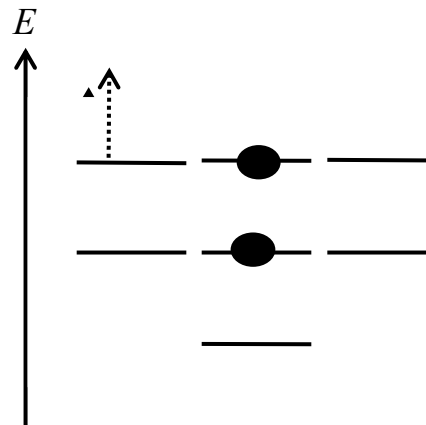
=

une particule sur un niveau d'énergie donné par  $n_x, n_y, n_z$

#### Exemple 2. $N$ particules quantiques libres dans une boîte cubique

On admet que la résolution de l'équation de Schrödinger pour  $N$  particules dans une boîte conduit à la même séquence de niveaux d'énergie que pour une particule.

Un **micro-état** du système à  $N$  particules  
=  
une répartition des  $N$  particules sur les niveaux d'énergie





# Micro-états (particules quantiques ou classiques)

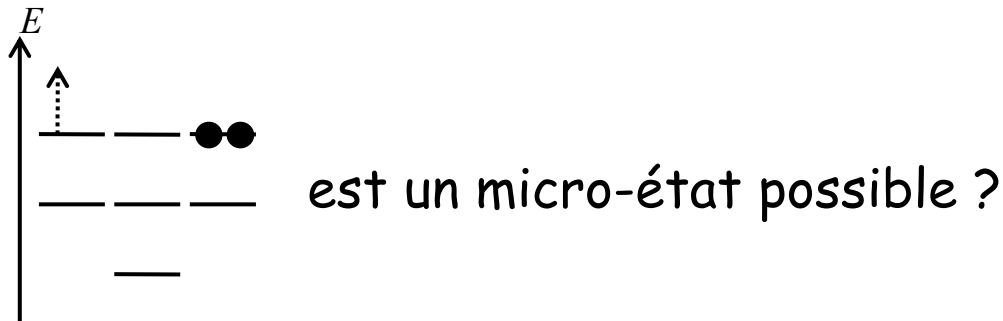
17

Question :



Réponse : **oui** si les particules A et B sont indiscernables (*quantiques*)  
**non** si particules discernables (*classiques*)

Question :



Réponse : **oui** si particules classiques

Réponse : mécanique quantique dit **oui** pour  ${}^4\text{He}$ , photons, ... (bosons)  
**non** pour  $e^-$ ,  ${}^3\text{He}$ , ... (fermions)

#### Particules classiques ou quantiques ?

Si justifiée, une approximation classique peut être plus simple !

Supposons des particules d'un GP monoatomique soumises à l'agitation thermique :

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{et} \quad p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

À comparer à la distance moyenne  $d$  entre particules ! (effets quantiques si  $10d \ll \lambda$ )

Plus précisément, la condition nécessaire et suffisante pour considérer de particules classiques s'écrit :

$$n_{cl} \ll n_q = \left( \frac{3mk_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

densité du gaz ( $\propto 1/d^3$ ) =  $N/V$       densité quantique ( $1/\lambda^3$ )

## Applications (un gaz parfait à $T = 293^\circ\text{K}$ ) :

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{d^3} \quad PV = nRT = Nk_B T \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} \quad k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}, \quad T = 293^\circ\text{K} :$$

$$d = 3,4 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$P = 10^{-9} \text{ torr} = (10^5 \times 10^{-9}) / 760 \text{ Pa}, \quad T = 293^\circ\text{K} :$$

$$d = 3,1 \times 10^{-5} \text{ m}$$

Air (assimilé à un gaz parfait de molécules d'azote  $\text{N}_2$ ) à  $T$  et  $P$  ambiantes :

$$\lambda = 2,8 \times 10^{-11} \text{ m} : \text{ **système classique.** }$$

(l'approximation classique pourrait devenir mauvaise à basse température ou à haute pression, mais seul l'Hélium reste gazeux à suffisamment basse température (ou haute pression) )

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$$

Gaz d'électrons dans un métal à  $T$  et  $P$  ambiantes :

$$\lambda = 6,3 \times 10^{-9} \text{ m} : \text{ **système quantique.** }$$

Un micro-état quantique du système à N particules  
=  
une répartition des N particules sur les niveaux d'énergie

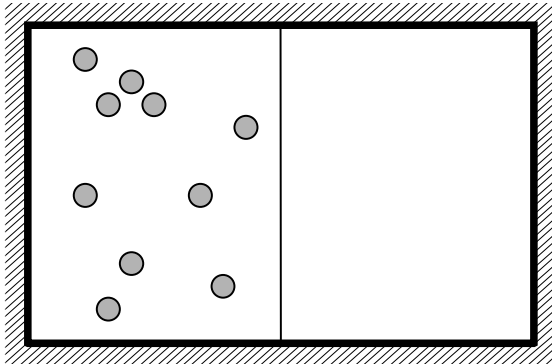
Un micro-état classique du système à N particules  
=  
ensemble des configurations des 3N vitesses et de 3N positions

Système classique si :  $\lambda \ll 10d$

Ou bien si :

$$n_{cl} \ll n_q = \left( \frac{3mk_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

Au niveau macroscopique, l'état du système est défini par la donnée d'un petit nombre de paramètres d'états



**Exemple :**

Pour les  $N$  particules contraintes dans le compartiment de gauche, le macro-état est défini par la donnée de :  $P, T, N, V, \dots$

**Remarque :** modèle très simplifié où on ne tient compte ni de la position réelle, ni de la vitesse réelle des particules.

Un macro-état donné englobe un nombre faramineux (multiplicité) de micro-états.

La mesure d'une grandeur physique sera donnée par sa moyenne sur les micro-états

---

## Approche statistique :

obtenir les quelques grandeurs macroscopiques d'intérêt à l'aide d'une description statistique et probabiliste des états microscopiques du système

Ceci est possible car un macro-état est composé d'un nombre faramineux de micro-états.

Ce qu'il nous reste à faire ... :

- déterminer la loi de probabilité de réalisation d'un **micro-état**
- en déduire les paramètres d'un **macro-état** par une **moyenne** sur tous les micro-états qui le compose
- en déduire **l'état d'équilibre du système et ses grandeurs**

**thermodynamiques.**

## III. Physique Statistique et Thermodynamique

---

### III.1. Étude de la matière

III.1.1. Approche macroscopique de la Thermodynamique

III.1.2. Approche microscopique de la Physique Statistique

III.1.3. Exemples

### III.2. Échelle microscopique et échelle macroscopique

III.2.1. Micro-états

III.2.2. Macro-états

### III.3. Quelques "rappels" de thermodynamique

III.3.1. Grandeurs thermodynamiques

III.3.2. Potentiels thermodynamiques

### III.4. Les situations statistiques

- Grandeur **extensive** ou **intensive** ?

V	V	2V
N	N	2N
T	T	T
E	E	2E
P	P	P
S	S	2S

Volume  $\Rightarrow$  **extensif**  
 Quantité de matière  $\Rightarrow$  **extensive**  
 Température  $\Rightarrow$  **intensive**  
 Energie  $\Rightarrow$  **extensive**  
 Pression  $\Rightarrow$  **intensive**  
 Entropie  $\Rightarrow$  **extensive**

- Grandeurs **conjuguées**

$$x_i = -\frac{\partial E}{\partial X_i}$$

$$dE = -\sum_i x_i dX_i$$

$$\frac{\partial S}{\partial X_i} = \frac{x_i}{T}$$

Intensive $x_i$		Extensive $X_i$	
Pression	$P$	$V$	Volume
Potentiel chimique	$-\mu$	$N$	Nombre de particules
Force	$-F$	$l$	Longueur
Potentiel	$-V$	$q$	Charge
Induction magnétique	$B$	$M$	Aimantation
Champ électrique	$-E$	$P$	Polarisation
Température	$-T$	$S$	Entropie



- Variable **interne** ou paramètre **extérieur** ?

Valeurs d'équilibre *imposées* au système par des contraintes extérieures



*paramètres extérieurs*  
valeur constante, à l'incertitude expérimentale près

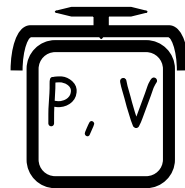
libres de *s'adapter* (fluctuer) avec les évolutions des états microscopiques



*variables internes*  
distributions statistiques

Une grandeur physique n'est pas nécessairement une variable interne ou externe par nature, mais dépend des conditions imposées au système

Exemple:



$V$  paramètre extérieur  
 $P$  variable interne



$P$  paramètre extérieur  
 $V$  variable interne

### Système isolé

aucun échange avec l'extérieur  
— ni d'énergie  
— ni de matière

$$S(E, V, N, \dots)$$

$E(S, V, N, \dots)$  énergie interne

$$T dS = dE + P dV - \mu dN + \dots$$

$$dE = T dS - P dV + \mu dN + \dots$$

En réalité, aucun système réel  
n'est totalement isolé !!!!!

*Le potentiel thermodynamique contient toute l'information thermodynamique du système à l'équilibre*

### Système fermé

- échange d'énergie avec l'extérieur (chaleur ou travail)
- Pas d'échange de matière



$F(T, V, N, \dots)$  énergie libre

$$F = E - T S$$

$$dF = - S dT - P dV + \mu dN + \dots$$

### Système ouvert

- échange d'énergie avec l'extérieur

**Flux de matière** 

- échange de matière avec l'extérieur



$J(T, V, \mu, \dots)$  grand potentiel

$$J = E - T S - \mu N$$

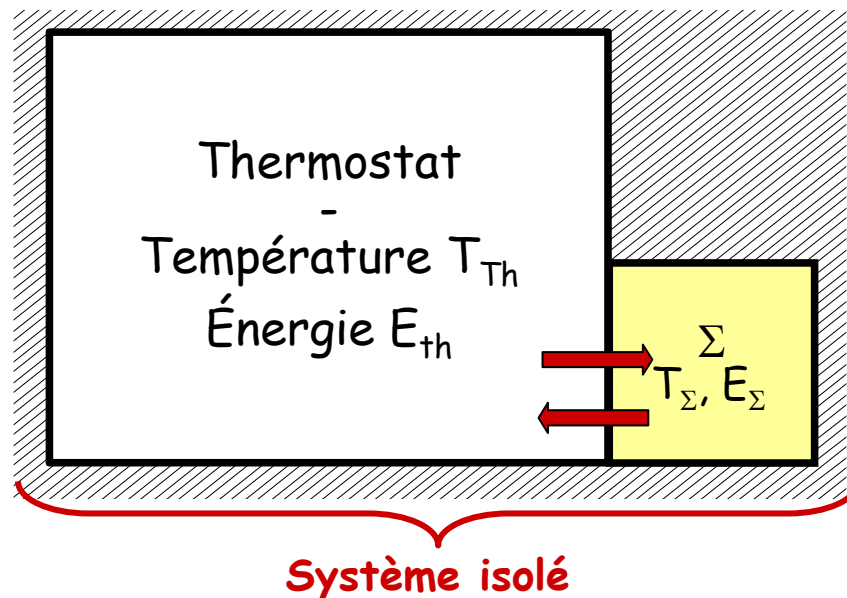
$$dJ = - S dT - P dV - N d\mu + \dots$$

### III.3.2. Potentiels thermodynamiques

**Système fermé**: système en contact avec un thermostat à  $T$

$T$  constante MAIS énergie variable;  $(T, V, N)$  fixées

- Système à étudier  $\Sigma$



Dans quel sens s'effectuent les transferts d'énergie ?

$$E_{\text{tot}} = E_{\Sigma} + E_{\text{Th}} \quad \text{avec } E_{\Sigma} \ll E_{\text{Th}}$$

Les échanges de chaleur qui conduisent à l'équilibre thermique entre  $\Sigma$  et  $\text{Th}$  peuvent changer de façon appréciable  $E_{\Sigma}$  mais restent négligeables devant  $E_{\text{th}}$ .

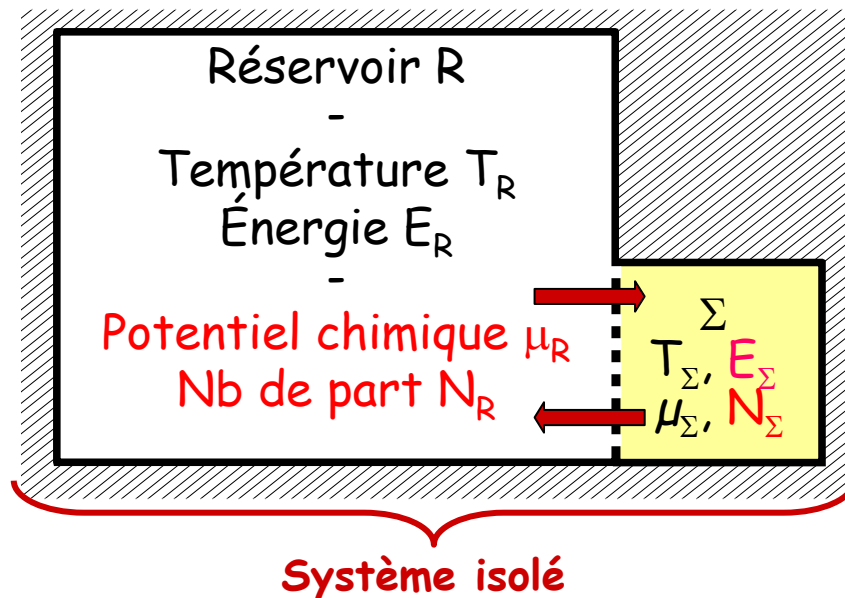
Le thermostat impose sa température à  $\Sigma$  :  $T_{\Sigma} = T_{\text{Th}} = T$

**$T$  : température = paramètre externe imposé et fixe**

**$E$  : énergie = variable interne du système libre de s'adapter**

### III.3.2. Potentiels thermodynamiques

**Système ouvert**: système à  $(T, V, \mu)$  fixées **MAIS** énergie et nombre de particules variables



• Système à étudier  $\Sigma$

Dans quel sens s'effectuent les transferts d'énergie et de particules ?

$$E_{\text{tot}} = E_\Sigma + E_R \text{ avec } E_\Sigma \ll E_R$$

$$N_{\text{tot}} = N_\Sigma + N_R \text{ avec } N_\Sigma \ll N_R$$

Le réservoir impose sa température et son potentiel chimique à  $\Sigma$ :

$$T_\Sigma = T_R = T \text{ et } \mu_\Sigma = \mu_R = \mu$$

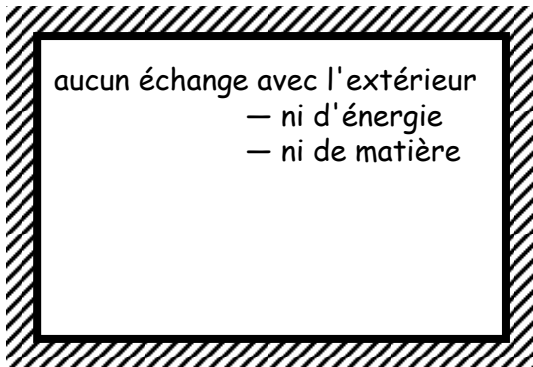
$T$  : température = paramètre externe imposé et fixe

$E$  : énergie = variable interne du système libre de s'adapter

$\mu$  : potentiel chimique = paramètre externe imposé et fixe

$N$  : nb de particules = variable interne libre de s'adapter

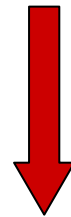
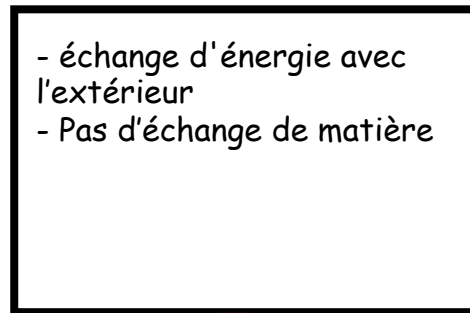
### Système isolé



### SITUATION MICROCANONIQUE

- système de base
- on se ramène toujours au cas du système isolé
- système macroscopique uniquement

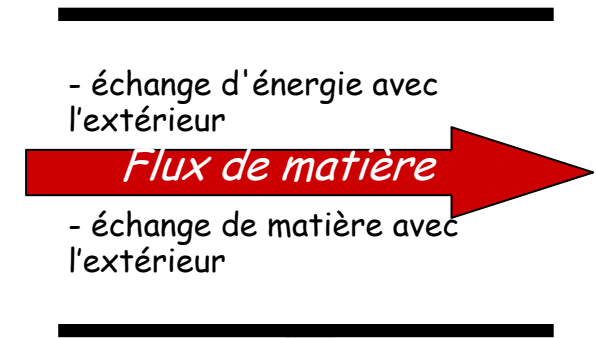
### Système fermé



### SITUATION CANONIQUE

- cas de beaucoup des systèmes étudiés
- système microscopique ou macroscopique

### Système ouvert



### SITUATION GRAND CANONIQUE

- à utiliser dès que le nombre de particules est variable
- système microscopique ou macroscopique