

# Physique Statistique (PHY432)

## Amphi 2

Marc Mézard

Page web du cours:

<http://www.lptms.u-psud.fr/membres/mezard/X.html>

# Quelques points de repère de l'amphi 1

Ensemble microcanonique:

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

$$p_n = \begin{cases} \frac{1}{W_{\delta E}(E)} & \text{si } E < E_n < E + \delta E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$



Les  $W_{\delta E}(E)$  états avec  $E_n \in [E, E + \delta E]$  sont équiprobables

$$S(E) = k \log W_{\delta E}(E)$$

Où:

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = R/\mathcal{N}_A$  est la constante de Boltzmann

# Entropie et limite $N$ grand

$N \gg 1$  particules. Energie totale extensive:  $E \sim N \varepsilon_0$

$$W_{\delta E}(E) \sim \frac{\delta E}{\varepsilon_0} \exp \left[ N f \left( \frac{E}{N \varepsilon_0} \right) \right]$$

$\sim \exp(10^{23}) \gg 1$  googol ( =  $10^{100}$  )

$$S = Nk f \left( \frac{E}{N \varepsilon_0} \right) + k \log \frac{\delta E}{\varepsilon_0}$$

$$= 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$O(10^{23} \times 1,4 \cdot 10^{-23}) = O(1 \text{ J/K})$$

# Entropie et limite $N$ grand

$N \gg 1$  particules. Energie totale extensive:  $E \sim N\varepsilon_0$

$$W_{\delta E}(E) \sim \frac{\delta E}{\varepsilon_0} \exp \left[ N f \left( \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) \right]$$

$\sim \exp(10^{23}) \gg 1$  googol ( =  $10^{100}$  )

$$S = Nk f \left( \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) + \cancel{k \log \frac{\delta E}{\varepsilon_0}}$$

$S$  est indépendante de  $\delta E$  dans la limite  $N \gg 1$

lorsque  $\varepsilon_0 \ll \delta E \ll E \simeq N\varepsilon_0$

# Entropie et limite $N$ grand

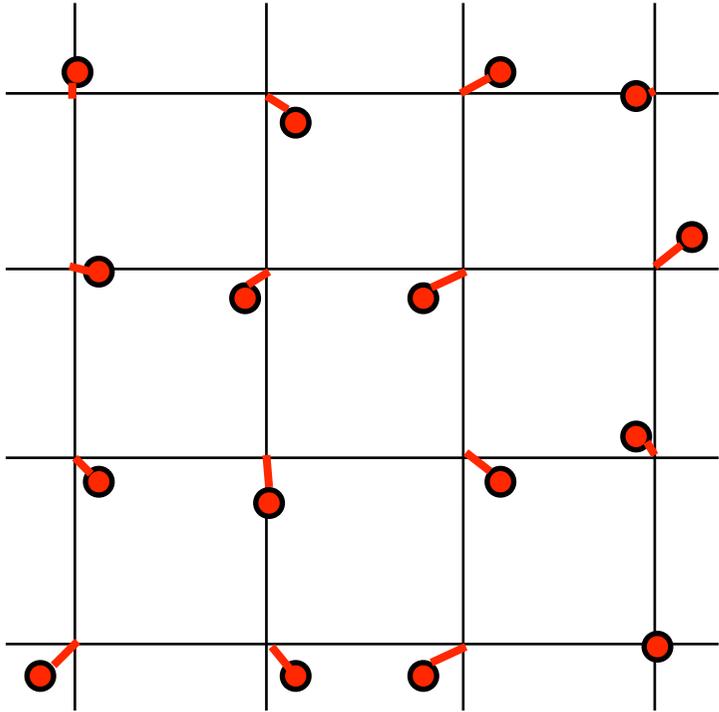
Origine du comportement exponentiel

$$W_{\delta E}(E) \sim \frac{\delta E}{\varepsilon_0} \exp \left[ N f \left( \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) \right]$$

Répartir une énergie  $E = N\varepsilon_0 x$  entre  $N$  degrés de liberté: combinatoire... Exemples

- ◆ Spins 1/2 indépendants
- ◆ Modes de vibration: oscillateurs harmoniques

# Vibrations d'un solide: modèle d'Einstein



Particule  $i$

$$\hat{h}^{(i)} = \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{r}_i^2$$

$$\hat{h}^{(i)} = \hat{h}_x^{(i)} + \hat{h}_y^{(i)} + \hat{h}_z^{(i)}$$

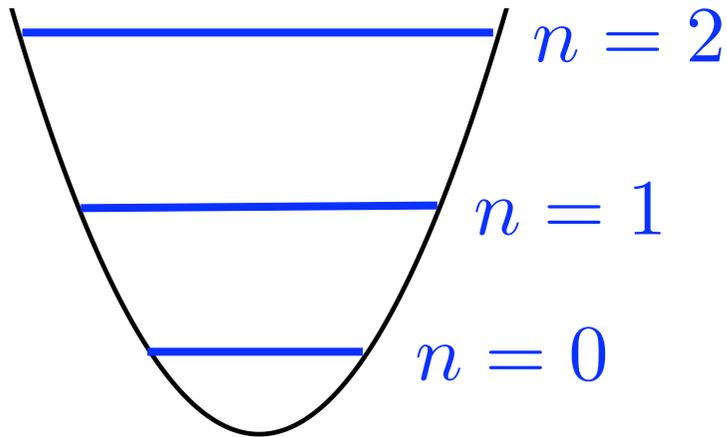
$$\hat{h}_x^{(i)} = \frac{1}{2m} (p_{i,x})^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^P \hat{h}^{(i)}$$

P particules

**N=3** P oscillateurs harmoniques indépendants

# N oscillateurs harmoniques



Un oscillateur harmonique:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \varepsilon_0 = \hbar\omega$$

$N$  oscillateurs: 
$$E = \sum_{i=1}^N \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = N\varepsilon_0 \left( \frac{1}{2} + x \right)$$

$$\sum_{i=1}^N n_i = xN$$

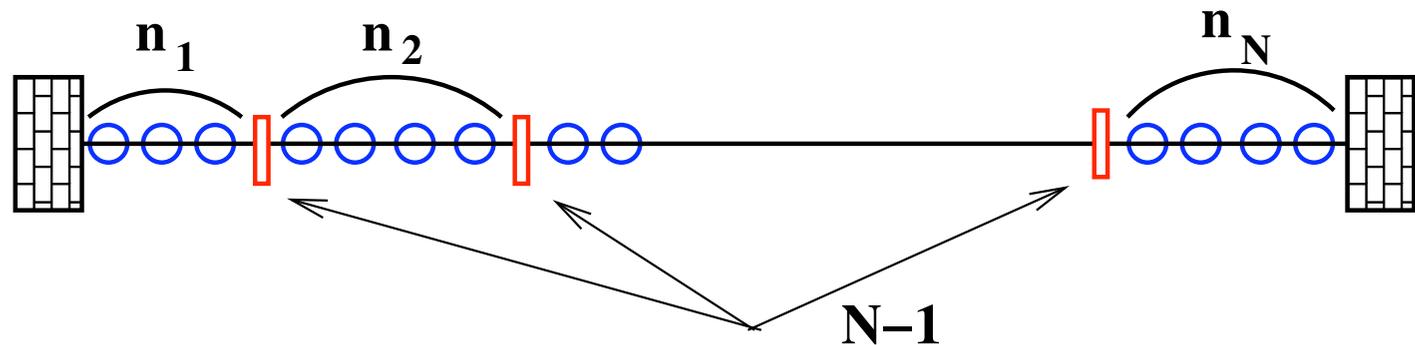
$E$  fixée:  $x = \frac{E}{N\varepsilon_0} - \frac{1}{2}$  fixé.

# Exemple : N oscillateurs harmoniques

$$E = \sum_{i=1}^N \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = N \varepsilon_0 \left( \frac{1}{2} + x \right) \quad \sum_{i=1}^N n_i = xN$$
$$n_i \in \{0, 1, 2, \dots\}$$

Nombre de configurations  $W(E) =$   
nombre de façons d'avoir  $\sum_{i=1}^N n_i = xN = M$

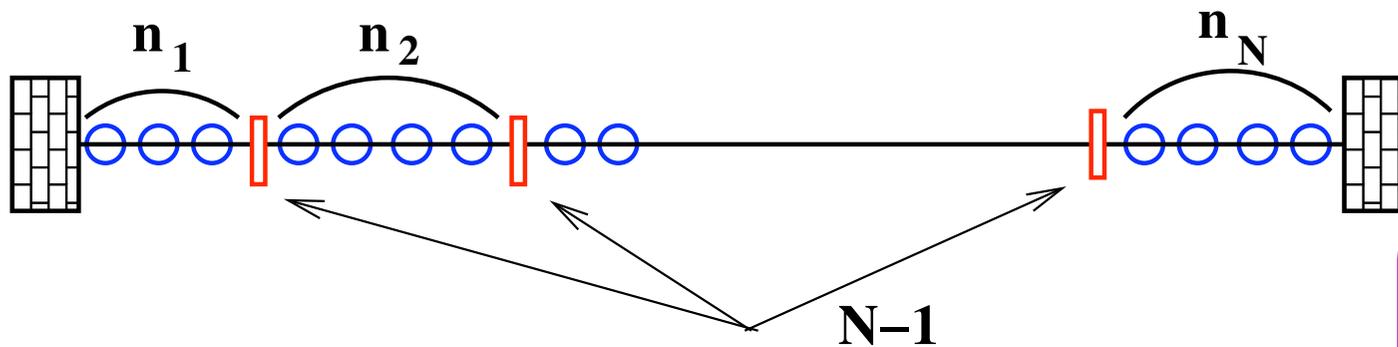
= Nombre de façons de mettre  $M$  boules dans  $N$  boites



# N oscillateurs harmoniques

$$\sum_{i=1}^N n_i = xN = M$$

$W(E) =$  Nb de façons de mettre  $M$  boules dans  $N$  boites



Parois+boules:

$$M + N - 1$$

$$W(E) = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!} \simeq \exp(N[(x + 1) \log(x + 1) - x \log x])$$

(Stirling,  $M = xN ; N \gg 1$ )

$$W_{\delta E}(E) \sim \frac{\delta E}{\varepsilon_0} \exp \left[ N f \left( \frac{E}{N \varepsilon_0} \right) \right]$$

# N oscillateurs harmoniques

$$\sum_{i=1}^N n_i = xN = M$$

$$W_{\delta E}(E) \sim \frac{\delta E}{\varepsilon_0} \exp \left[ N f \left( \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) \right]$$

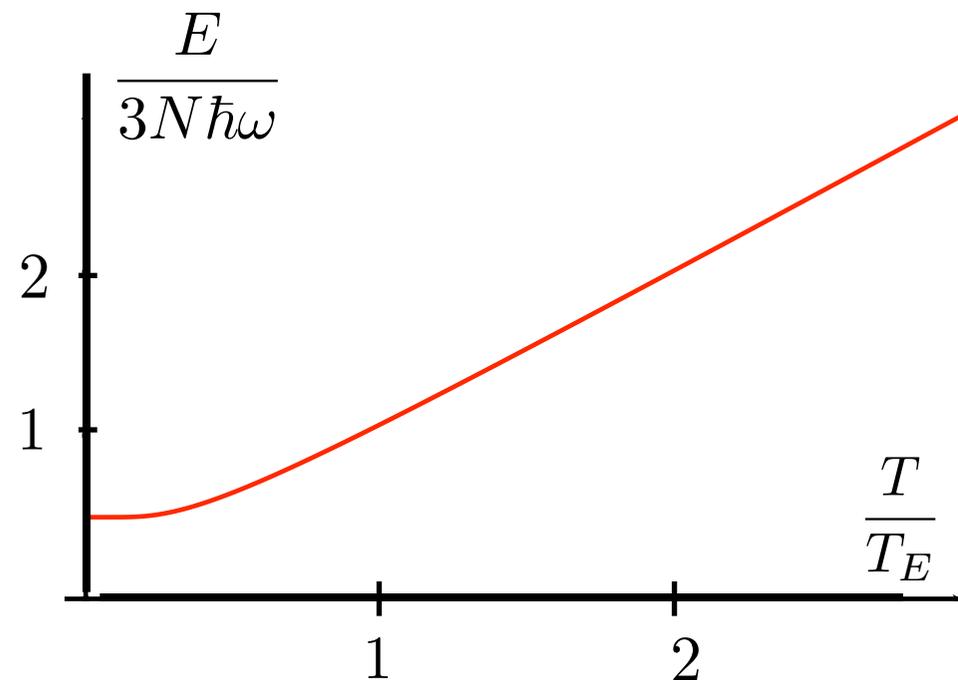
$$S = Nk f \left( \frac{E}{N\varepsilon_0} \right)$$

$$f(x) = (x + 1/2) \log(x + 1/2) - (x - 1/2) \log(x - 1/2)$$

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

$$E = N\hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right]$$

$$T_E = \hbar\omega/k$$



# Vibrations d'un solide: modèle d'Einstein

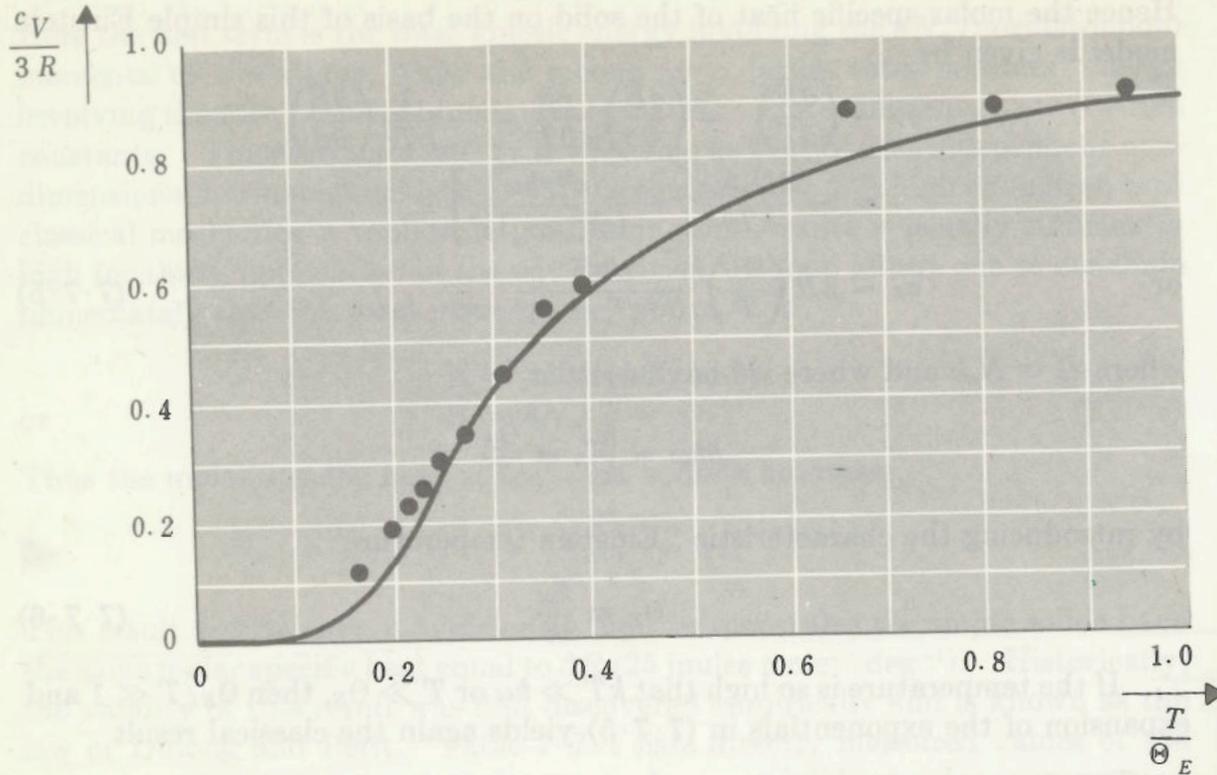
$$U = 3N\hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{T_E/T} - 1} \right]$$

$$c = \frac{dU}{dT} = 3Nk \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2}$$

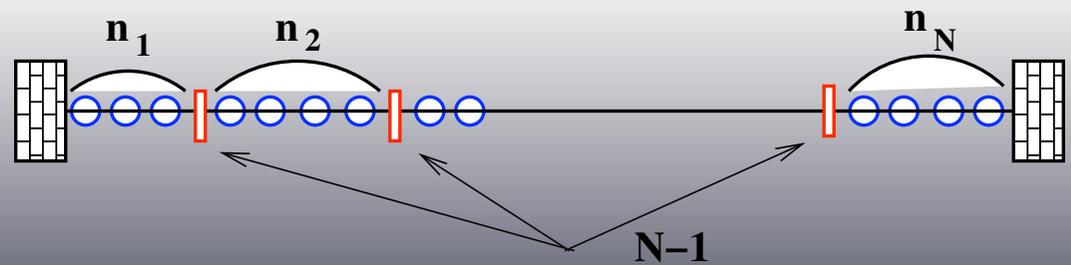
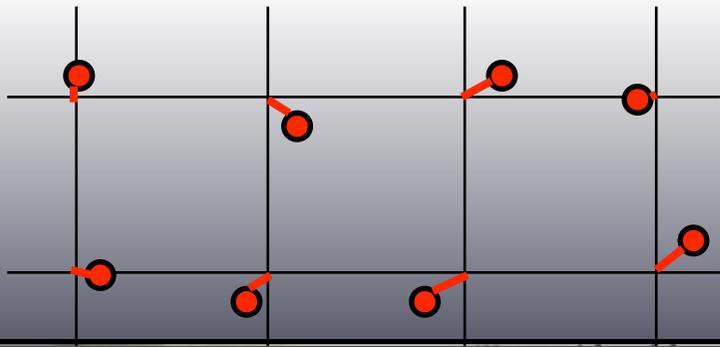
Capacité calorifique molaire:

$$T \gg T_E : c \simeq 3Nk = 3R$$

$$T \ll T_E : c \simeq 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}$$



**Fig. 7.7-1** Temperature dependence of  $c_V$  according to the Einstein model. The points are experimental values of  $c_V$  for diamond, the fit to the curve being achieved by choosing  $\theta_E = 1320^\circ\text{K}$  (after A. Einstein, *Ann. Physik*, vol. 22, p. 186 (1907)).



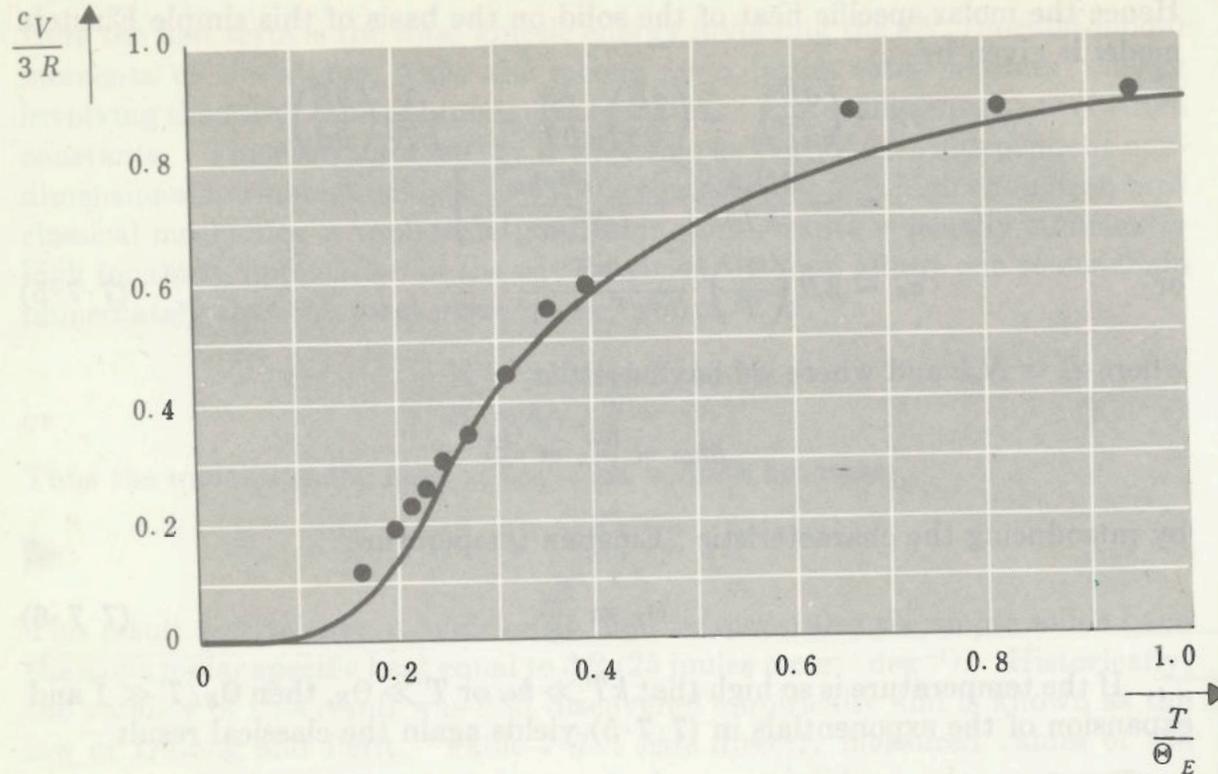


Fig. 7.7.1 Temperature dependence of  $c_V$  according to the Einstein model. The points are experimental values of  $c_V$  for diamond, the fit to the curve being achieved by choosing  $\theta_E = 1320^\circ\text{K}$  (after A. Einstein, *Ann. Physik*, vol. 22, p. 126 (1907)).

A. Einstein: "Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme". *Ann Physik* 1907

# Entropie et limite N grand: résumé

$N \gg 1$  “atomes”. Energie extensive:  $E \sim N\varepsilon_0$

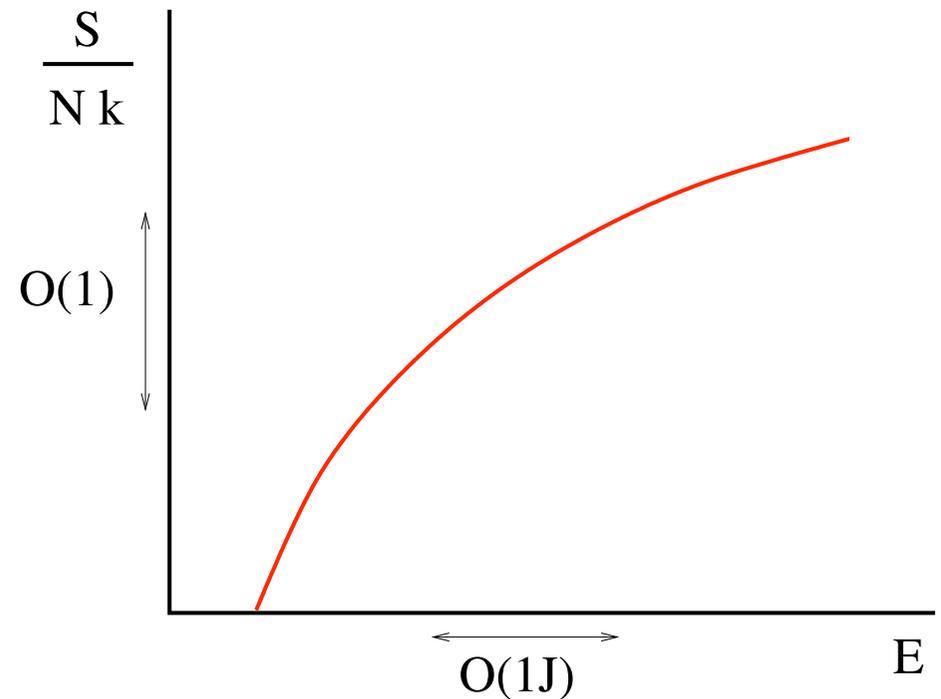
$$\log W_{\delta E}(E) \sim N f\left(\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)$$

$$S = Nk f\left(\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)$$

$S$  est extensive:

$$\begin{array}{l} N \rightarrow 2N \\ E \rightarrow 2E \end{array} \implies S \rightarrow 2S$$

$S$  est généralement croissante (sauf spins) et concave

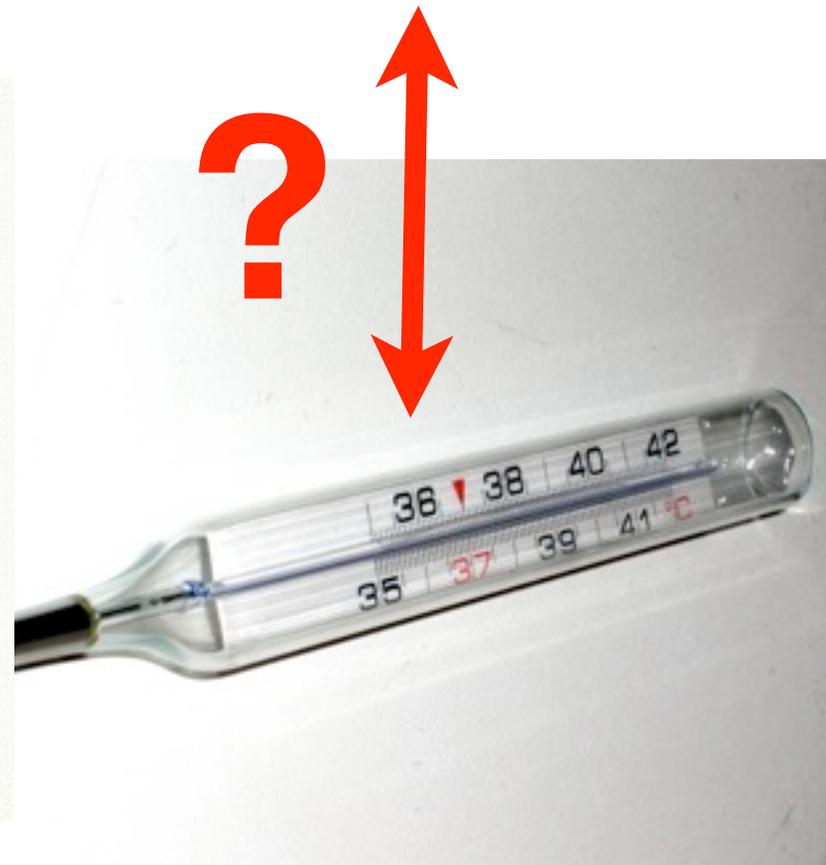
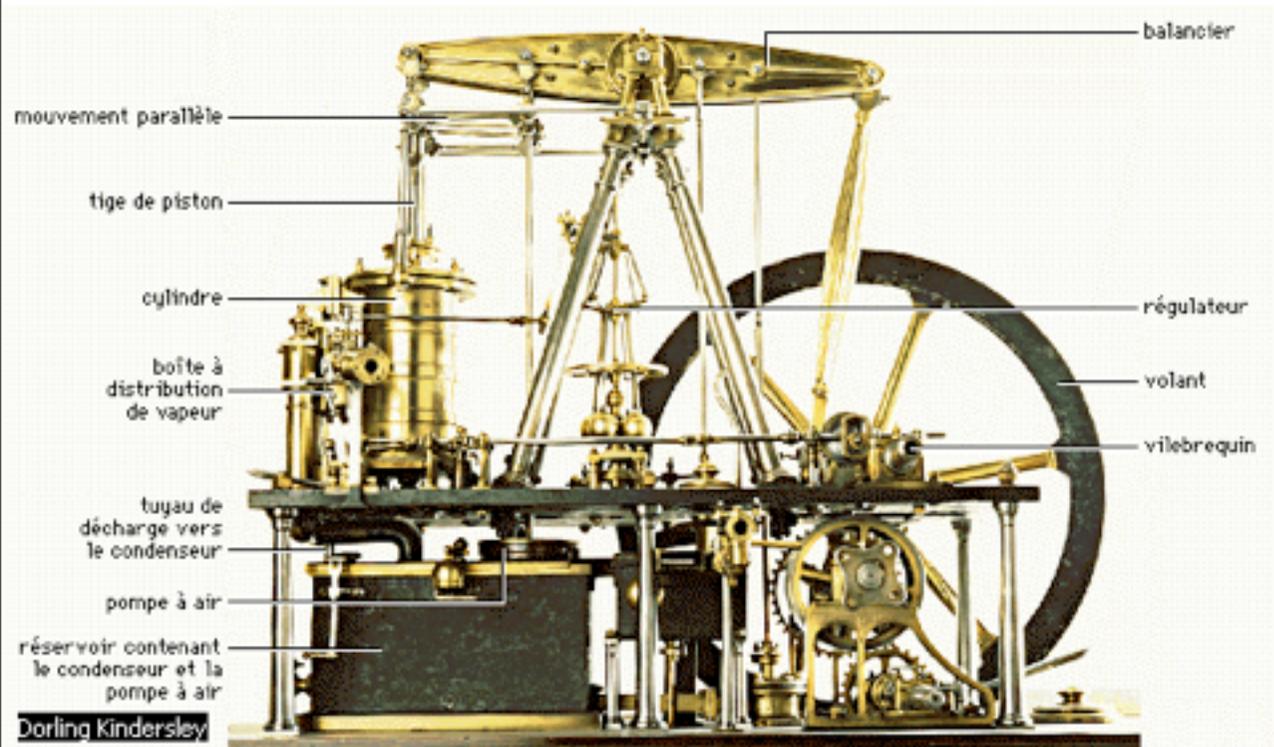


# Température

Ensemble microcanonique. Entropie et température statistiques:

$$S(E) = k \log W(E)$$

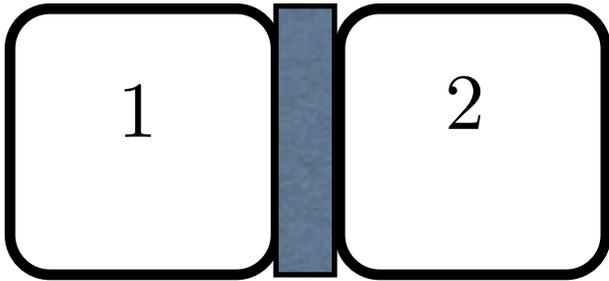
$$1/T = dS/dE$$



# Température

Principe “0” de la thermodynamique:

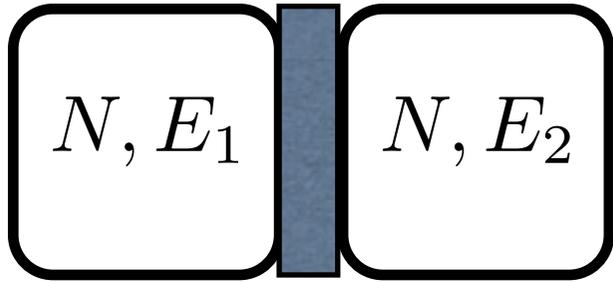
Deux systèmes en contact thermique: à l'équilibre, les températures sont égales.



$$H = H_1 + H_2 + \delta H$$

Terme de surface: contribue peu à l'énergie totale, mais permet les échanges d'énergie

# Température



$$E = E_1 + E_2 = \text{constante}$$

$$N \gg 1$$

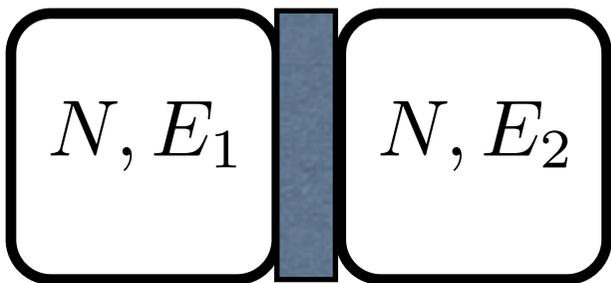
$1 \cup 2$  isolé. Ensemble microcanonique: tous les états d'énergie  $E$  sont équiprobables.

Distribution de  $E_1$ : 
$$P(E_1) = \frac{W_1(E_1) W_2(E - E_1)}{\sum_{E'_1} W_1(E'_1) W_2(E - E'_1)}$$

$$W_1(E_1) = \exp\left(\frac{S_1(E_1)}{k}\right) = \exp\left(N \frac{S_1(E_1)}{Nk}\right) \rightarrow \text{d'ordre 1}$$

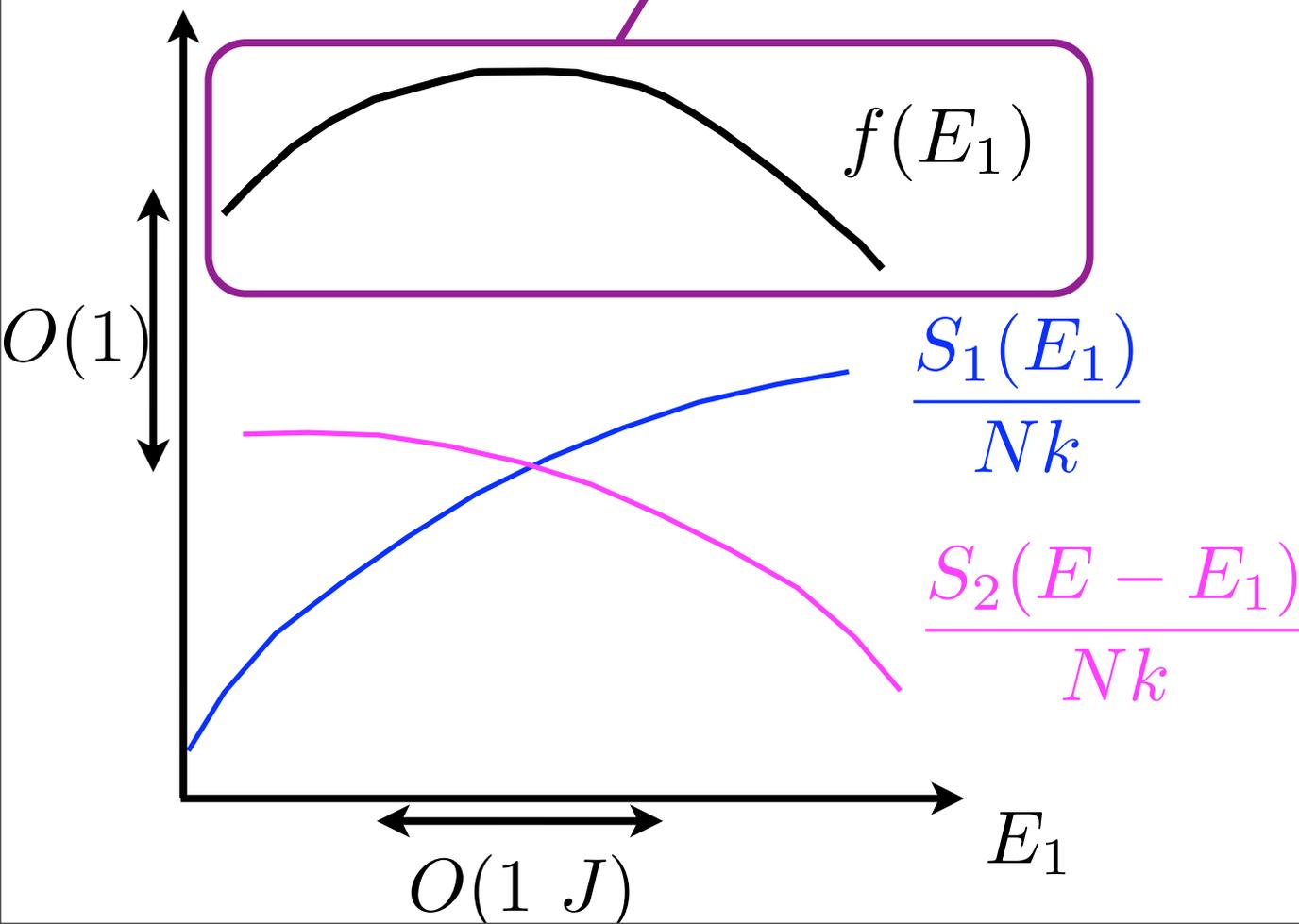
$$P(E_1) = C \exp\left(N \left[ \frac{S_1(E_1)}{Nk} + \frac{S_2(E - E_1)}{Nk} \right]\right)$$

# Température



$$P(E_1) = C \exp(N f(E_1))$$

$$f(E_1) = \frac{S_1(E_1)}{Nk} + \frac{S_2(E - E_1)}{Nk}$$



# Température

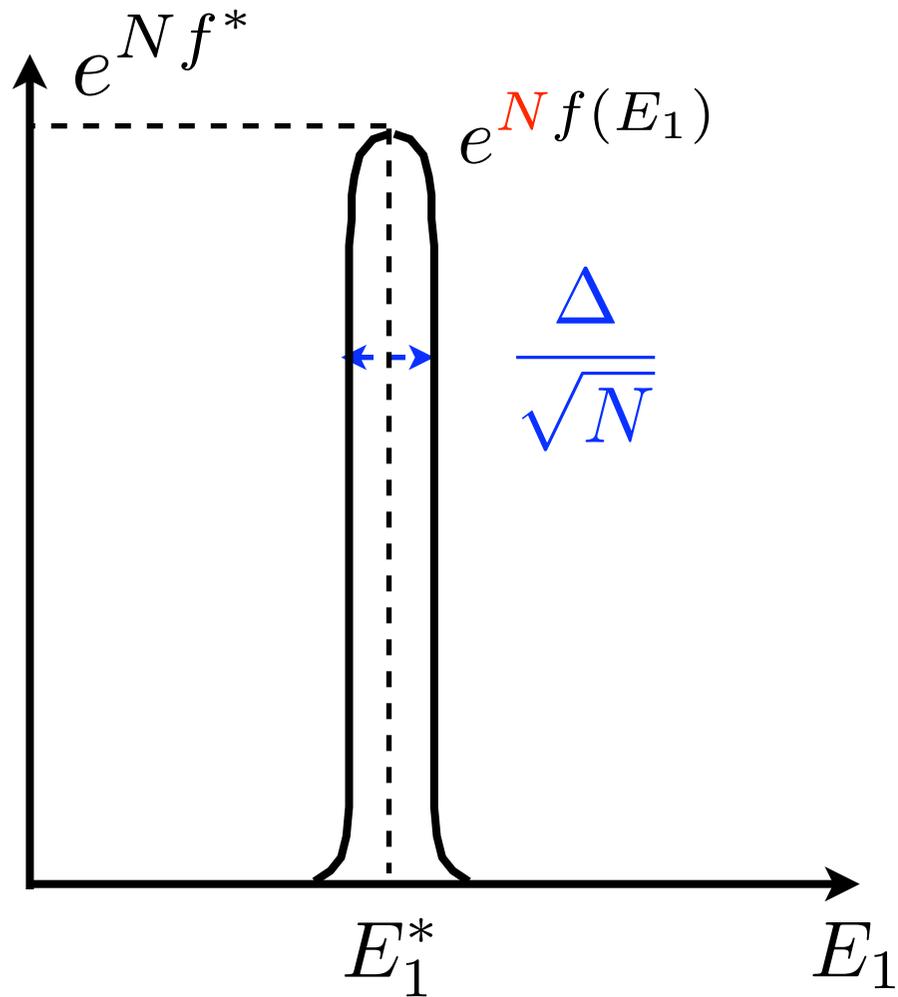
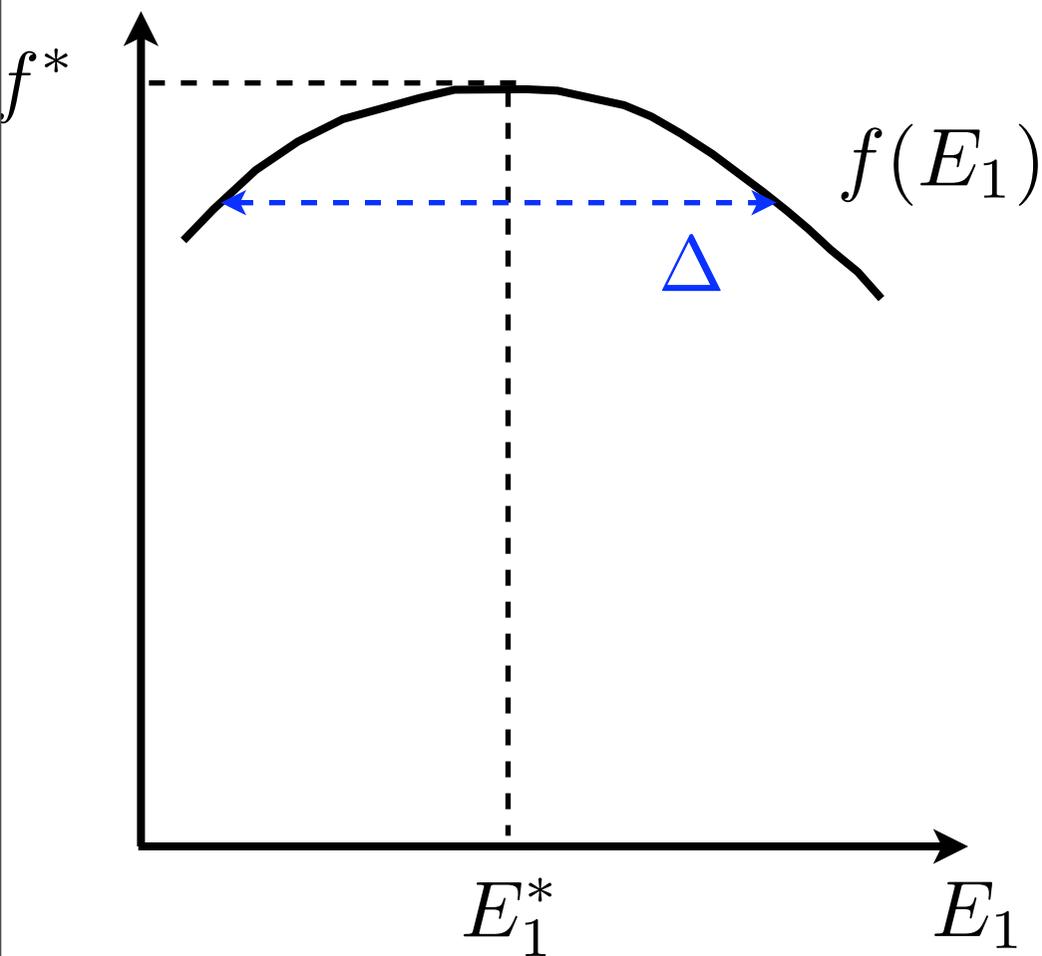
$$P(E_1) = C \exp(N f(E_1))$$

$N, E_1$

$N, E_2$

$$f(E_1) \simeq f^* - \frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2\Delta^2}$$

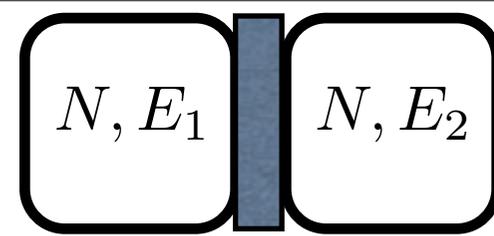
$$P(E_1) \simeq C' e^{-N \frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2\Delta^2}}$$



# Température

$E_1$  fixée à  $E_1^*$

$E_2$  fixée à  $E - E_1^*$



$$P(E_1) \simeq C' e^{-N \frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2\Delta^2}}$$

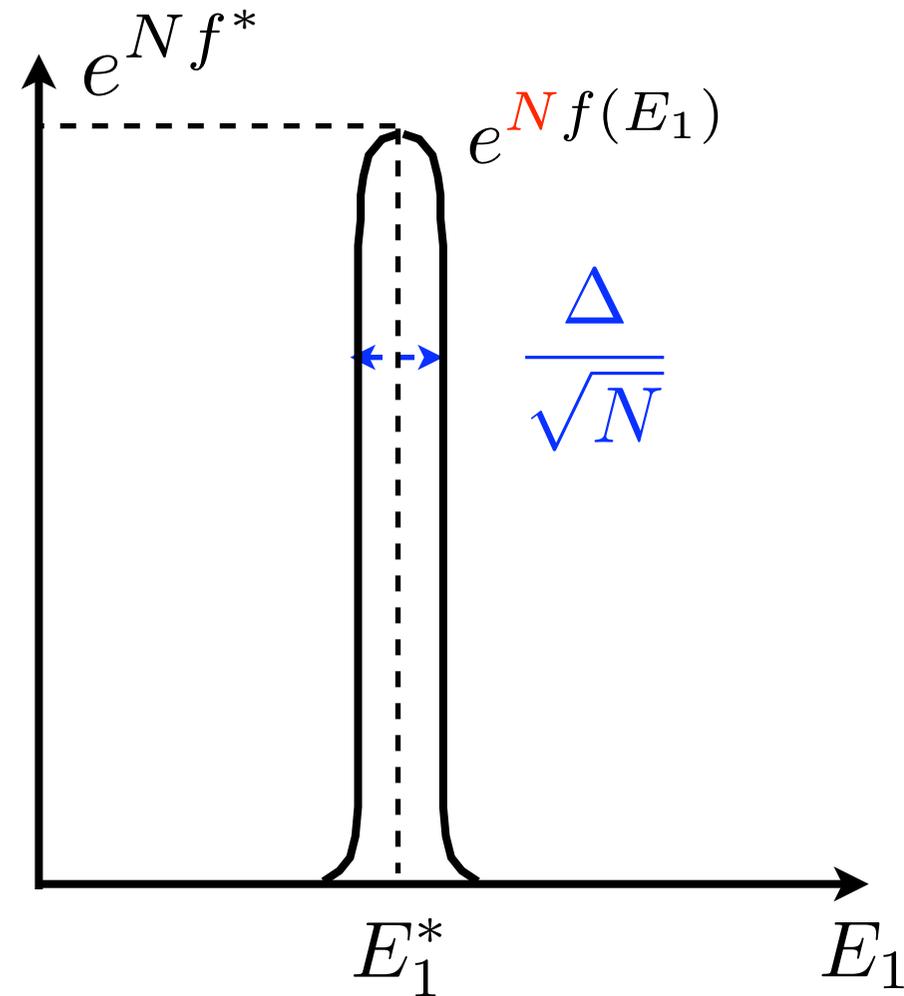
Valeur de  $E_1^*$  :

$S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$  maxi

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(E_1^*) = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E - E_1^*)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

Systemes en contact: les températures s'égalisent



# Température

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

$N, E_1$

$N, E_2$

Raison: infiniment plus de configurations du système  $1 \cup 2$  avec  $E_1 = E_1^*$

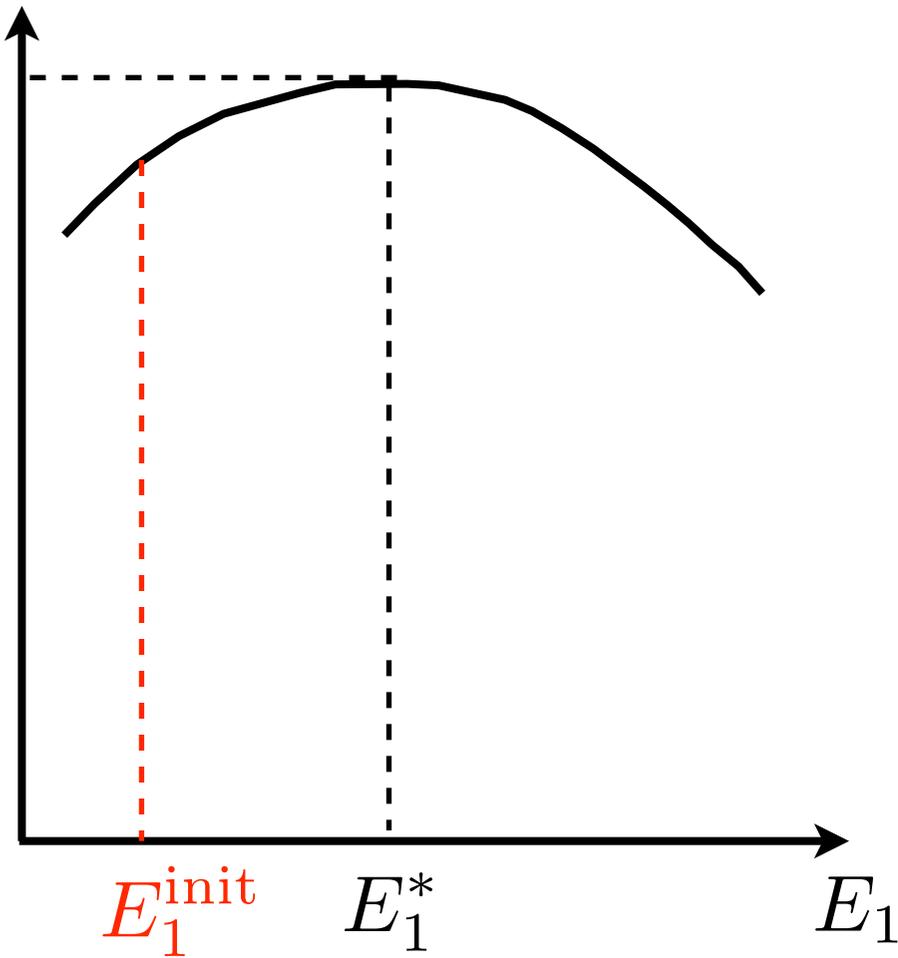
## Irréversibilité:

$$S_1^{\text{eq}} = S_1(E_1^*) + S_2(E - E_1^*)$$

$$> S_1(E_1^{\text{init}}) + S_2(E - E_1^{\text{init}})$$

Les températures s'égalisent, l'entropie totale croît.

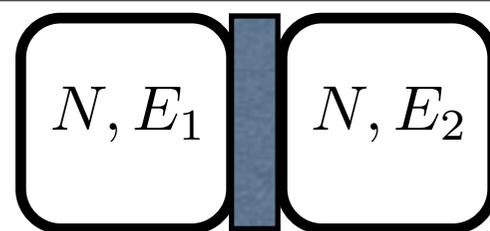
$$S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$$



$$\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} > 0$$

$$\frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2}$$

$$T_1 < T_2 \longleftrightarrow E_1 \text{ croît}$$



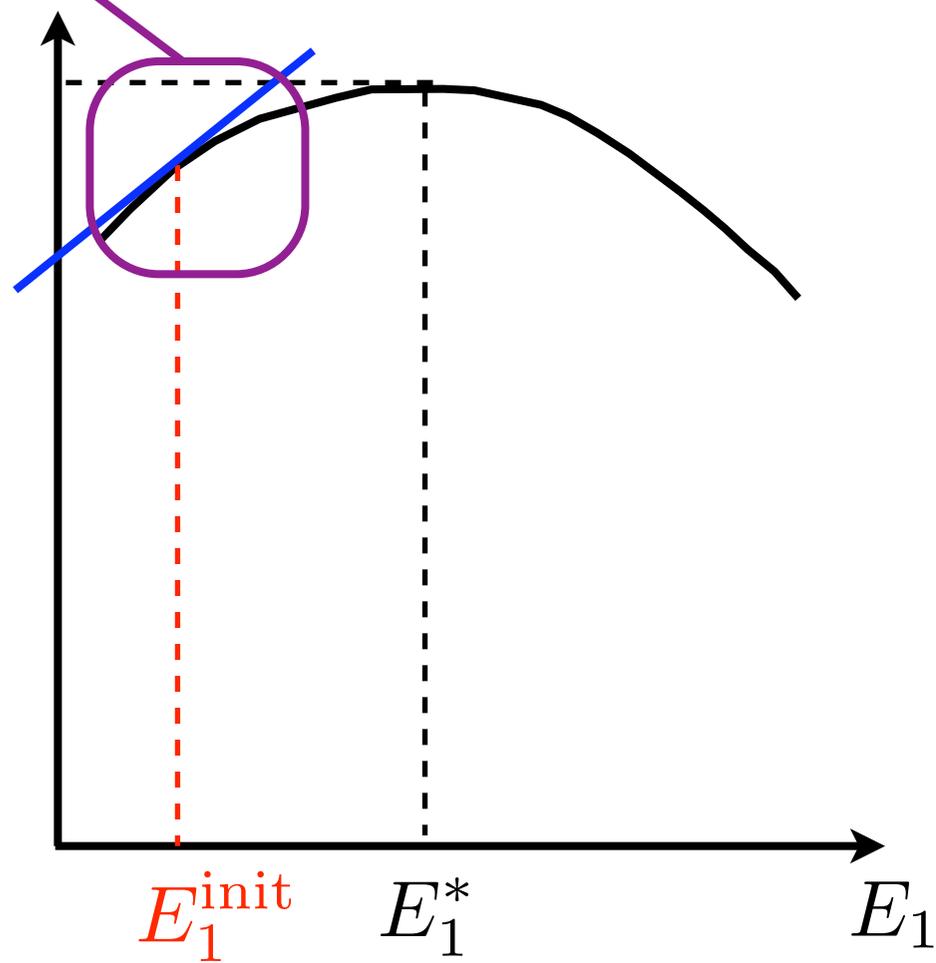
**Irréversibilité:**

$$S_1^{\text{eq}} = S_1(E_1^*) + S_2(E - E_1^*)$$

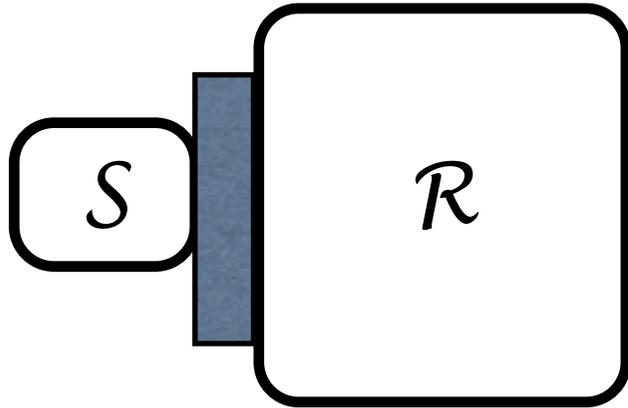
$$> S_1(E_1^{\text{init}}) + S_2(E - E_1^{\text{init}})$$

Les températures s'égalisent,  
l'entropie totale croît.

$$S_1(E_1) + S_2(E - E_1)$$



# Ensemble canonique: système en contact avec un thermostat



$S$  : taille quelconque  $N_s$

$\mathcal{R}$  : 'réservoir'  $N_r \gg N_s$

Ensemble microcanonique pour  $S \cup \mathcal{R}$   
énergie totale  $E$  fixée

Un état  $|\psi_n\rangle$  donné du système  $S$ , d'énergie  $E_n$

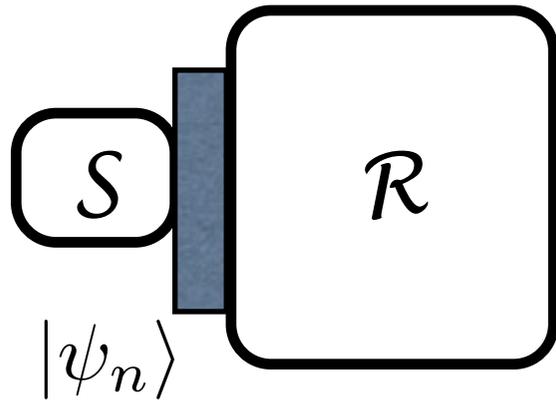
Nombre de configurations du réservoir:  $W_r(E - E_n)$

Nombre total de configurations:  $\sum_{n'} W_r(E - E_{n'})$

Probabilité de  $|\psi_n\rangle$

$$p_n = \frac{W_r(E - E_n)}{\sum_{n'} W_r(E - E_{n'})} = C \exp\left(\frac{1}{k} S_r(E - E_n)\right)$$

# Ensemble canonique: système en contact avec un thermostat



$$p_n = C \exp \left( \frac{1}{k} S_r(E - E_n) \right)$$

$$S_r(E - E_n) \simeq S_r(E) - E_n \frac{dS_r}{dE} = S_r(E) - \frac{E_n}{T}$$

➔

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad Z = \sum_{n'} e^{-\beta E_{n'}}$$

Loi de Boltzmann, déduite du postulat microcanonique

$$E_n < E_p \implies S_r(E - E_n) < S_r(E - E_p)$$

➔  $n$  moins probable que  $p$

# Loi de Boltzmann

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$$

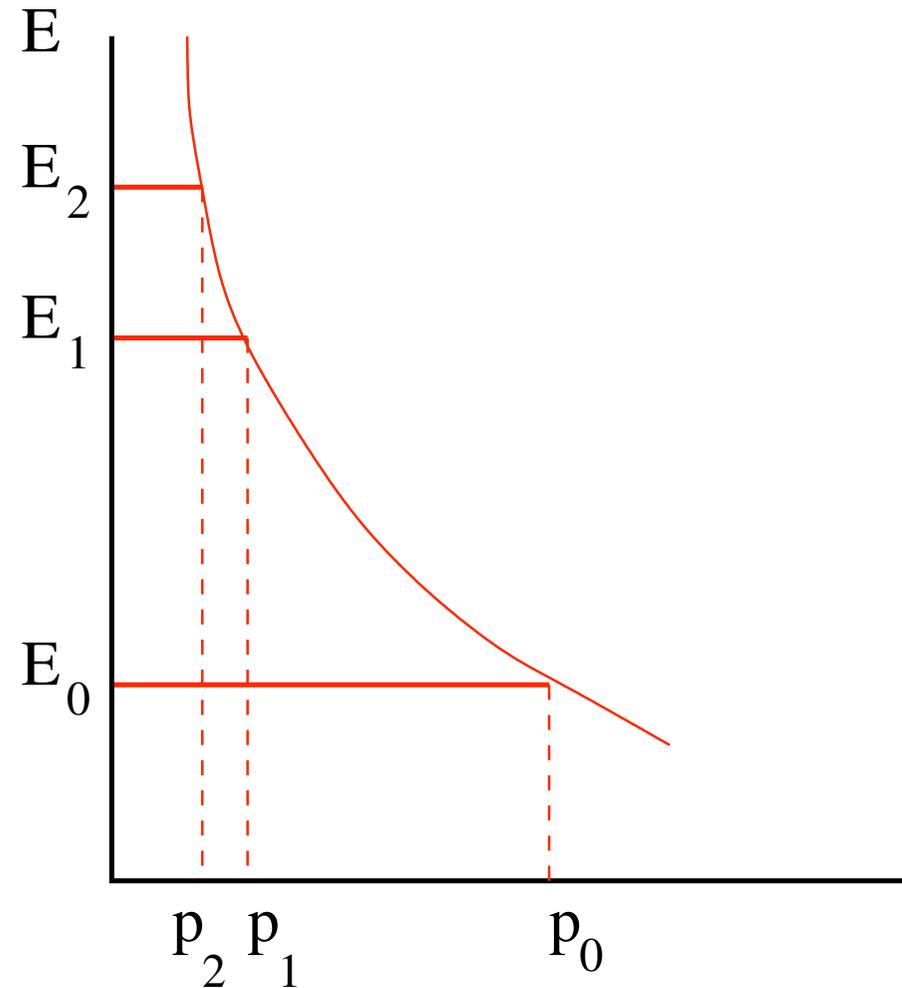
$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Etats les plus probables:

$$E_n - E_0 \sim O(kT)$$

$$1eV \simeq 12000 K$$

$$300 K \simeq \frac{1}{40} eV$$



# Loi de Boltzmann

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$$

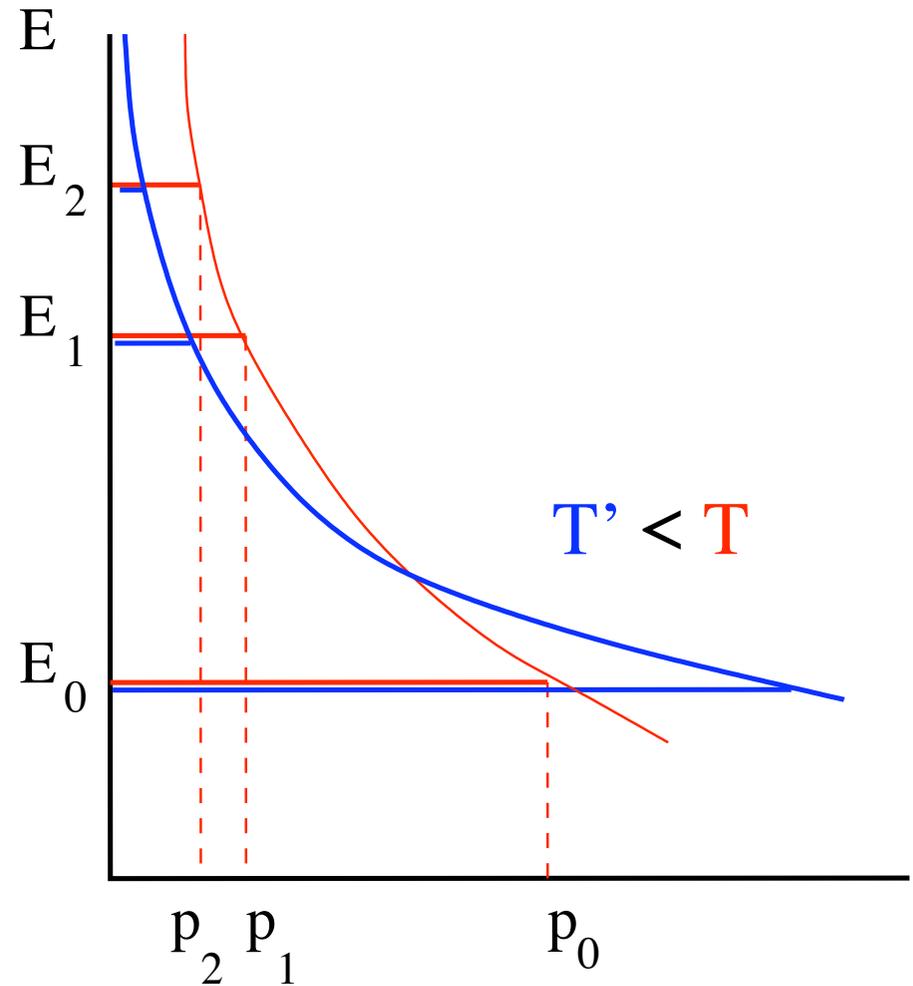
$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Etats les plus probables:

$$E_n - E_0 \sim O(kT)$$

$$1eV \simeq 12000 K$$

$$300 K \simeq \frac{1}{40} eV$$



# Ensemble canonique: limite classique

Densité de probabilité dans l'espace des phases:

$$D(\{q_i, p_i\})$$

Microcanonique: uniforme pour  $H(\{q_i, p_i\}) = E$

Canonique:

$$D(\{q_i, p_i\}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})}$$

$\beta = \frac{1}{kT}$  : inverse de la température du thermostat

# Application 1: loi barométrique

Atmosphère isotherme, une particule,  $(\vec{r}, \vec{p})$  :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz$$

Canonique:

$$D(\vec{r}, \vec{p}) = C \exp \left( -\beta \left[ \frac{\vec{p}^2}{2m} + mgz \right] \right)$$

$$D(\vec{r}, \vec{p}) = C \exp \left( -\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} \right) \exp(-\beta mgz)$$

$$D(\vec{r}) = C' \exp(-\beta mgz) = C' e^{-z/\xi}$$

$$\xi = \frac{kT}{mg}$$

$$O_2 : \xi \simeq 8000 \text{ m}$$

# Loi barométrique : expérience de Jean Perrin en 1908 (prix Nobel en 1926)

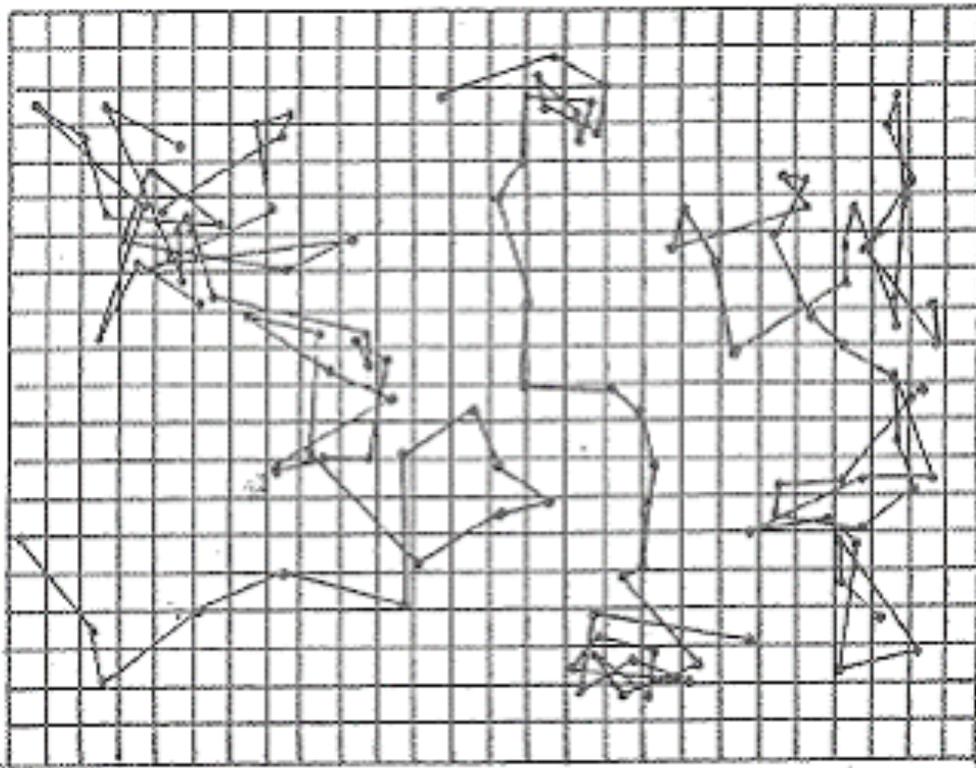
“Les Atomes”, de Perrin

Chapitre premier: La théorie atomique et la chimie. Molécules

Il y a vingt-cinq siècles peut-être, sur les bords de la mer divine, où le chant des aèdes venait à peine de s'éteindre, quelques philosophes enseignaient déjà que la Matière changeante est faite de grains indestructibles en mouvement incessant, atomes que le Hasard ou le Destin auraient groupés au cours des âges selon les formes ou les corps qui nous sont familiers. Mais nous ne savons presque rien de ces premières théories. Ni Moschus de Sidon, ni Démocrite d'Abdère ou son ami Leucippe ne nous ont laissé de fragments qui permettent de juger ce qui, dans leur œuvre, pouvait avoir quelque valeur scientifique...



# Loi barométrique : expérience de Jean Perrin en 1908 (prix Nobel en 1926)



Mouvement Brownien  
(théorie: Einstein 1905)

# Loi barométrique : expérience de Jean Perrin en 1908 (prix Nobel en 1926)

Suspension colloïdale,

billes  $r \simeq .25 \mu m$

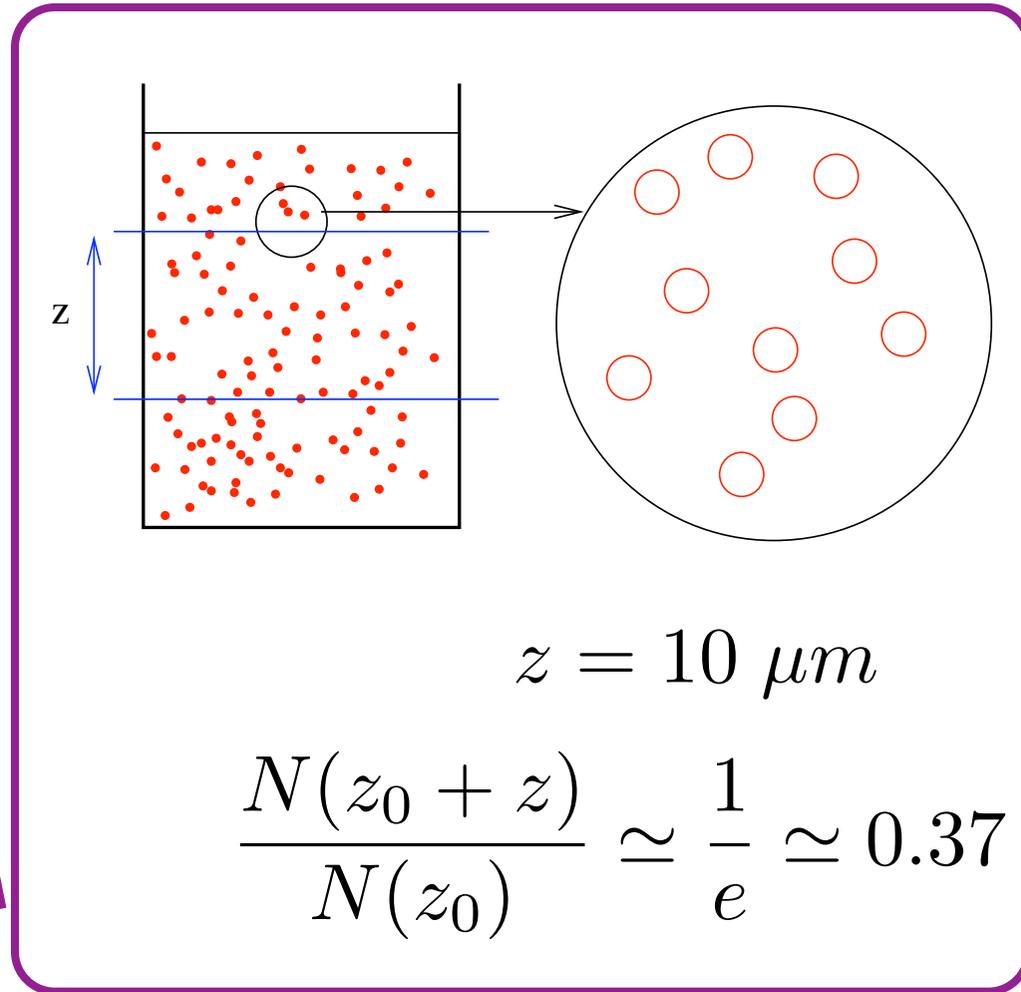
Volume:  $v = (4/3)\pi r^3$

Densité:  $\rho \simeq 1.06 g/cm^3$

Dans l'eau, pesanteur  $m\delta\rho$

$$D(z) = C e^{-z/\xi}$$

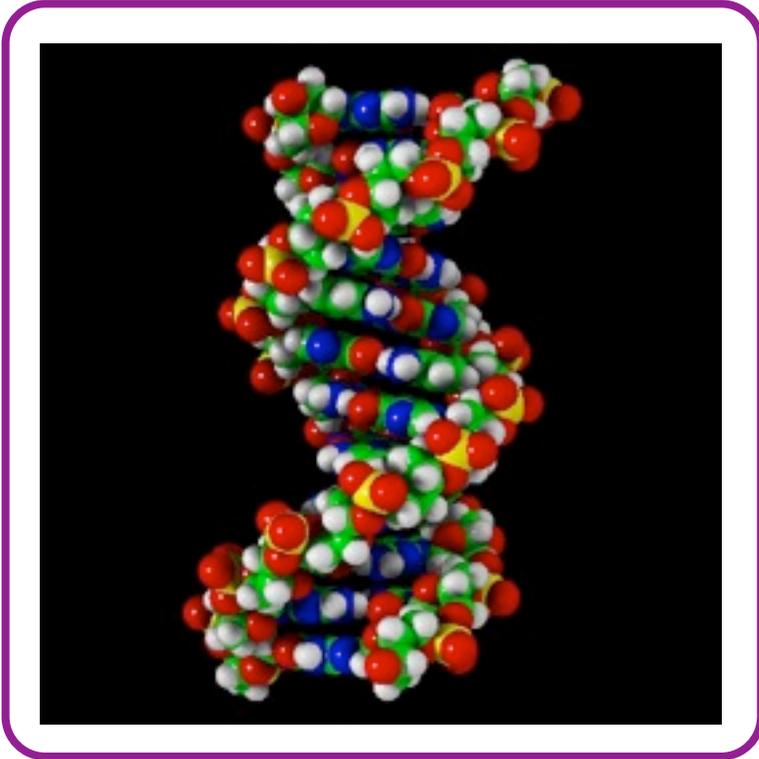
$$\xi = \frac{kT}{\delta\rho v g} \simeq 10 \mu m$$



Perrin: mesure  $\xi$ , en déduit  $k$ , et donc  $\mathcal{N}_A = R/k$

$$\mathcal{N}_A \simeq 7.05 \cdot 10^{23}, \text{ (au lieu de } \mathcal{N}_A \simeq 6.02 \cdot 10^{23} \text{ )}$$

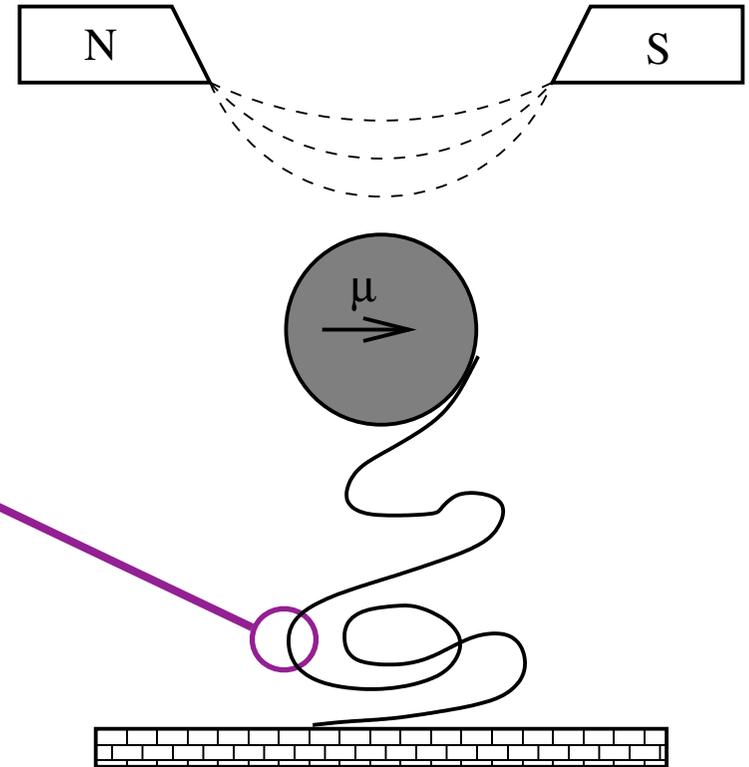
# Application 2: élongation d'une molécule d'ADN



ADN du virus "phage  $\lambda$  "

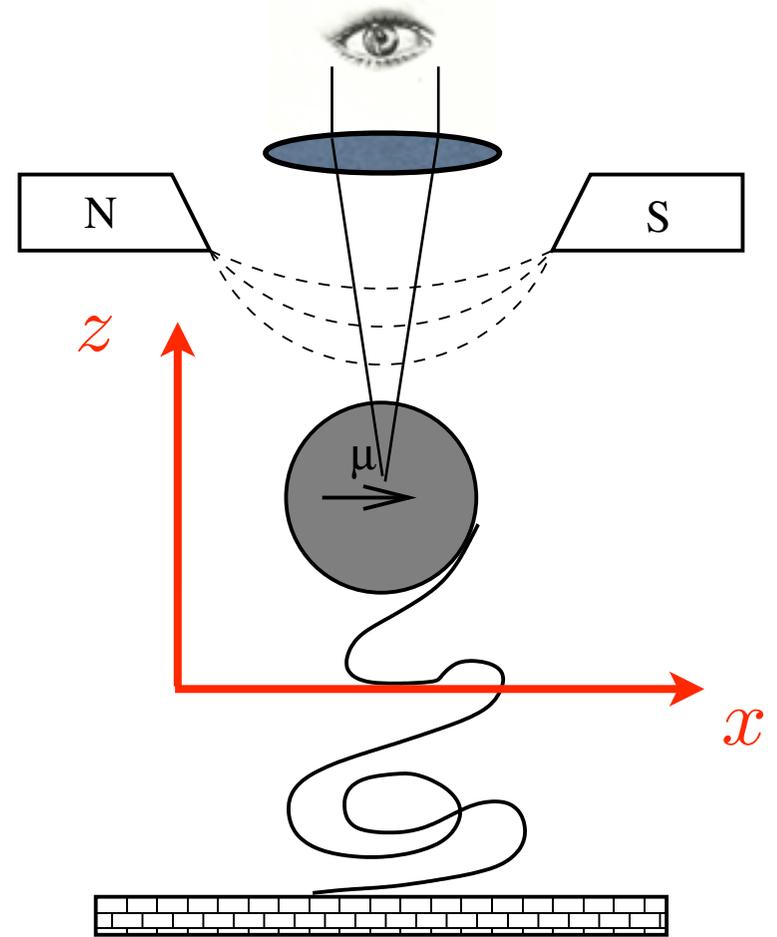
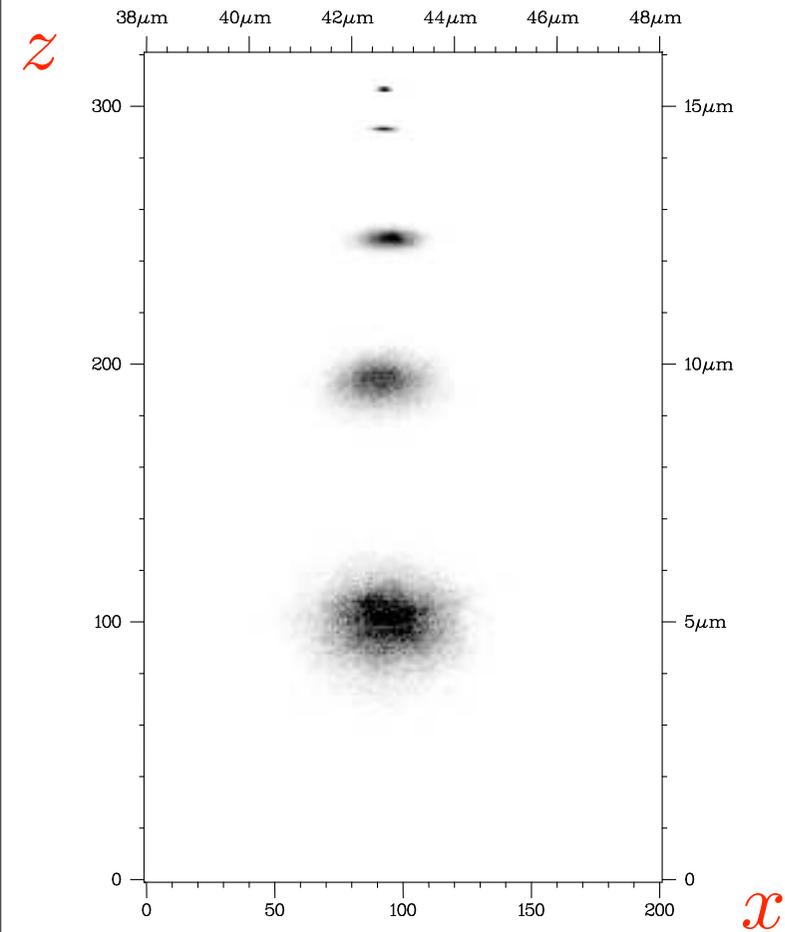
48500 paires de bases  $d \simeq 3.4 \text{ \AA}$

$L_0 \simeq 16.3 \text{ }\mu\text{m}$



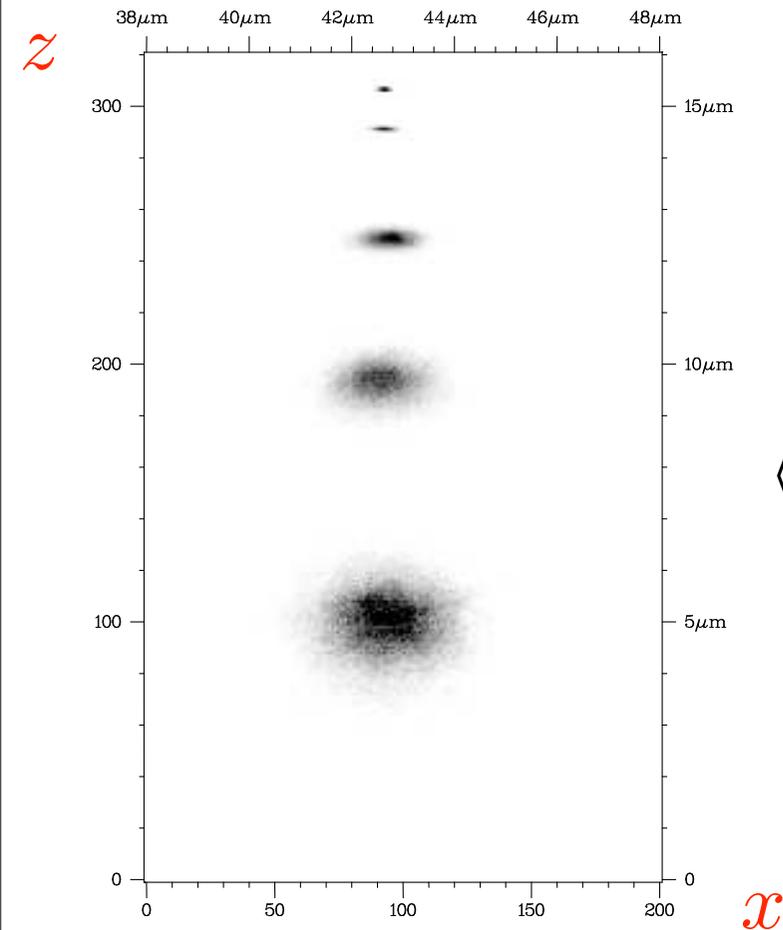
Mesure de la force en fonction de l'élongation

# Application 2: élongation d'une molécule d'ADN



Position de la bille à l'instant  $t$  :  $\{x_t, z_t\}$

# Application 2: élongation d'une molécule d'ADN



$$\langle z \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \sum_{t=1}^{\mathcal{T}} z_t \quad \langle x \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \sum_{t=1}^{\mathcal{T}} x_t$$

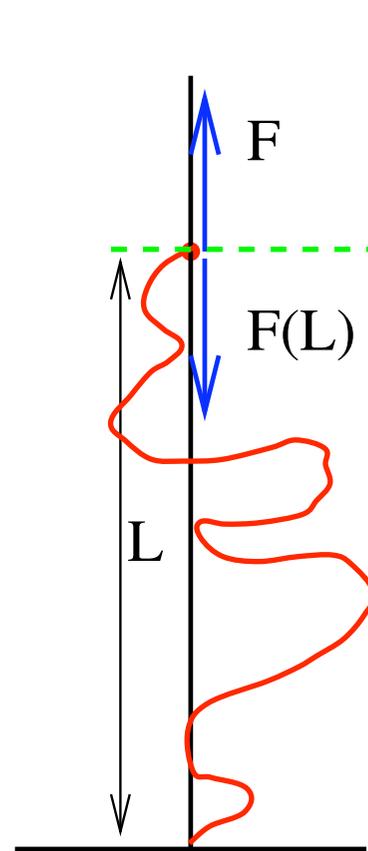
$$\langle \delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{1}{\mathcal{T}} \sum_{t=1}^{\mathcal{T}} (x_t - \langle x \rangle)^2$$

→ Mesure de la force appliquée:  $F = kT \frac{\langle z \rangle}{\langle \delta x^2 \rangle}$

# Molécule d'ADN: mesure de la force

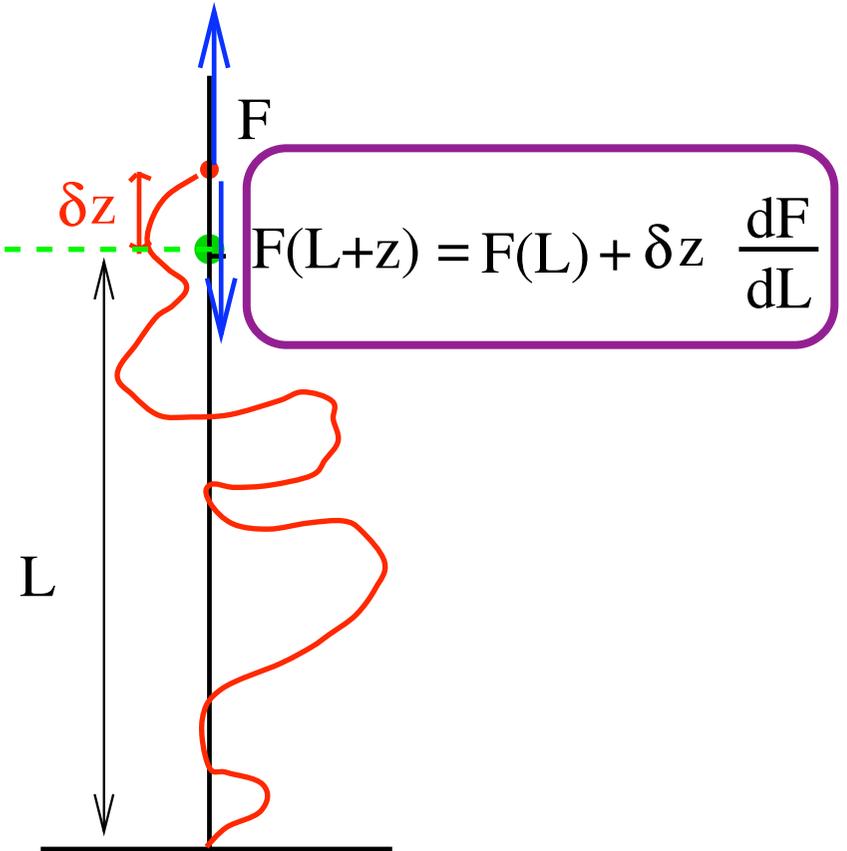
Force appliquée  $F$

Elasticité de la molécule: force de rappel  $F(L)$



$$F(L) = F$$

Position d'équilibre



$$F(L+z) = F(L) + \delta z \frac{dF}{dL}$$

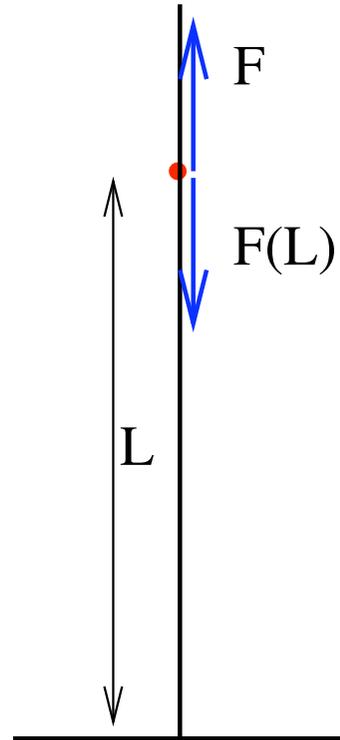
$$V(z) = \frac{1}{2} \frac{dF}{dL} \delta z^2$$

Déplacement  $\delta z$ : force de rappel

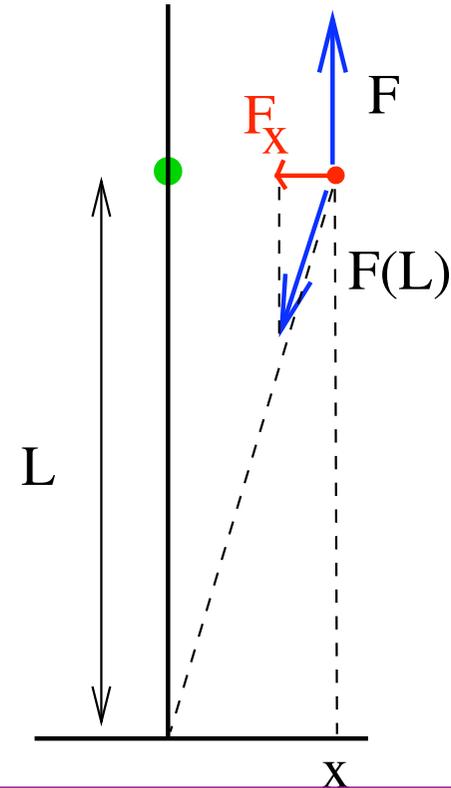
# Molécule d'ADN: mesure de la force

Force  
appliquée  $F$

Elasticité  
de la  
molécule:  
force de  
rappel  $F(L)$



Position  
d'équilibre



$$F_x = -F \frac{x}{L} \quad V(x) = \frac{1}{2} \frac{F}{L} x^2$$

Déplacement  $\delta x$ :  
force de rappel

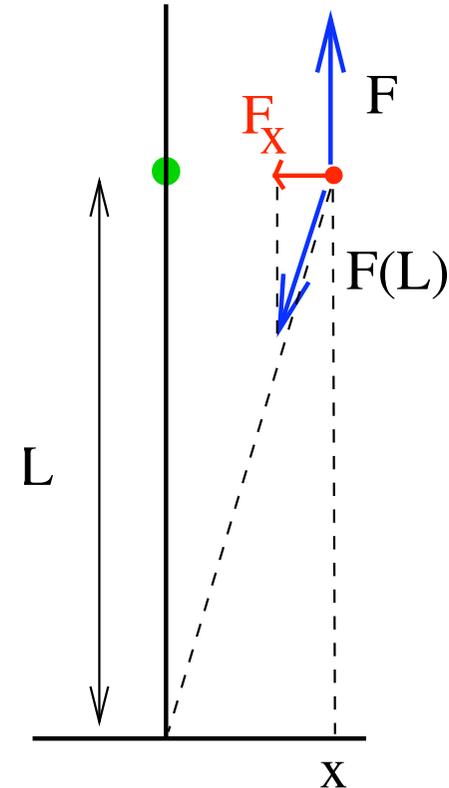
# Molécule d'ADN: mesure de la force

$$P(x, y, z) = C e^{-\beta V(x, y, z)}$$

$$P(x, z) = C' \exp\left(-\frac{\beta F(L)}{2} \delta x^2\right)$$

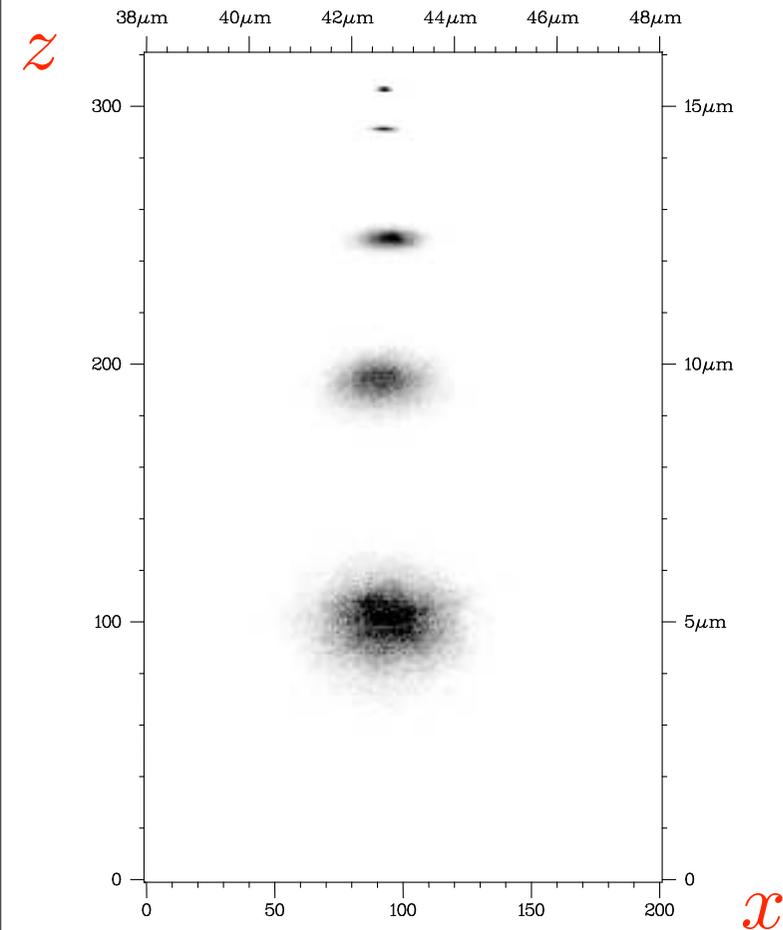
$$\exp\left(-\frac{\beta}{2} \frac{dF}{dL} \delta z^2\right)$$

$$\langle \delta x^2 \rangle = kT \frac{L}{F(L)} = kT \frac{\langle z \rangle}{F(L)}$$



$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} \frac{F(L)}{L} (\delta x^2 + \delta y^2) + \frac{1}{2} \frac{dF}{dL} \delta z^2$$

# Molécule d'ADN: mesure de la force



$$F = kT \frac{\langle z \rangle}{\langle \delta x^2 \rangle}$$

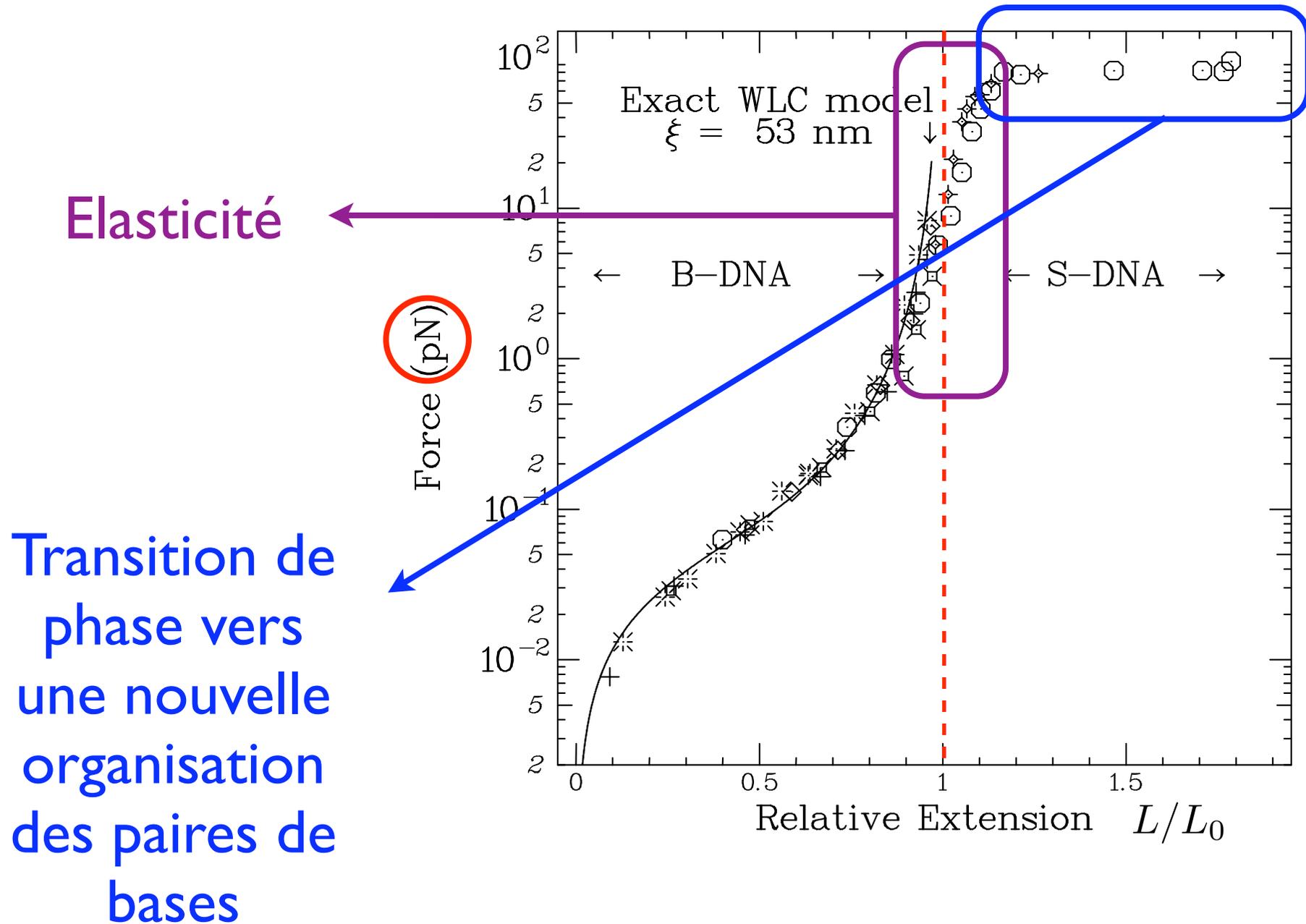
Exemple:

$$\langle z \rangle = 10 \mu m$$

$$F \simeq 1.4 \cdot 10^{-23} \frac{10^{-5}}{(0.4 \cdot 10^{-6})^2}$$

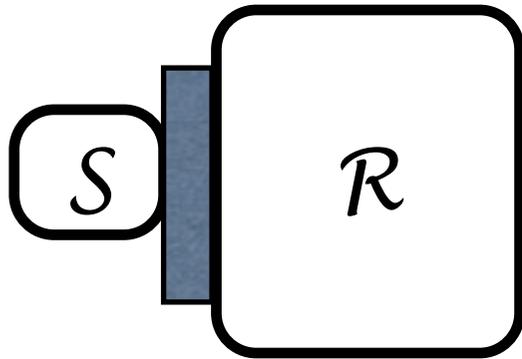
$$\simeq 10^{-13} \text{ N}$$

# Molécule d'ADN: résultats



# Points importants:

Ensemble canonique:



$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$$

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

Limite classique:

$$D(\{q_i, p_i\}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\{q_i, p_i\})}$$