

## EXAMEN PARTIEL DE PHYSIQUE STATISTIQUE DU 14 MARS 2019 — SOLUTIONS

## 1 Théorème du viriel

**A.  $N$  atomes sans interaction.**— Les atomes occupent un volume  $V$ .

1/ Le nombre de microétats d'énergies  $\leq E$  est donné par la règle semiclassique

$$\Phi_N(E) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \theta_H \left( E - \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2 \right)$$

On reconnaît le volume de la sphère de dimension  $3N$  et de rayon  $\sqrt{2mE}$  :

$$\Phi_N(E) = \frac{V^N \pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{N!h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \sim e^{5N/2} \left( \frac{V}{N} \right)^N \left( \frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3N/2} \quad (7)$$

en utilisant Stirling (on n'a pas écrit les termes non exponentiels en  $N$ ).

2/ Nombre de microétats accessibles :  $\Omega_N(E) = \Phi'_N(E) \delta E$ .

3/  $\Omega_N(E) = \Phi_N(E) 3N\delta E/(2E)$ . L'entropie est donnée par la formule de Boltzmann-Planck :  $S^* = k_B \ln \Omega_N = k_B \ln \Phi_N(E) + k_B \ln [3N\delta E/(2E)]$ . Le second terme est  $\mathcal{O}(\ln N)$  (ou même plutôt  $\mathcal{O}(N^0)$  car  $E = \mathcal{O}(N)$ ), et peut être négligé devant le premier terme  $\mathcal{O}(N)$ . Finalement  $S^*(E, N, V) \simeq k_B \ln [\Phi_N(E)]$ . On retrouve la formule de **Sackur-Tétrode** :

$$S^*(E, N, V) = Nk_B \ln \left[ e^{5/2} \frac{V}{N} \left( \frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3/2} \right] \quad (8)$$

qui est manifestement *extensive*, i.e.  $S^*(\lambda E, \lambda N, \lambda V) = \lambda S^*(E, N, V)$ .

4/ Température microcanonique :  $1/T^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial E} = 3Nk_B/(2E)$  i.e.  $T^* = 2E/(3Nk_B)$ .

**B. Théorème du viriel**

On considère maintenant des atomes possiblement en interaction.

1/ La distribution microcanonique est la distribution uniforme sur l'ensemble des microétats accessibles :  $\rho^*(\vec{\Gamma}) = \frac{1}{\Sigma_N(E)\delta E}$  pour  $E \leq H(\vec{\Gamma}) \leq E + \delta E$  et  $\rho^*(\vec{\Gamma}) = 0$  sinon. Pour la suite, il sera commode de considérer la limite  $\delta E \rightarrow 0$  :

$$\rho^*(\vec{\Gamma}) = \frac{1}{\Sigma_N(E)} \delta(E - H(\vec{\Gamma})) \quad \text{avec } \Sigma_N(E) \stackrel{\text{def}}{=} \int d^{6N} \vec{\Gamma} \delta(E - H(\vec{\Gamma})) . \quad (9)$$

2/ La moyenne microcanonique est (par définition)

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \int d^{6N} \vec{\Gamma} \rho^*(\vec{\Gamma}) q_i \frac{\partial H(\vec{\Gamma})}{\partial q_j} = \frac{1}{\Sigma_N(E)} \int q_i \frac{\partial H(\vec{\Gamma})}{\partial q_j} \delta(E - H(\vec{\Gamma})) d^{6N} \vec{\Gamma} \quad (10)$$

3/ L'hamiltonien assure le confinement des atomes, i.e.  $H(\vec{\Gamma}) > E$  si une coordonnée  $q_i$  est hors du volume occupé par le système, d'où  $\lim_{q_i \rightarrow \pm\infty} q_i \theta_H(E - H(\vec{\Gamma})) = 0$ .

4/ On repart de (10)

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = -\frac{1}{\Sigma_N(E)} \int q_i \frac{\partial \theta_H(E - H(\vec{\Gamma}))}{\partial q_j} d^{6N} \vec{\Gamma} = \frac{1}{\Sigma_N(E)} \int d^{6N} \vec{\Gamma} \frac{\partial q_i}{\partial q_j} \theta_H(E - H(\vec{\Gamma}))$$

où l'on a effectué une intégration par parties, les termes de bord étant nuls en vertu de la remarque précédente. Finalement

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \delta_{i,j} \frac{V_N(E)}{\Sigma_N(E)} \quad \text{avec } V_N(E) \stackrel{\text{def}}{=} \int d^{6N} \vec{\Gamma} \theta_H(E - H(\vec{\Gamma})). \quad (11)$$

5/ On a reconnu  $\Phi_N(E) = V_N(E)/[N!h^{3N}]$ . Pour  $N \gg 1$ , on a  $S^* \simeq k_B \ln \Phi_N(E) \simeq k_B \ln V_N(E) + \text{cte}$ . Une dérivation donne  $1/T^* = k_B \Sigma_N(E)/V_N(E)$ .

6/ La remarque précédente nous donne

$$\boxed{\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \delta_{i,j} k_B T^*} \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = 3N k_B T^*. \quad (12)$$

On reconnaît l'énergie cinétique moyenne  $\langle H_{\text{cin}} \rangle = 3N k_B T^*/2$  (cf. partie **A**). On a bien retrouvé le théorème du viriel, où les moyennes temporelles ont été remplacées par des moyennes d'ensemble (en accord avec l'hypothèse ergodique).

7/ On pense au théorème d'équipartition de l'énergie : si  $H$  contient un terme quadratique  $a q_i^2$ , alors  $q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = 2a q_i^2$  d'où  $\langle a q_i^2 \rangle = k_B T^*/2$  d'après (12). QED.

#### Remarques additionnelles :

- On peut suivre un raisonnement analogue pour montrer que  $\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \delta_{i,j} \frac{V_N(E)}{\Sigma_N(E)}$ , ce qui conduit à

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \mathcal{C} \quad \forall i, j \quad (13)$$

où  $\mathcal{C}$  est une constante indépendante de  $i$  et  $j$ . Une sommation sur les indices nous donne le théorème du viriel (version physique statistique) sans même devoir introduire la température microcanonique. D'après ce qu'on a vu au dessus  $\mathcal{C} = k_B T^*$ .

- On pourrait se demander ce que devient le théorème du viriel dans le cas du gaz parfait. Le théorème nous dit que  $\left\langle -\sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k \right\rangle = 3N k_B T^*$ , mais quelles sont ces forces ? Ce sont les forces qui assurent le confinement, localisées en surface (assurant le changement de direction de l'impulsion d'un atome au moment d'un choc sur la paroi), Ces forces sont donc reliées à la *pression*  $\oint d^2 \vec{s} \cdot \sum_k \vec{F}_k = -p \text{Surf}$ .

☞ Pour en savoir plus, on pourra consulter l'ouvrage de R. K. Pathria (cf. bibliographie du cours).

- Démonstration du théorème du viriel dans le cadre de la mécanique classique : On considère  $N$  atomes dont la dynamique est contrôlée par l'équation fondamentale de la dynamique  $m_k \ddot{\vec{r}}_k = \vec{F}_k$ . On introduit le moment d'inertie  $I = \sum_{k=1}^N m_k \vec{r}_k^2$ . On peut calculer  $\frac{d^2 I}{dt^2} = 2 \left( 2H_{\text{cin}} + \sum_k \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k \right)$  puis utiliser la stationnarité.

## 2 Fluctuations de l'énergie

On se place dans l'ensemble *canonique*.

1/  $Z = \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}$  (cours).

2/  $\overline{E}^c = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_{\ell} P_{\ell}^c E_{\ell}$  (cours).

3/ Variance :  $\kappa_2 \stackrel{\text{def}}{=} \overline{(E - \overline{E}^c)^2}^c = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right)^2 \ln Z = -\frac{\partial \overline{E}^c}{\partial \beta}$ . On utilise  $d\beta = -dT/(k_B T^2)$ , d'où  $\kappa_2 = k_B T^2 C_V$  (cours).

4/ Pour faire un peu plus général que nécessaire ici : il y a donc une récursion sur les cumulants de l'énergie  $\kappa_n \stackrel{\text{def}}{=} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right)^n \ln Z$  :

$$\kappa_n = -\frac{\partial \kappa_{n-1}}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \kappa_{n-1}}{\partial T}. \quad (14)$$

Application

$$\kappa_3 = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (k_B T^2 C_V) = 2k_B^2 T^3 C_V + k_B^2 T^4 \frac{\partial C_V}{\partial T} \quad (15)$$

5/ Application pour le gaz parfait monoatomique (classique) : on a vu en cours et en TD que  $Z \propto \beta^{-3N/2}$ , d'où  $\overline{E}^c = 3Nk_B T/2$ ,  $\kappa_2/(\overline{E}^c)^2 = 2/(3N)$  et  $\kappa_3/(\overline{E}^c)^3 = 8/(9N^2)$ .

6/ La variance encode des fluctuations relatives  $\sim N^{-1/2}$  alors que le troisième cumulant caractérise des fluctuations relatives  $\sim N^{-2/3}$ , plus petites. Cela suggère que l'on peut négliger les cumulants supérieurs à la variance, i.e. que la distribution de l'énergie est gaussienne.

**Remarques additionnelles :**

- Attention, au delà de  $n = 3$ , les cumulants diffèrent des moments centrés. Par exemple  $\kappa_4 \stackrel{\text{def}}{=} \overline{(E - \overline{E}^c)^4}^c - 3 \left[ \overline{(E - \overline{E}^c)^2}^c \right]^2$ .
- On pourrait généraliser l'argument utilisé dans la dernière question : la récurrence montre que  $\kappa_n \sim N(k_B T)^n$  (les cumulants de la somme de variables indépendantes sont extensifs). Comparons les fluctuations codées dans le  $n$ ème cumulant à la variance, en considérant la quantité adimensionnée  $\frac{\kappa_n^{2/n}}{\kappa_2} \sim N^{-(1-2/n)} \rightarrow 0$  pour  $N \rightarrow \infty$ .
- Pour le gaz parfait monoatomique, on peut pousser plus loin l'analyse : en utilisant  $\frac{\partial C_V}{\partial T} = 0$  on résout la récurrence (14) partant de  $\kappa_1 = \frac{3Nk_B T}{2}$ . On trouve facilement

$$\kappa_n = \frac{3N}{2} (n-1)! (k_B T)^n. \quad (16)$$

On vérifie sans difficulté que ces cumulants caractérisent la distribution de l'énergie

$$\mathcal{P}(E) = C E^{3N/2-1} e^{-E/(k_B T)} \quad (17)$$

où  $C^{-1} = \Gamma(\frac{3N}{2})(k_B T)^{3N/2}$  est une normalisation (cette distribution correspond au produit de la densité d'états des atomes  $\rho(E) \propto E^{3N/2-1}$  et de celle du thermostat  $\Omega_{\mathcal{S}}(E_{\text{tot}} - E) \propto e^{-E/(k_B T)}$ ). Pour retrouver les cumulants (16) à partir de la distribution (17), on calcule la fonction génératrice

$$G(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \langle e^{-\alpha E} \rangle = (1 + \alpha/\beta)^{-3N/2}.$$

On déduit la fonction génératrice des cumulants  $W(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\kappa_n (-\alpha)^n}{n!} = \ln G(\alpha)$ . En effet, le développement de Taylor de  $W(\alpha) = -\frac{3N}{2} \ln(1 + \alpha k_B T)$  nous permet de retrouver (16). QED.