

Physique Statistique (PHY432)

Amphi 3

Marc Mézard

Page web du cours:

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

Au programme:

- Boîte à outils de l'ensemble canonique
- Illustration: systèmes à deux niveaux, dénaturation de l'ADN, vibrations des solides
- La thermodynamique retrouvée: interprétation statistique de la chaleur

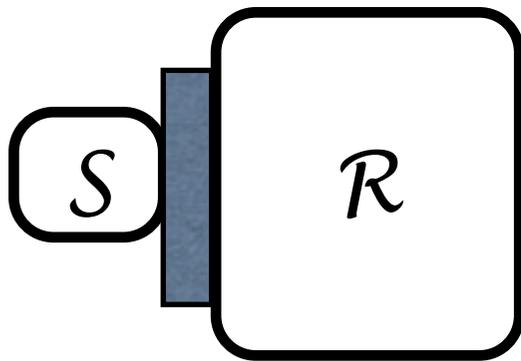


$$U = W + Q$$

Quelques points de repère de l'amphi 2

Ensemble canonique.

S : état propre de \hat{H} , $|\psi_n\rangle$



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

Limite classique:

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

Valeur moyenne
d'une observable:

$$\langle A \rangle = \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle$$
$$\langle A \rangle = \int \prod_i dq_i dp_i D(\{q_i, p_i\}) A(\{q_i, p_i\})$$

La boîte à outils de l'ensemble canonique

Energie interne:

$$U = \langle H \rangle = \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = \sum_n p_n E_n = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} E_n$$

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

$$U = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} E_n}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{-dZ/d\beta}{Z}$$

$$U = - \frac{d \log Z}{d\beta}$$

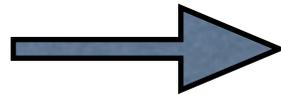


La boîte à outils de l'ensemble canonique

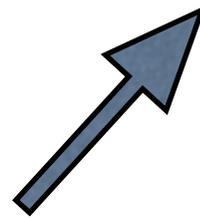
Capacité calorifique:

$$c = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \frac{dU}{d\beta} = \frac{1}{kT^2} \frac{d^2 \log Z}{d\beta^2}$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$



$$c = \frac{1}{kT^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$$



$$c = \frac{1}{kT^2} \frac{d^2 \log Z}{d\beta^2} = \frac{1}{kT^2} \left[\frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z} \right)^2 \right]$$



La boîte à outils de l'ensemble canonique

Capacité calorifique:

$$c = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \frac{dU}{d\beta} = \frac{1}{kT^2} \frac{d^2 \log Z}{d\beta^2}$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$



$$c = \frac{1}{kT^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)$$

Cas des grands systèmes, ordres de grandeur micro-macro:

$$U = \langle H \rangle \sim N\varepsilon_0 \sim NkT$$

(très grossièrement)

$$c = dU/dT \sim Nk \sim O(1) J/K$$

$$(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) \sim N(kT)^2 \sim N\varepsilon_0^2$$



Ensemble canonique et grands systèmes

Cas des grands systèmes, ordres de grandeur micro-macro:

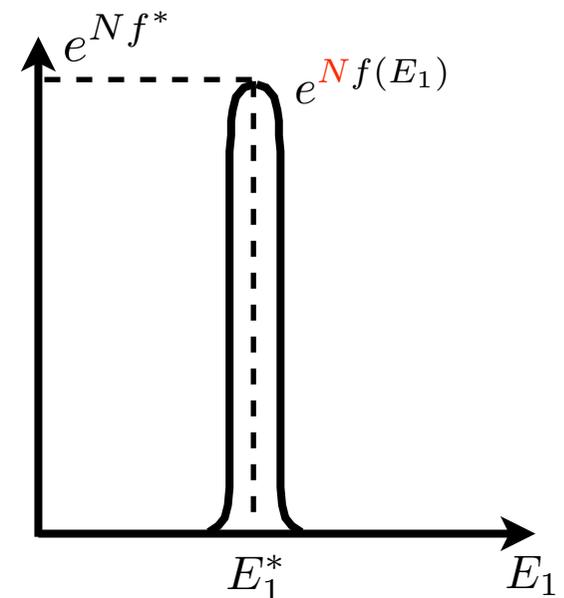
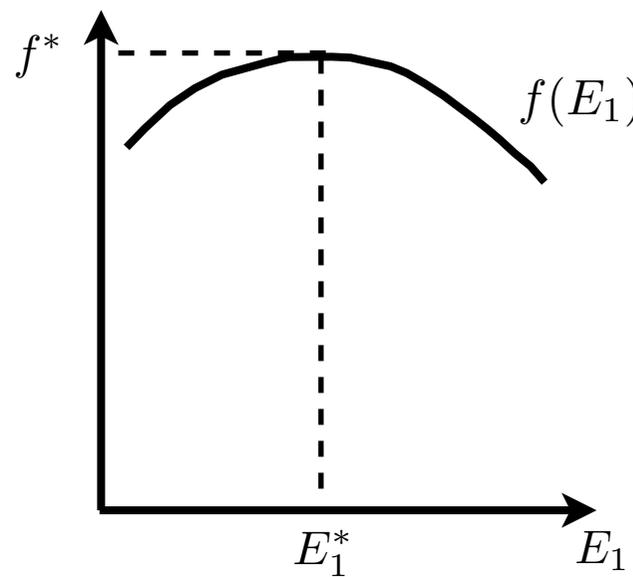
$$\langle H \rangle \sim N\varepsilon_0$$

$$(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) \sim N(kT)^2 \sim N\varepsilon_0^2$$

$$\frac{\sqrt{(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)}}{\langle H \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

L'énergie ne fluctue pas

cf. $P(E_1) = C e^{[S_1(E_1) + S_2(E - E_1)]/k}$

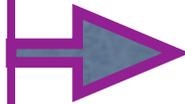


Ensemble canonique et grands systèmes

Cas des grands systèmes, ordres de grandeur micro-macro:

$$\langle H \rangle \sim N\varepsilon_0$$

$$(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) \sim N(kT)^2 \sim N\varepsilon_0^2$$



$$\frac{\sqrt{(\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2)}}{\langle H \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

L'énergie ne fluctue pas

Equivalence d'ensembles:

$$N \gg 1$$

**Microcanonique
= Canonique**

Pour un grand système, l'ensemble canonique à la température T (énergie interne $U(T)$) est équivalent à l'ensemble microcanonique où l'on fixe l'énergie $E = U(T)$

... en ce qui concerne le calcul des valeurs moyennes.

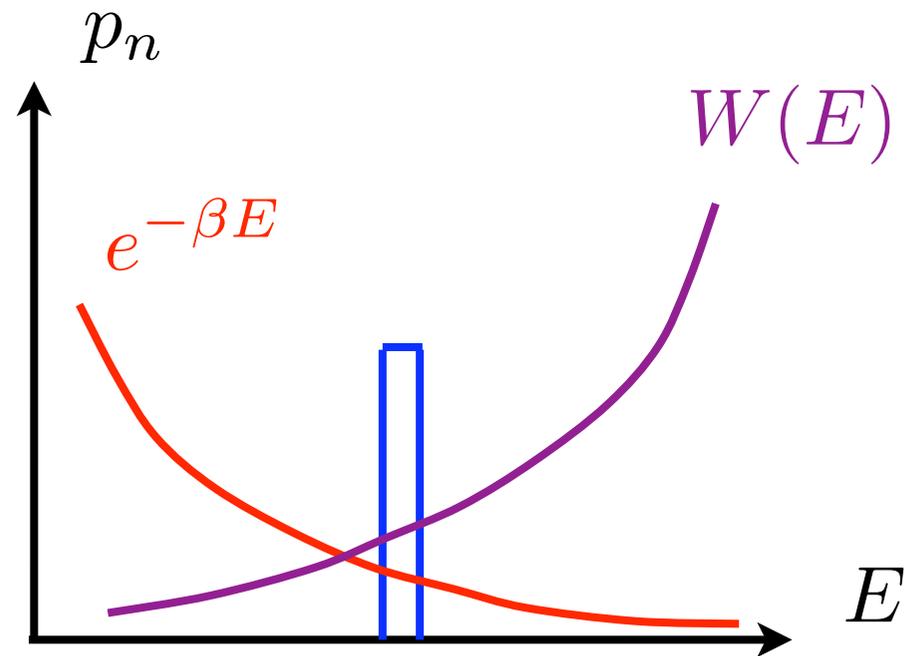
Equivalence d'ensembles

Pour des grands systèmes: **Microcanonique** = **Canonique**

$$W(E) = \exp\left(\frac{S(E)}{k}\right)$$

$$= N f(E)$$

$N \gg 1$



$W(E)e^{-\beta E}$ piquée autour de E^* (maxi. de $S(E)/k - \beta E$)

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int \frac{dE}{\varepsilon_0} e^{S(E)/k} e^{-\beta E} \simeq \dots e^{S(E^*)/k - \beta E^*}$$

Energie libre

Grand système, ensemble canonique:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int \frac{dE}{\varepsilon_0} e^{S(E)/k} e^{-\beta E} \stackrel{N \gg 1}{\simeq} e^{S(E^*)/k - \beta E^*}$$

$$\log Z \simeq S(E^*)/k - \beta E^*$$

$$F \equiv -\frac{1}{\beta} \log Z \simeq E^* - TS(E^*)$$

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} E_n \simeq E^*$$

$$F = U - TS$$

Grand système en
équilibre avec un
thermostat: minimise F

Energie libre canonique:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z$$



Quizz: l'échange des euros

N individus. Chacun a une pièce d'un euro. A l'instant t : on tire au sort deux individus, i et j . Si i a des euros, il donne une pièce à j .

Soit n_i^t le nombre de pièces de i à l'instant t .

Moyenne temporelle: probabilité $P_i(n)$ que $n_i^t = n$

Que vaut $P_i(n)$?

A: $P_i(n) = \delta_{n,1}$

C: $P_i(n) = \frac{c}{e^n - 1}$

B: $P_i(N) = c 2^{-n}$

D: $P_i(n) = \frac{c}{e^{n(n+1)/2} - 1}$

QCM, deux pistes...

La boîte à outils de l'ensemble canonique: récapitulatif

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

Fonction de partition: $Z = \sum_{n'} e^{-\beta E_{n'}}$

Energie interne:

$$U = -\frac{d \log Z}{d\beta}$$

Energie libre:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z$$

Capacité
calorifique:

$$c = \frac{dU}{dT}$$

“Il suffit de”
calculer Z



Calcul de la fonction de partition



$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad \hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$$

Très difficile. Sauf dans le cas de **particules sans interactions**

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

Particule 1 : $\hat{h}_1|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle$

Particule 2 : $\hat{h}_2|\phi_p\rangle = b_p|\phi_p\rangle$

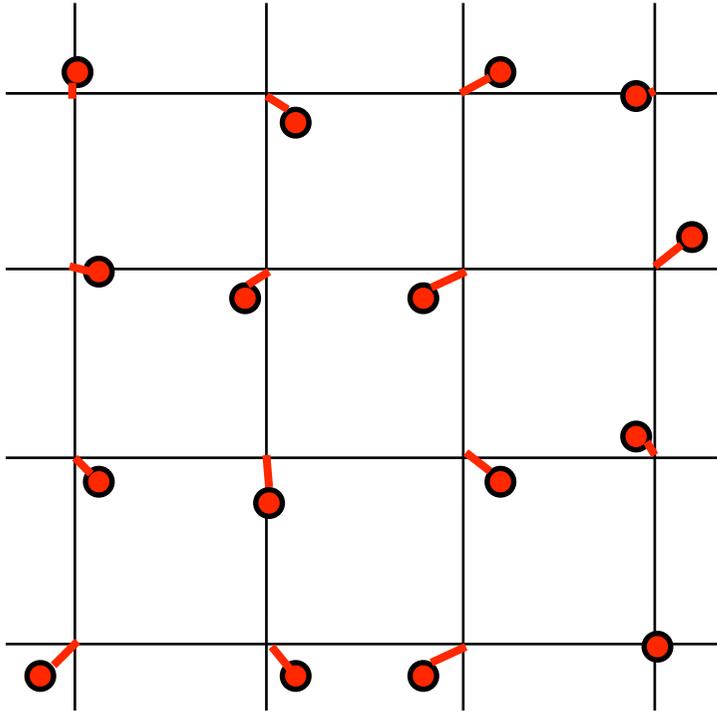
Etats propres de \hat{H} : $|\Psi_{n,p}\rangle = |\psi_n\rangle|\phi_p\rangle \quad E_{n,p} = a_n + b_p$

$$Z = \sum_{n,p} e^{-\beta[a_n + b_p]} = \left(\sum_n e^{-\beta a_n} \right) \left(\sum_p e^{-\beta b_p} \right) = z_1 z_2$$

Systemes sans interactions: $Z = z_1 z_2 \Rightarrow$

$$U = u_1 + u_2$$
$$F = f_1 + f_2$$

Exemple de calcul canonique: retour sur le modèle d'Einstein



Particule i

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

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

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

$$z^{(i)} = z_x^{(i)} z_y^{(i)} z_z^{(i)} = \zeta^3$$

Au total:

$$Z = \prod_{i=1}^N z^{(i)} = \zeta^{3N}, \text{ où } \zeta \text{ est la fonction de partition d'un oscillateur harmonique}$$

Modèle d'Einstein : ensemble canonique

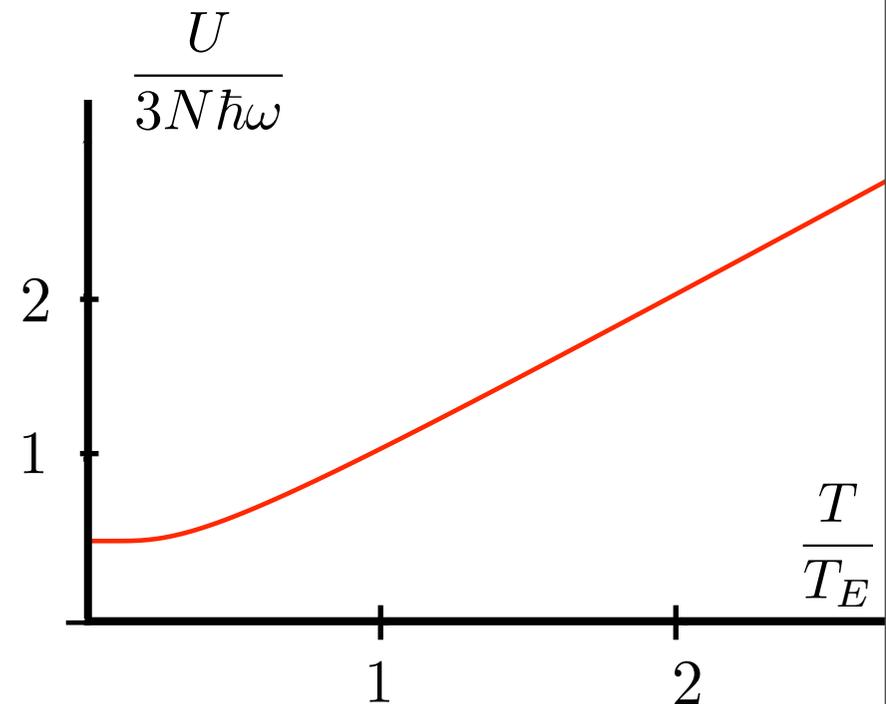
$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \zeta = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta[(n+1/2)\hbar\omega]}$$

$$\zeta = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad Z = \zeta^{3N}$$

$$U = -\frac{d \log Z}{d\beta} = -3N \frac{d \log \zeta}{d\beta}$$

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

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



Même résultat qu'en microcanonique!

Vibrations d'un solide: modèle d'Einstein

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

Capacité calorifique molaire:

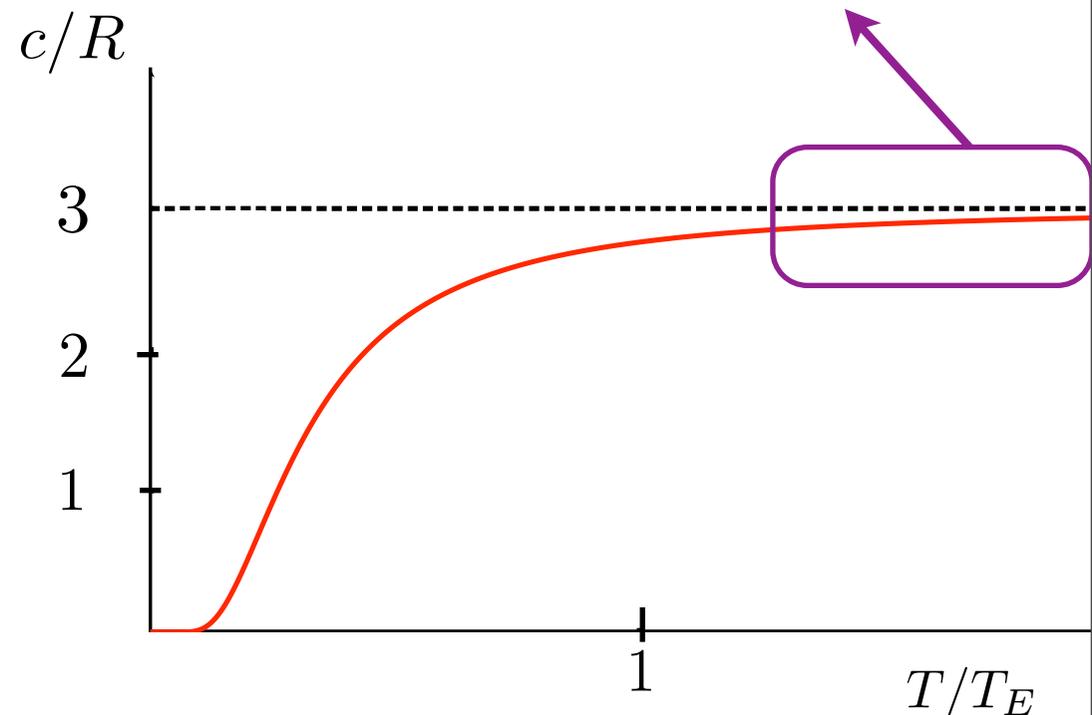
Dulong et Petit, 1819:

Cu, Ag, Pb, Zn, Al,....:

c entre 23.5 et 25.5 J/K

à $T=300\text{K}$

$$c \simeq 3R \simeq 25\text{J/K}$$



Dulong et Petit $c \simeq 3R \simeq 25J/K$

“Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur”, 1819

Alexis Thérèse Petit
Professeur à l’X de 1815 à 1819

Pierre Louis Dulong
Professeur à l’X de 1820 à 1829
Directeur des études de 1830 à 1838



Vibrations d'un solide: modèle d'Einstein.

Limite classique: équipartition

$$\zeta = \int dx dp e^{-\beta[p^2/(2m) + m\omega^2 x^2/2]}$$

$$\int dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\zeta = \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}} = \frac{C}{\beta}$$

$$Z = \zeta^{3N}$$



$$U = -d \log Z / d\beta = \frac{3N}{\beta} = 3NkT$$

$$c = dU/dT = 3Nk$$

«Théorème d'équipartition de l'énergie»: chaque degré de liberté quadratique dans H donne une contribution $kT/2$ à l'énergie interne (en physique classique)

$$H = cx^2 \quad \left| \quad z = \int dx e^{-\beta cx^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta C}} \quad \left| \quad -\frac{d \log z}{d\beta} = \frac{1}{2} kT \right.$$

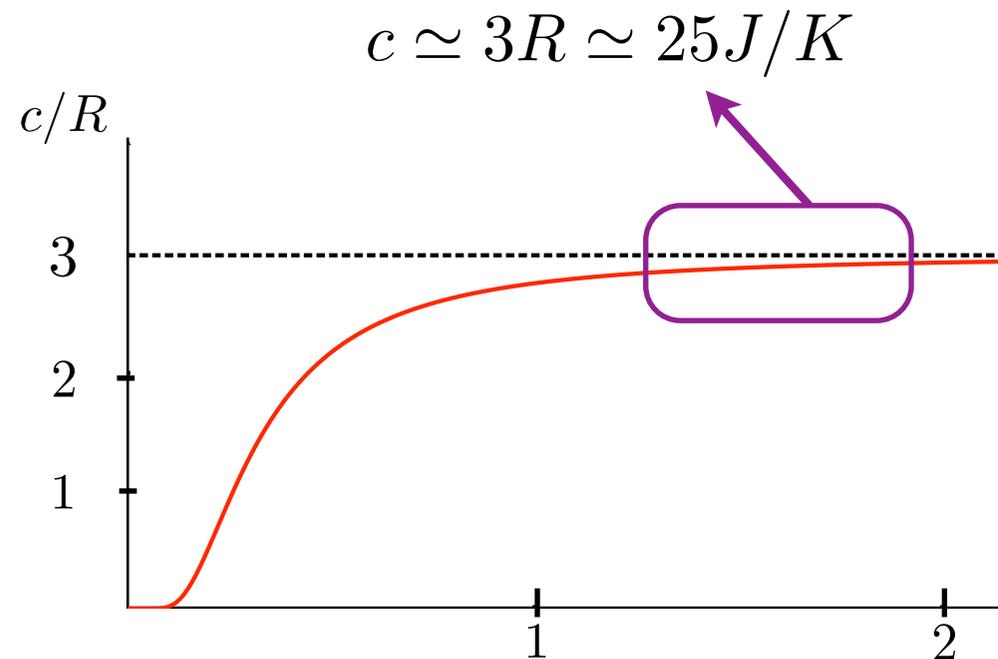
Dulong et Petit

$$c \simeq 3R \simeq 25J/K$$

6N degré de liberté quadratiques: $c = 6N \frac{1}{2}kT$

Capacité calorifique d'une mole: $c = 3\mathcal{N}_A kT = 3R$

Planck (1900: rayonnement),
Einstein (1907: vibrations):
le théorème d'équipartition
n'est pas valable à basse
température car l'énergie de
vibration est quantifiée.



Application du canonique: système à deux niveaux

Spin 1/2, atome dans site interstitiel (verres), etc.

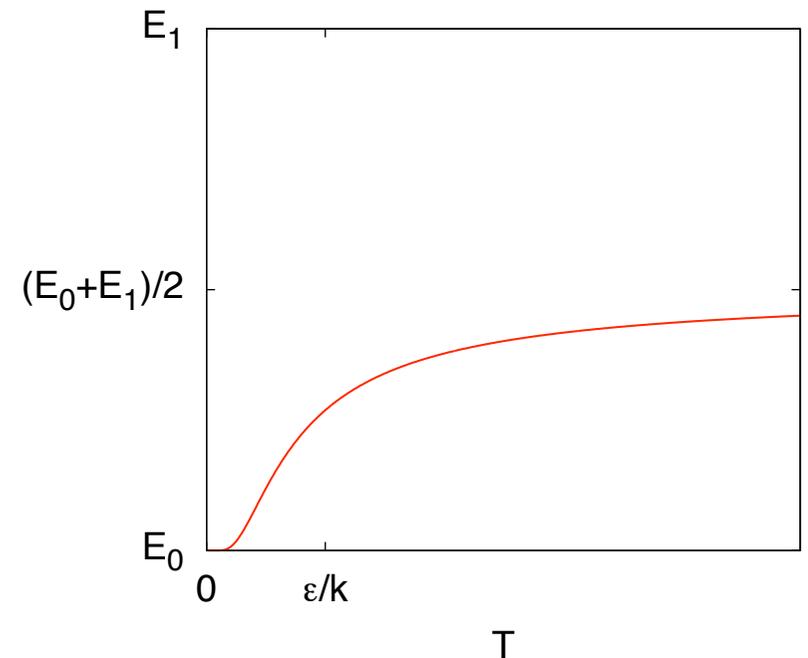
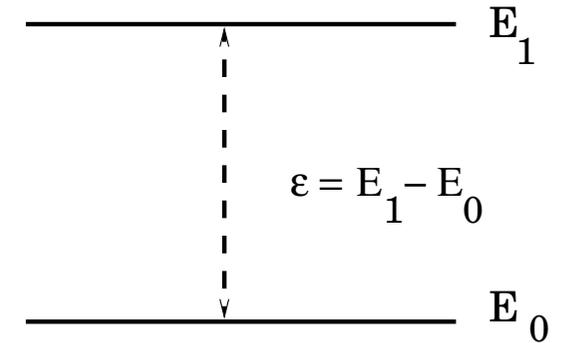
$$Z = e^{-\beta E_0} (1 + e^{-\beta \epsilon})$$

$$\log Z = -\beta E_0 + \log (1 + e^{-\beta \epsilon})$$

$$U = -\frac{d \log Z}{d\beta} = E_0 + \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} + 1}$$

Echelle d'énergie importante:

$$kT \sim \epsilon$$



Systeme à deux niveaux

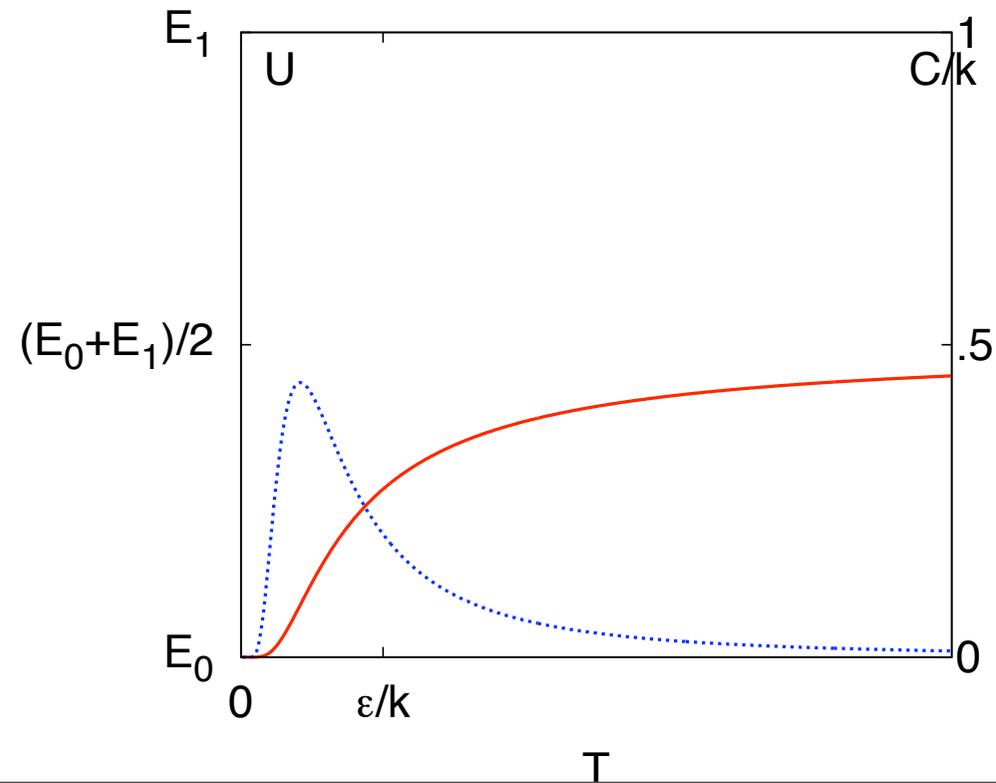
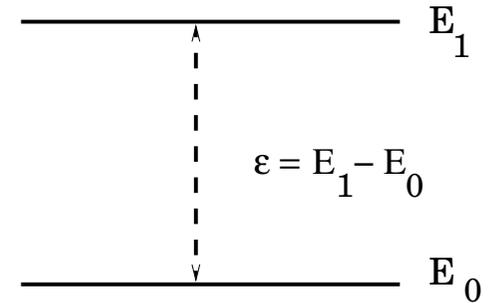
Spin 1/2, atome dans site interstitiel (verres), etc.

$$Z = e^{-\beta E_0} (1 + e^{-\beta \epsilon})$$

$$\log Z = -\beta E_0 + \log (1 + e^{-\beta \epsilon})$$

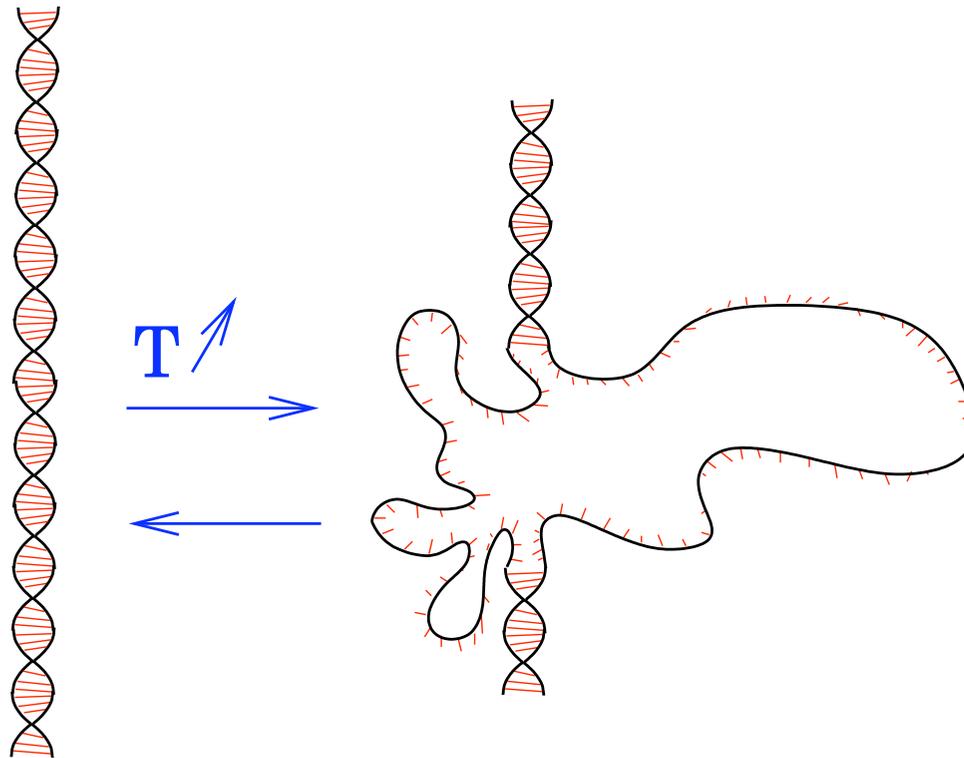
$$U = -\frac{d \log Z}{d\beta} = E_0 + \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} + 1}$$

$$C = \frac{dU}{dT} = k(\beta \epsilon)^2 \frac{e^{\beta \epsilon}}{(e^{\beta \epsilon} + 1)^2}$$

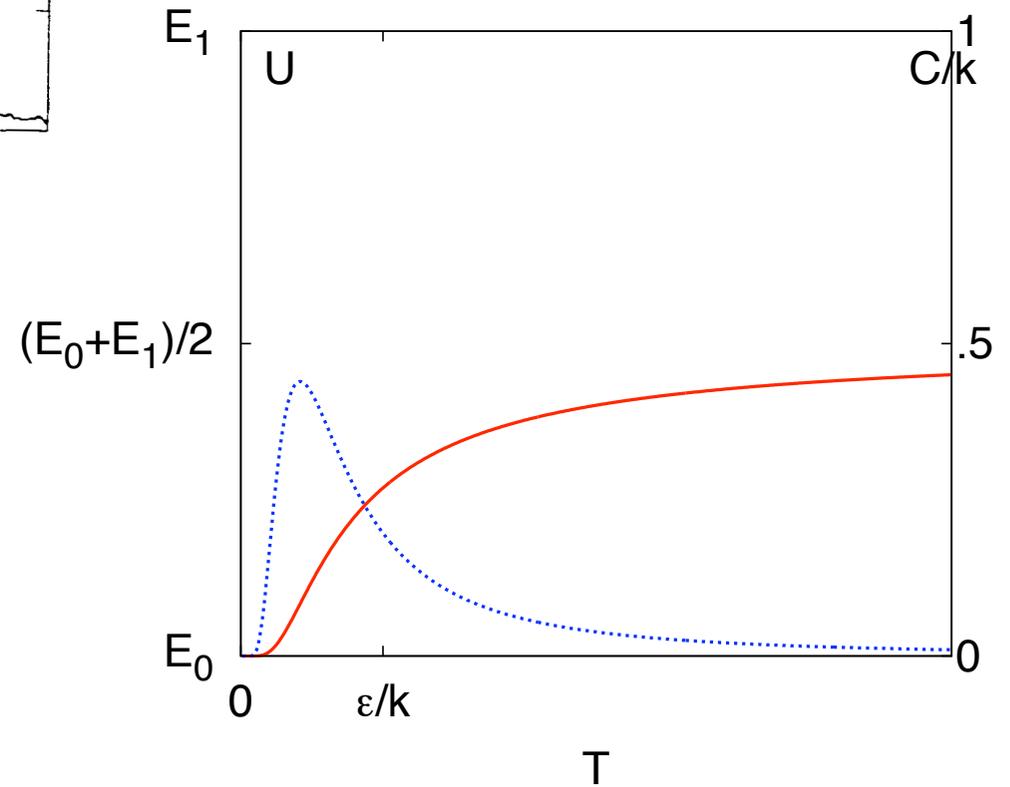
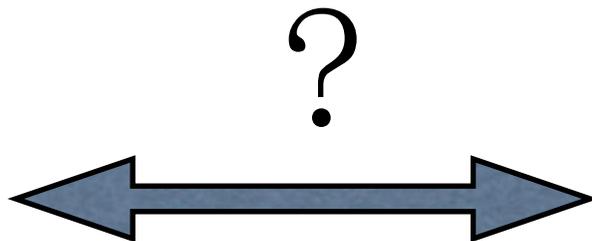
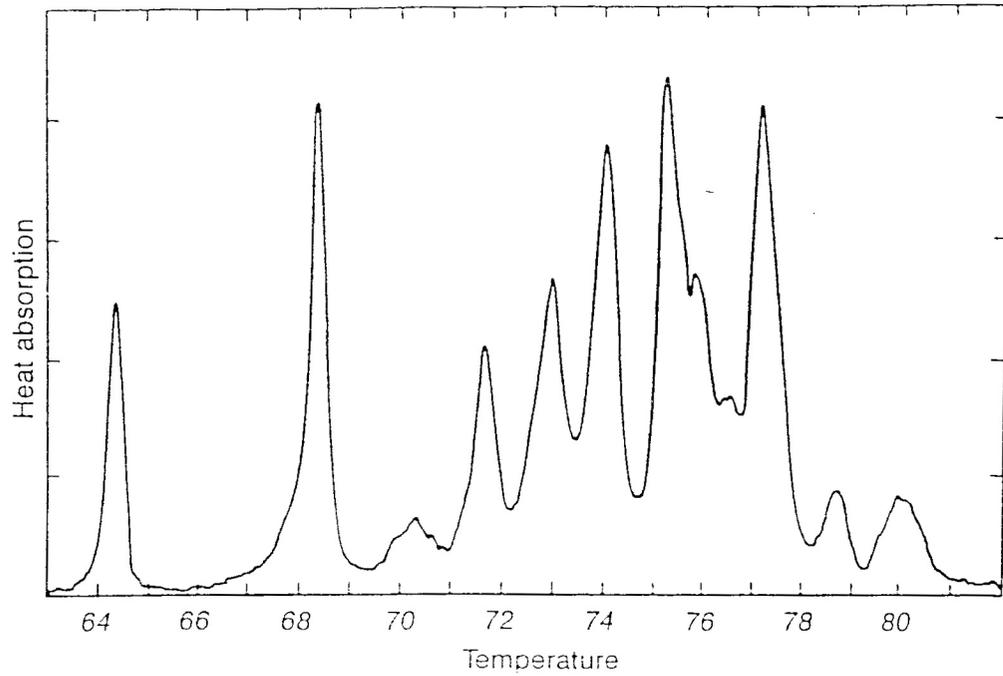


Application: dénaturation de l'ADN

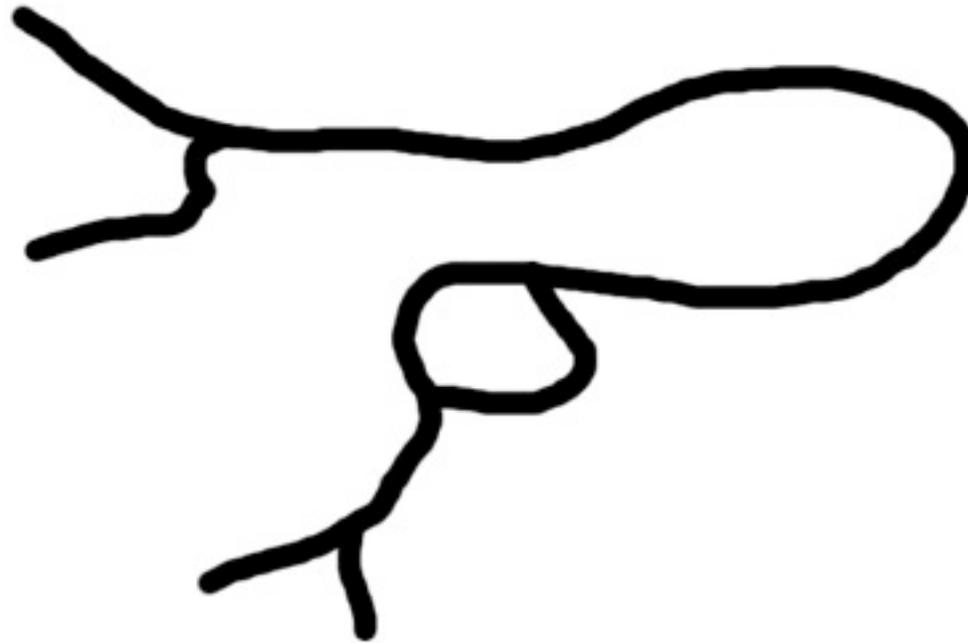
Plasmide e-coli, 6500 paires de bases



Dénaturation de l'ADN: capacité calorifique

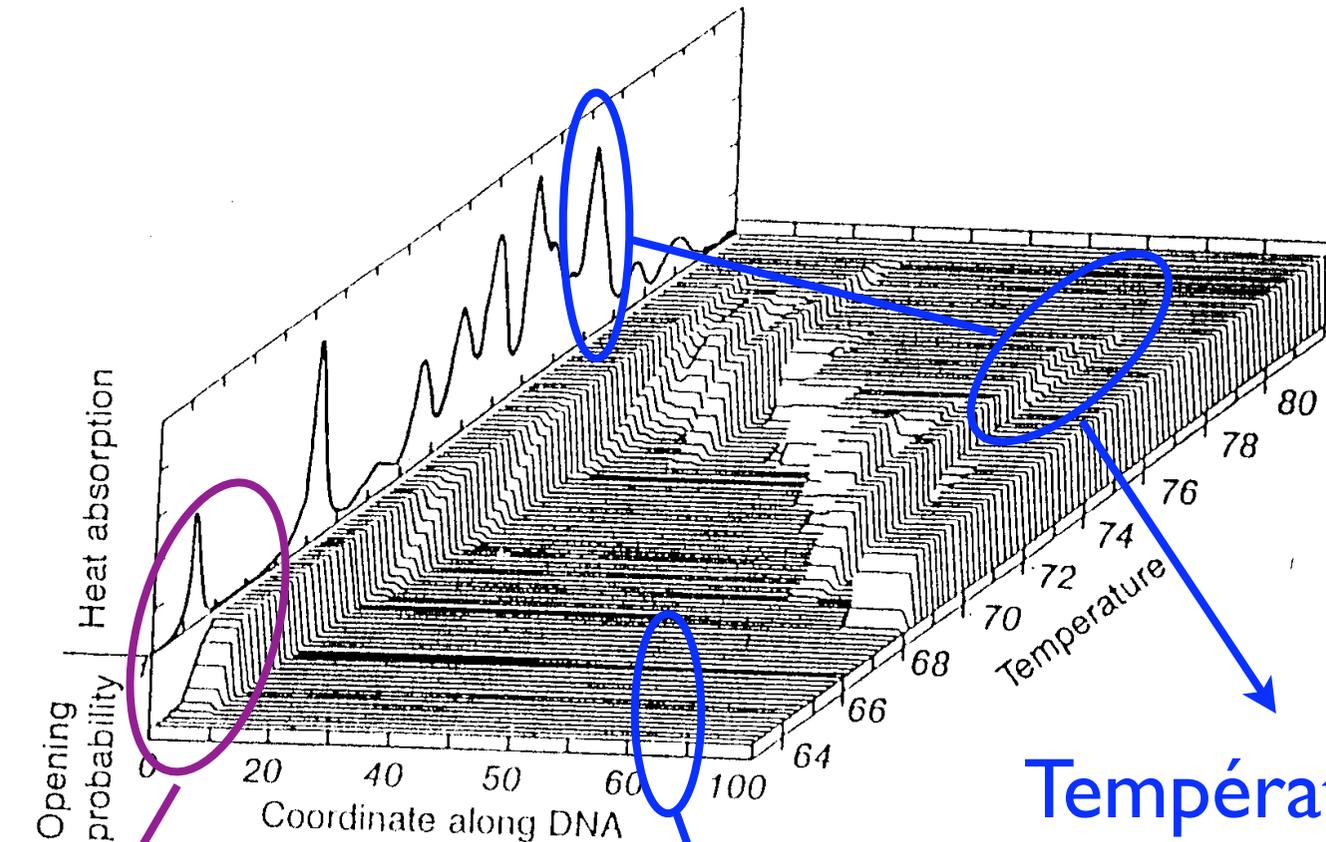


Visualisation, microscopie électronique



Energies de liaison: $|E(A - T)| < |E(C - G)|$

Dénaturation et séquences

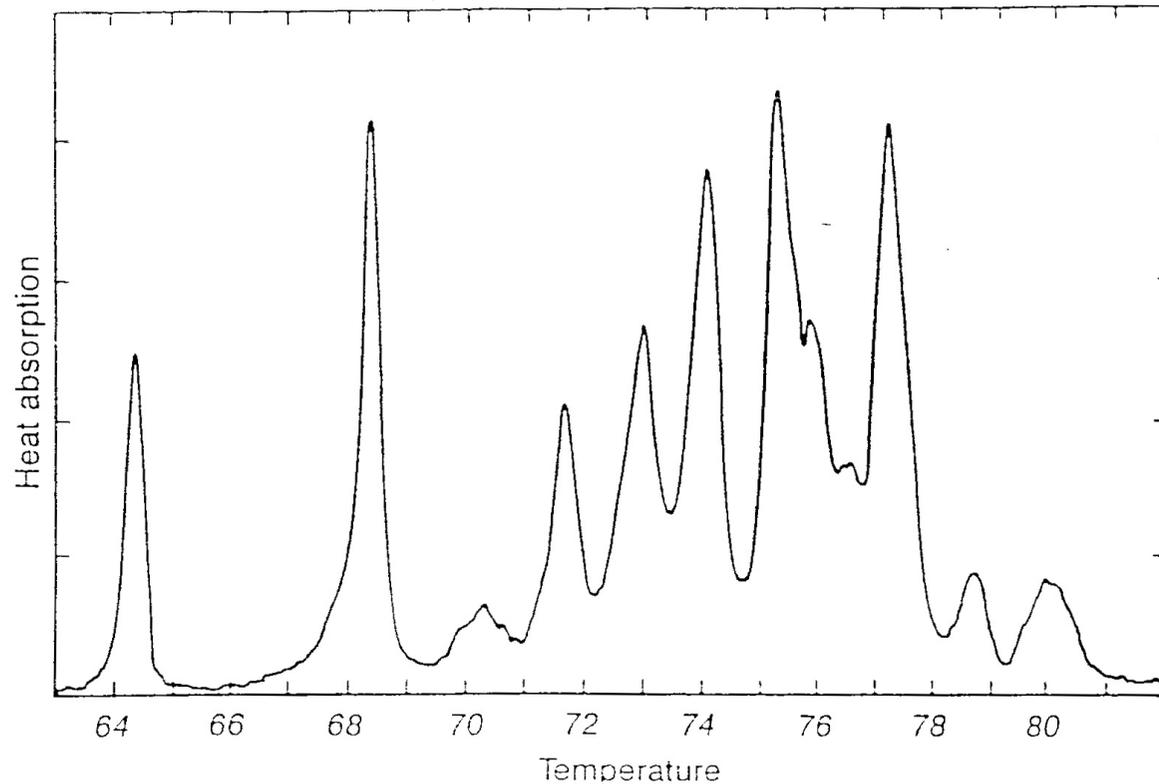


Température de dénaturation élevée

Région riche en G-C

Région riche en A-T

Dénaturation de l'ADN: conclusions



Ensemble de systèmes à deux niveaux (ouvert fermé)

Hétérogène $|E(A - T)| < |E(C - G)|$

Interactions entre paires voisines

...contrôle 2004

La thermodynamique retrouvée

Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more.

Arnold Sommerfeld

A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different kinds of things it relates, and the more extended its area of applicability. Hence the deep impression that classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of the applicability of its basic concepts, it will never be overthrown.

Albert Einstein

La thermodynamique retrouvée

- Principe “0”: égalisation des températures pour deux systèmes en contact

- Premier principe: Fonction d'état U

Transformation $1 \rightarrow 2$. Travail reçu W . Chaleur reçue Q :

$$W + Q = U_2 - U_1 \quad \text{indépendant de la transformation}$$

- Deuxième principe: Fonction d'état S

Transformation quasistatique: $dS_{qs} = \frac{\delta Q_{qs}}{T}$

- Troisième “principe”: $S = 0$ à $T = 0$

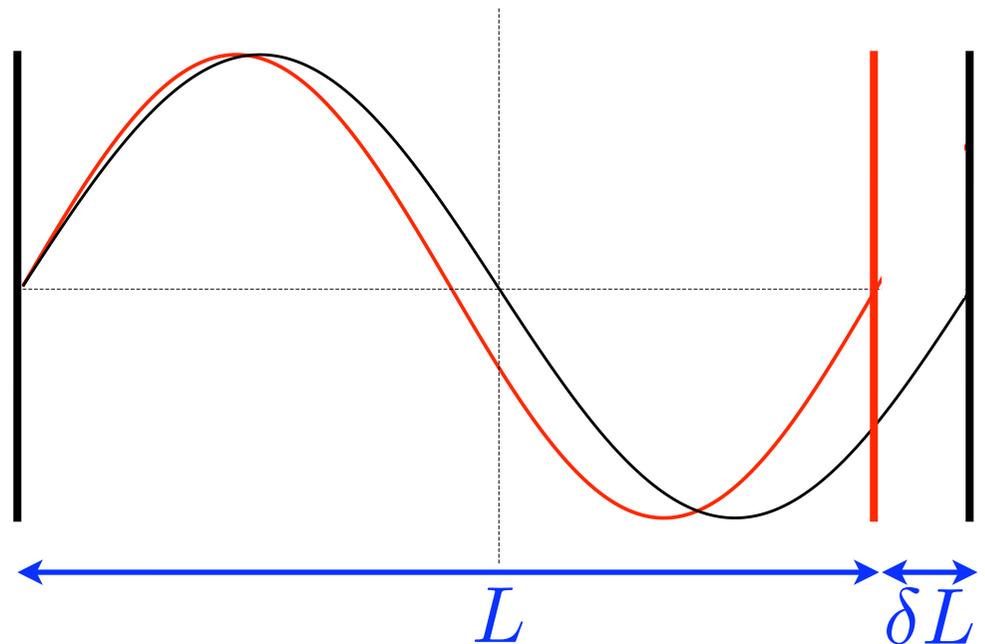
Premier principe

$$W + Q = U_2 - U_1 \quad \text{Qu'est-ce que le travail?}$$

\hat{H} dépend de paramètres extérieurs λ

Travail: changement d'énergie associé à un changement de λ
dans la limite où λ varie assez lentement pour que
 $|\psi\rangle = |\psi_n(\lambda)\rangle$ à tout instant.

Exemple: particule
dans une boîte $\lambda = L$



Travail

\hat{H} dépend de paramètres extérieurs λ

Déf: Force conjuguée à λ : $\hat{F} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}$

Théorie des perturbations au premier ordre: $dE_n = \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda$

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \langle \psi_n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi_n \rangle = -\langle \psi_n | \hat{F} | \psi_n \rangle$$

Mélange statistique d'états, travail reçu par le système:

$$\delta W = \sum_n p_n dE_n = \sum_n p_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda$$

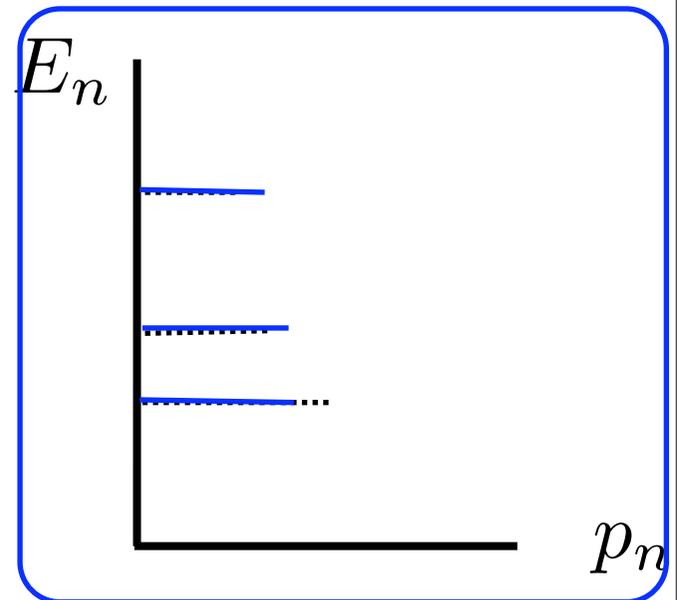
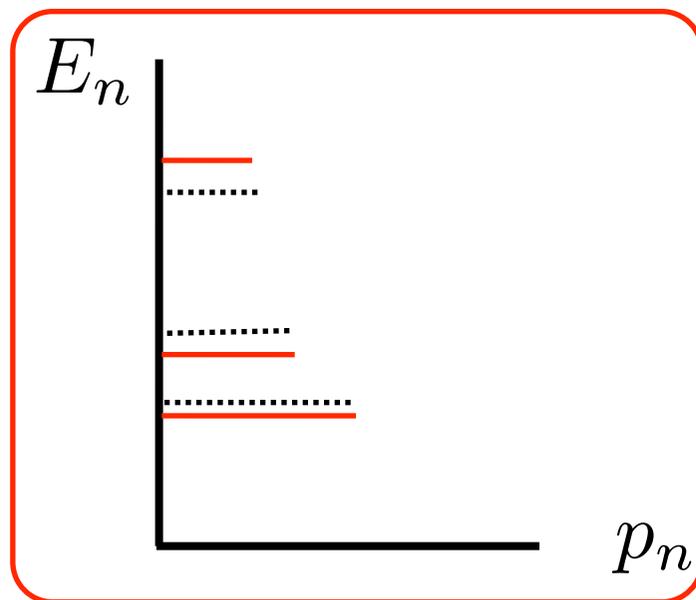
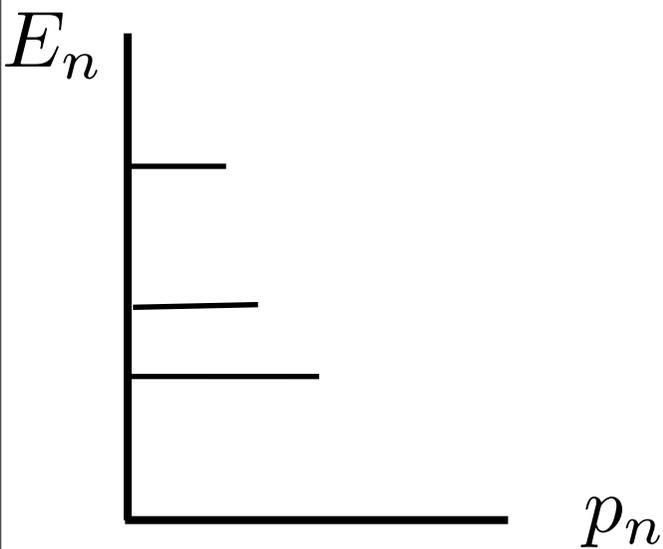
$$\delta W = - \sum_n p_n \langle \psi_n | \hat{F} | \psi_n \rangle d\lambda$$

Force moyenne

Premier principe

$$U = \langle \hat{H} \rangle = \sum_n p_n E_n$$

$$dU = \sum_n p_n dE_n + \sum_n E_n dp_n$$
$$= \delta W + \delta Q$$



Deuxième principe:

$$dS_{\text{qs}} = \frac{\delta Q_{\text{qs}}}{T}$$

Transformation quasistatique: système toujours à l'équilibre thermique. A tout instant:

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

Changement de l'entropie statistique au cours d'une transformation quasistatique? Lien avec la chaleur reçue?

Expression générale de S :

(Shannon, th. de l'information: A7)

$$S = -k \sum_n p_n \log p_n$$

Microcanonique: $p_n = \frac{1}{W(E)}$ $\log p_n = -\log W(E)$

$$\sum_n p_n \log p_n = -\log W(E) = -S(E)/k$$

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

$$\sum_n p_n \log p_n = -\beta \left(\sum_n p_n E_n \right) - \log Z \quad \left(\begin{array}{l} F = U - TS \\ = -kT \log Z \end{array} \right)$$

$$\sum_n p_n \log p_n = -\beta U + \beta F = -S/k$$



Deuxième principe:

$$dS_{\text{qs}} = \frac{\delta Q_{\text{qs}}}{T}$$

Transformation quasistatique: système toujours à l'équilibre thermique. A tout instant:

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

Transformation: $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$ $T \rightarrow T + dT$

$$S = -k \sum_n p_n \log p_n \quad \longrightarrow \quad dS = -k \sum_n (1 + \log p_n) dp_n$$

Quasistatique: $\log p_n = -\beta E_n - \log Z$ $\sum_n dp_n = 0$

$$\longrightarrow \quad dS = k \sum_n \beta E_n dp_n = \frac{1}{T} \left(\sum_n E_n dp_n \right) = \frac{\delta Q}{T}$$

Troisième “principe”: $S = 0$ à $T = 0$

$$S = -k \sum_n p_n \log p_n \qquad p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$$

Température nulle: $\beta \rightarrow +\infty$

Etat fondamental, dégénérescence g $p_n = 1/g$
 $S = k \log g$

$S = 0$ ssi l'état fondamental a une dégénérescence
non exponentielle en N

$$\log g \ll N$$

Toute la thermodynamique se déduit du postulat microcanonique



$$dU = \sum_n p_n dE_n + \sum_n E_n dp_n$$

$$= \delta W + \delta Q$$

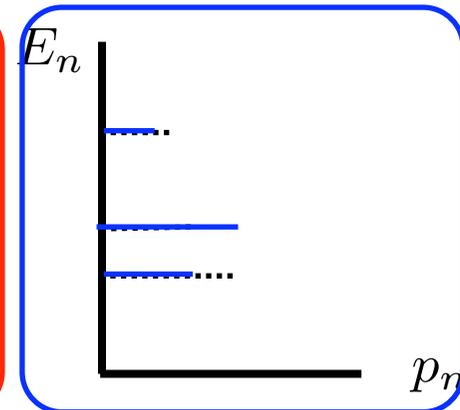
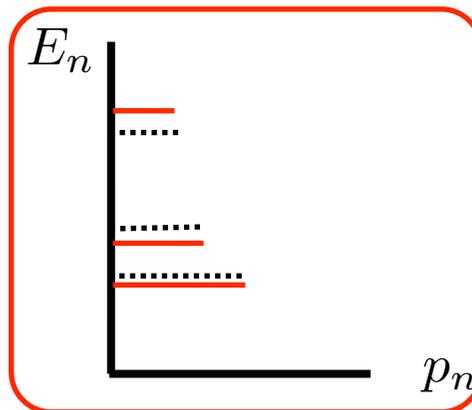
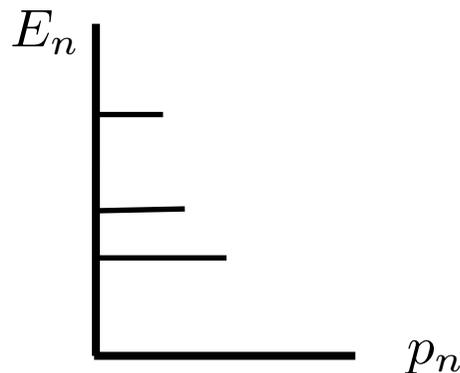
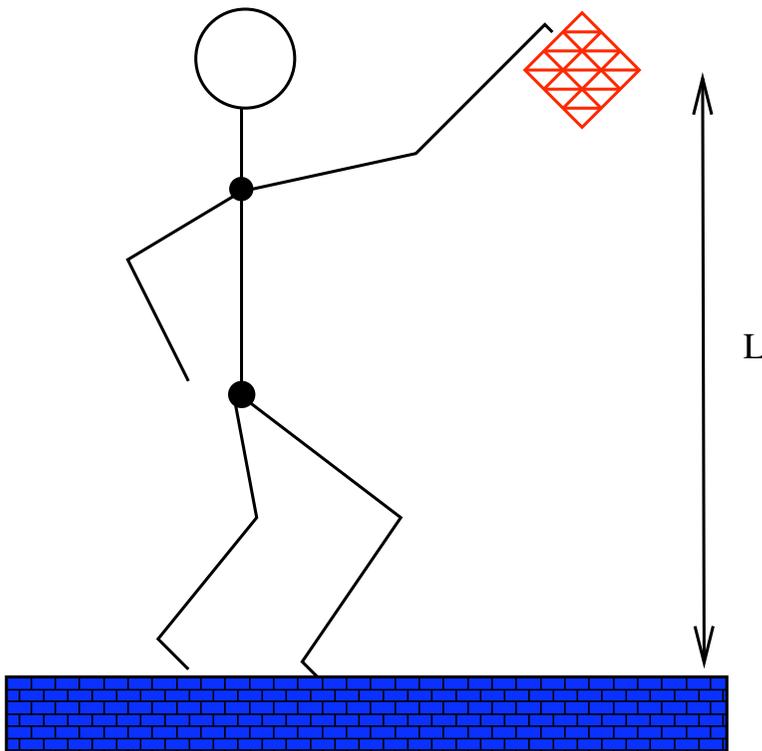
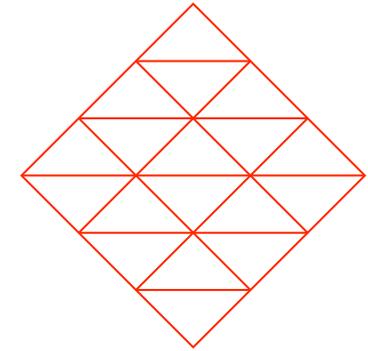


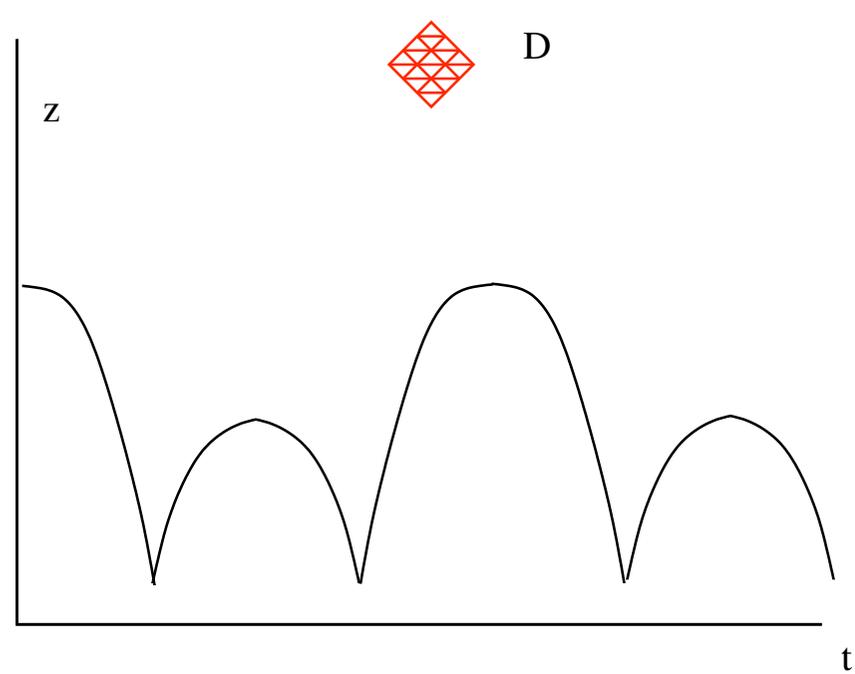
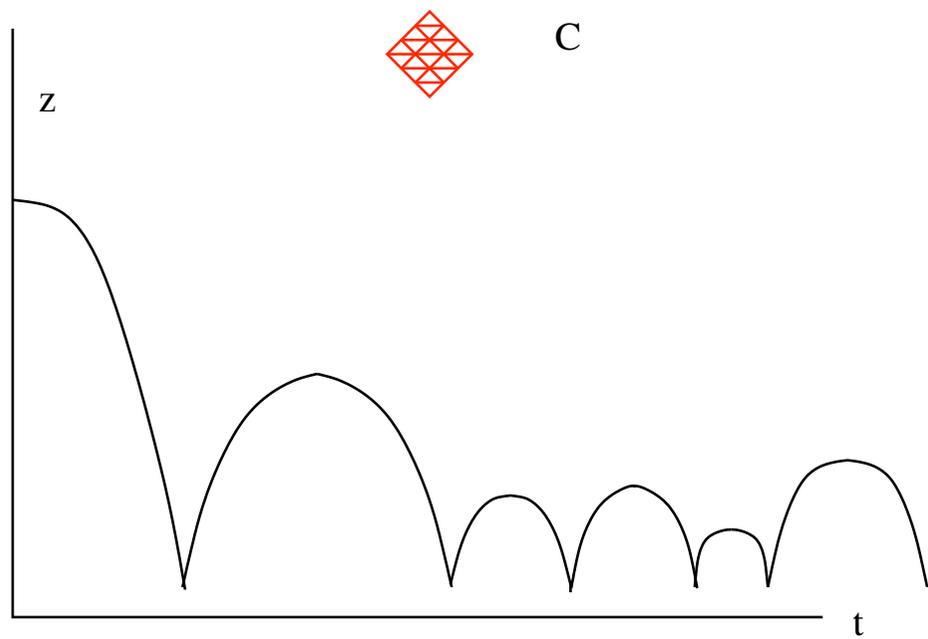
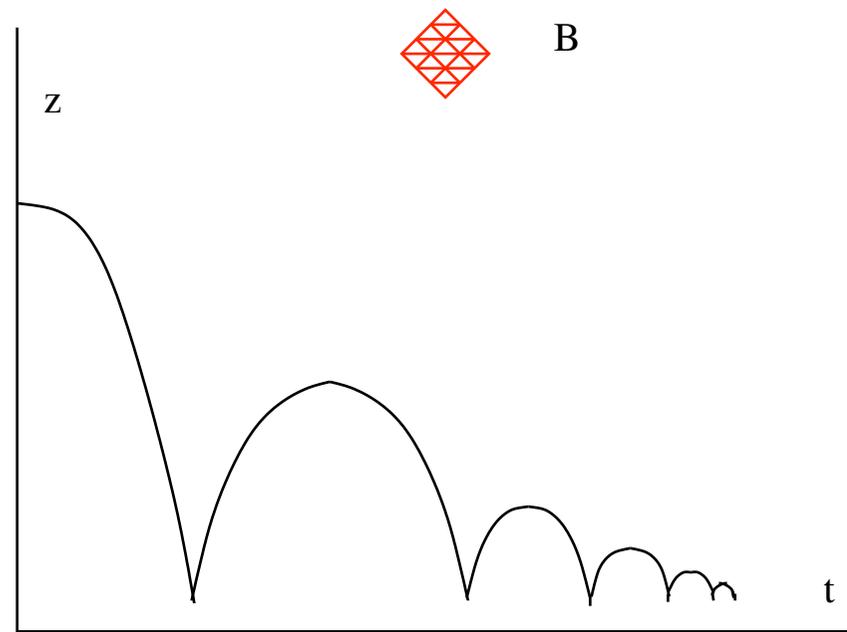
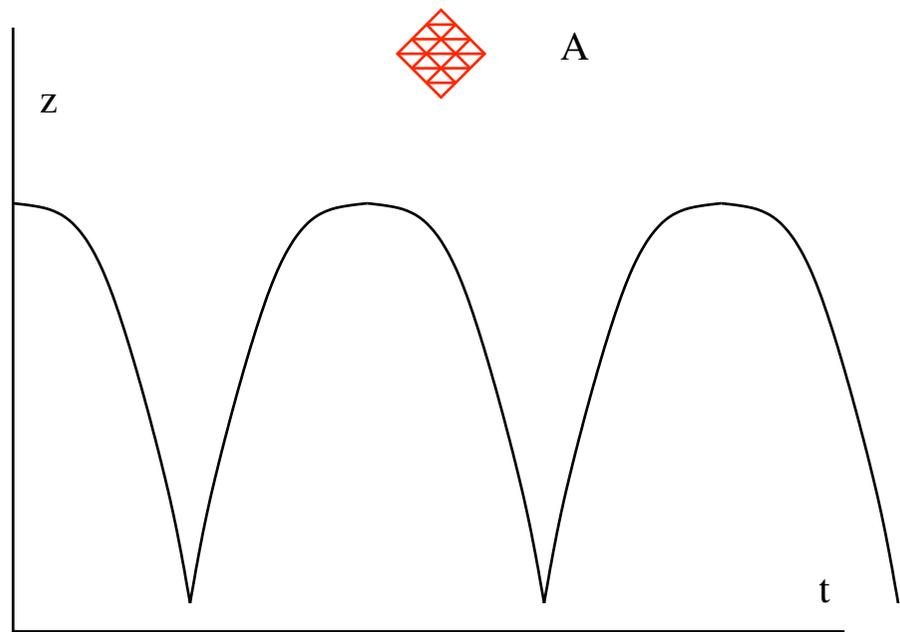
Illustration - quizz:

Balle élastique (bidimensionnelle!)

Ressort j :
$$E_j = \frac{1}{2} k \left(\ell_j - \ell_j^{(0)} \right)^2$$



On lâche la balle. Chocs élastiques dur le sol. Que se passe-t-il?



Quelques points essentiels

Boîte à outils de l'ensemble canonique:

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad \text{Fonction de partition: } Z = \sum_{n'} e^{-\beta E_{n'}}$$

$$\text{Energie interne: } U = -\frac{d \log Z}{d\beta}$$

$$\text{Energie libre: } F = -\frac{1}{\beta} \log Z$$

$$\text{Capacité calorifique: } c = \frac{dU}{dT}$$

L'entropie et la température statistique possèdent bien toutes les propriétés de l'entropie et la température utilisées en thermodynamique

$$\begin{aligned} dU &= \sum_n p_n dE_n + \sum_n E_n dp_n \\ &= \delta W + \delta Q \end{aligned}$$