

# Physique Statistique, Amphi 4

J.P. Bouchaud, Capital Fund Management

Cours troisième année avec M. Mézard:

*Systemes Complexes*

# 0. Rappel – Choix de l'ensemble

- **Microcanonique:** système isolé, énergie conservée
- **Canonique:** système en contact avec un réservoir thermique, température imposée

	Microcanonique	Canonique
Quantité imposée	Energie $E$	Température $T$
Distribution	$\rho(\mathcal{C}) = \delta[\mathcal{H}(\mathcal{C}) - E]/\Omega$	$\rho(\mathcal{C}) = \exp[-\mathcal{H}(\mathcal{C})/T]/Z$
A calculer	<b>Entropie <math>S = k \ln \Omega</math></b>	<b>Energie libre <math>F = -kT \ln Z</math></b>
Température	<b><math>1/T = (\partial S / \partial E)</math></b>	$T$ fixée
Pression	<b><math>p/T = (\partial S / \partial V)</math></b>	<b><math>p = -(\partial F / \partial V)</math></b>
Energie moyenne	$E$ fixée	<b><math>U = \langle \mathcal{H}(\mathcal{C}) \rangle = -\partial \ln Z / \partial \beta</math></b>
E plus probable	$E$ fixée	<b><math>E^* : \partial S / \partial E _{E=E^*} = 1/T</math></b>
Energie libre	<b><math>F = E - S(\partial E / \partial S)</math></b>	<b>(Col) <math>F \simeq E^* - TS(E^*)</math></b>

$\mathcal{C}$ : Configuration microscopique

# 0. Plan du cours

- I. Un vieil ami: **le Gaz Parfait**
  - Approche microcanonique, distribution de Maxwell, ensemble canonique
  - Théorie cinétique de la pression, effusion
  - Chaleur spécifique et effets quantiques
- II. Un nouvel ensemble: **l'ensemble Grand Canonique**
  - Le potentiel chimique
  - Fluctuations du nombre de particules
  - La grande fonction de partition

# I. Gaz parfait – Introduction

- $N$  particules dans un volume  $V$

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

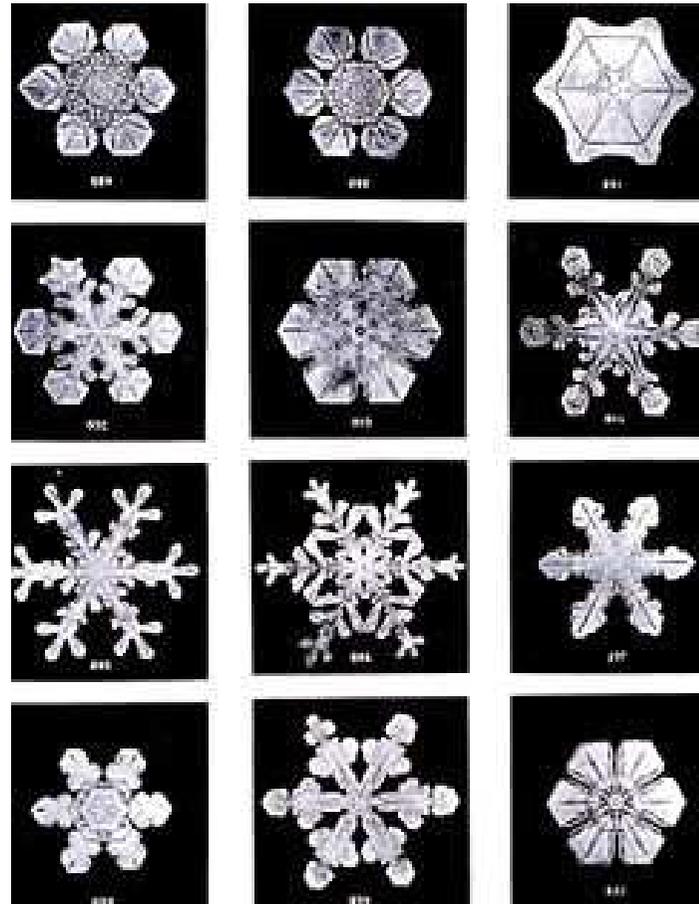
- Différents états possibles: gaz, liquides, solides (...)
  - mais sans rien changer au potentiel d'interaction (??)

- Souvent : Potentiel d'interaction à 2 corps

$$\mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

- Cas le plus simple: particules indépendantes,  $\mathcal{U} \equiv 0$

# Cristaux de glace



Différents états de l'eau !

# I. Gaz parfait – Introduction

- Description statistique de  $N$  particules dans un volume  $V$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m \vec{v}_i^2$$

- Particules –
  - **Ponctuelles** (pas de degrés de liberté internes)
  - **Classiques** ( $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \ll \rho^{-1/3}$ )
  - **Identiques** (indiscernables)
  - **Sans interactions** ( $a \ll \rho^{-1/3}$ )  $\rightarrow$  indépendantes

# I. Gaz parfait – Microcanonique

- Combien de façons de répartir  $N$  particules dans un volume  $V$ , et l'énergie totale  $E$  entre toutes les particules ?

$$\Omega(E, V, N) = \int \dots \int \frac{\prod_i d\vec{r}_i d\vec{p}_i}{h^{3N}} \Theta \left( E \leq \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \leq E + \delta E \right)$$

# I. Gaz parfait – Microcanonique

- $N=1$

$$\Omega(E, V, N = 1) = \int \int \frac{d\vec{r}d\vec{p}}{h^3} \Theta \left( E \leq \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \leq E + \delta E \right)$$

- Répartition spatiale :  $V$
- Répartition énergétique : volume d'une croûte sphérique de rayon  $P = \sqrt{2mE}$  à 3 dimensions:  $4\pi P^2 \delta E$

# I. Gaz parfait – Microcanonique

- Combien de façons de répartir l'énergie totale  $E$  entre toutes les particules ?
- La contrainte  $\sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 = 2mE$  définit une **sphère** de rayon  $P = \sqrt{2mE}$  en  $3 \times N$  dimensions
- Volume de la croûte:

$$\frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} P^{3N-1} \delta E$$

# I. Gaz parfait – Microcanonique

- Combien de façons de répartir  $N$  particules dans un volume  $V$ , et l'énergie totale  $E$  entre toutes les particules ?

$$\Omega(E, V, N) = \int \dots \int \frac{\prod_i d\vec{r}_i d\vec{p}_i}{h^{3N}} \Theta \left( E \leq \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \leq E + \delta E \right)$$

- Répartition spatiale :  $V^N$
- Répartition énergétique :  $\frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} P^{3N-1} \delta E$ ,  $P = \sqrt{2mE}$
- Indiscernabilité des particules :  $\Omega \rightarrow \Omega/N!$

# I. Gaz parfait – Microcanonique

- Entropie statistique pour  $N \gg 1$  :

$$S(E, V, N)/k = \ln \Omega(E, V, N) \approx N \ln \frac{V}{N} + \frac{3N}{2} \ln \frac{2E}{3N} + N \ln C$$

où  $C$  regroupe tous les facteurs multiplicatifs:  $h, m, \pi, \dots$

- Température statistique

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} = \frac{3Nk}{2E} \rightarrow E = \frac{3NkT}{2}$$

- Pression statistique

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} = \frac{Nk}{V} \rightarrow pV = NkT$$

- Loi du gaz parfait – valable à faible densité, indep. de  $m, \hbar, \delta E$

# I. Gaz parfait – Paradoxe de Gibbs

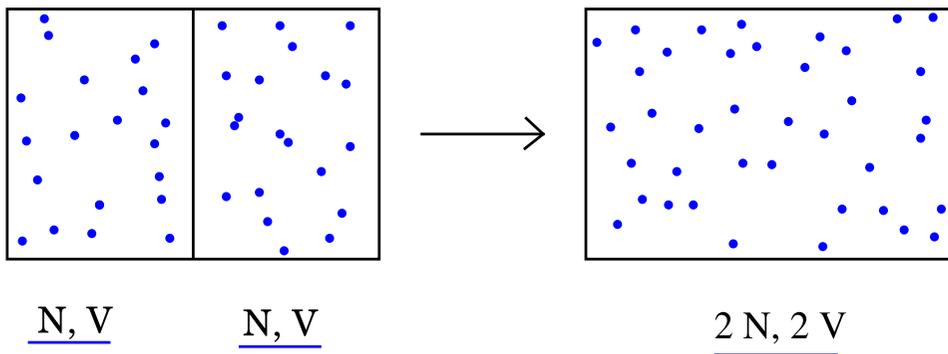
- Rôle du  $N!$  dans l'entropie:

$$S(E, V, N)/k = N \ln \frac{V}{N} + \frac{3N}{2} \ln \frac{2E}{3N} + N \ln C$$

- Pour des particules **indiscernables**, ou que l'on renonce à discerner,  $S$  est extensif:

$$S(2E, 2V, 2N) = 2S(E, V, N) \rightarrow S_{final} = S_{init}$$

Sans le  $N!$ ,  $S_{final} > S_{init}$  (Paradoxe de Gibbs)



# I. Gaz parfait – Paradoxe de Gibbs

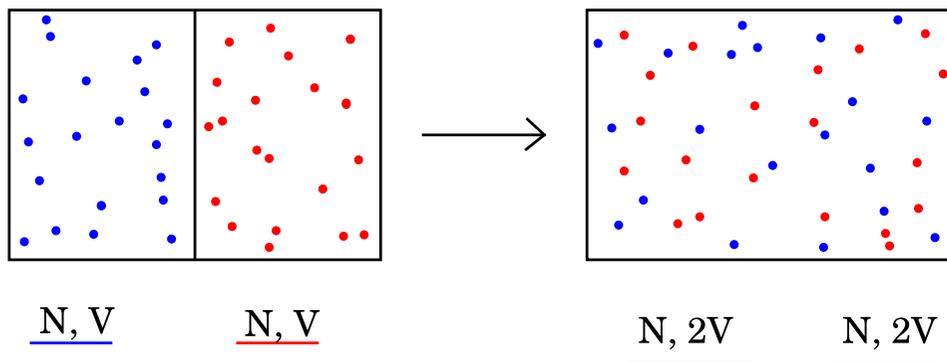
- Particules discernables

$$S_{final} = 2S(E, 2V, N) > S_{init} = 2S(E, V, N)$$

- Entropie de mélange, transformation irréversible

$$\Delta S = 2Nk \ln 2$$

(Un bit par particule – Gauche ou Droite)



# I. Gaz parfait – Distribution de Maxwell

- Quelle est la **probabilité** pour qu'une particule donnée ait une énergie  $\epsilon$  à  $d\epsilon$  près ?
- Les  $N - 1$  autres particules **se partagent le reste**,  $E - \epsilon$
- Le nombre de configurations disponibles est prop. à la **surface de la sphère** de rayon  $\sqrt{2m(E - \epsilon)}$ , en  $D = 3(N - 1)$  dim.
- Comme  $E = \frac{3}{2}NkT$ , on a:

$$P(\epsilon)d\epsilon = A \left(\sqrt{E - \epsilon}\right)^{D-1} d\epsilon \approx AE^{3N/2} \left(1 - \frac{2\epsilon}{3NkT}\right)^{\frac{3N}{2}} d\epsilon$$

# I. Gaz parfait – Distribution de Maxwell

- En utilisant  $(1 - x/N)^N \rightarrow e^{-x}$  quand  $N \rightarrow \infty$ , on (re)trouve la **loi de Boltzmann**:

$$P(\epsilon) = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$$

- Avec  $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$ , on obtient ainsi la **distribution de Maxwell**

(1859)

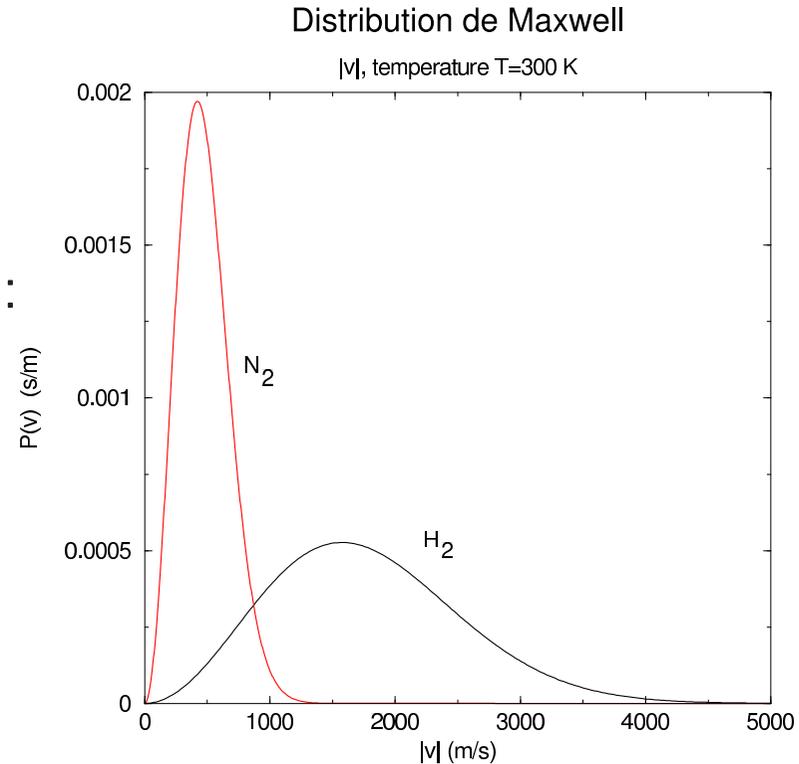


$$P(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right)$$

# I. Gaz parfait – Distribution de Maxwell

- Vitesse typique:  $v^* = \sqrt{\frac{kT}{m}} \sim c$
- Vitesse quadratique moyenne:  
 $\langle v^2 \rangle = 3v^{*2}$
- Distribution de  $v$ :

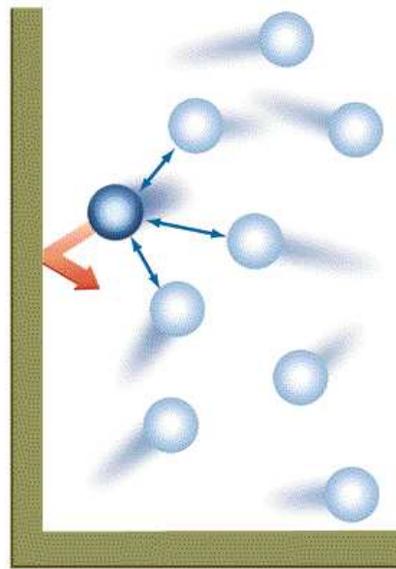
$$P(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v^2}{v^{*3}} \exp\left(-\frac{v^2}{2v^{*2}}\right)$$



# I. Gaz parfait – Pression cinétique

- Théorie **microscopique** de la pression = impulsion échangée pendant  $\Delta t$  sur la surface  $\sigma$ :

$$p = \frac{\langle \Delta P_x \rangle}{\sigma \Delta t}$$



# I. Gaz parfait – Pression cinétique

- Nombre de collisions par seconde

$$n_c = \int dv_x dv_y dv_z P(v_x, v_y, v_z) \Theta(v_x < 0) \rho \underbrace{|v_x| \Delta t \sigma}_{\text{base} \times \text{haut.}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \rho \sigma v^* \Delta t$$

- Echange d'impulsion par seconde:

$$\langle \Delta P_x \rangle = \int dv_x dv_y dv_z P(v_x, v_y, v_z) \Theta(v_x < 0) [\rho |v_x| \Delta t \sigma] \times [2m |v_x|]$$

$$\frac{\langle \Delta P_x \rangle}{\sigma \Delta t} = \rho m \langle v_x^2 \rangle$$

- Or  $m \langle v_x^2 \rangle = kT$ : (Clausius, Maxwell)

$$\boxed{p = \rho kT}$$

# I. Gaz parfait – Effusion

- Si  $\sigma$  est un petit trou, le flux de particules qui sortent est

$$n_c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \rho \sigma v^* \propto \rho \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

- **Biais de sélection 1** : Les particules les plus légères sont plus rapides et sortent plus vite

Application: enrichissement isotopique  $U^{235}/U^{238}$

- **Biais de sélection 2** : Les particules qui sortent sont plus rapides que les autres:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle_s = 2kT > \frac{3}{2} kT$$

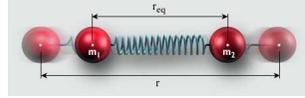
L'enceinte se vide et se refroidit en même temps (principe du refroidissement dans les pièges atomiques)

# Interlude: température du risque

- On considère un portefeuille constitué de  $N$  actions indépendantes  
→ le risque  $\mathcal{R}$  est additif
- On achète et on vend des actions en fixant le risque total
- Les signaux sont suffisamment complexes pour assurer l'équilibre microcanonique: tous les portefeuilles à risque constant sont équiprobables
- La probabilité que l'on ait un risque  $r$  sur une action donnée est donc:  $P(r) = \beta \exp(-\beta r)$  !

# I. Gaz parfait – Gaz diatomique

- Modèle simple d'une molécule diatomique: 2 masses ponctuelles liées par un ressort



- Degrés de liberté
  - Centre de masse  $\vec{r}_G, \vec{v}_G \rightarrow \mathcal{H}_t = mv_G^2$
  - Distance relative  $x \rightarrow \mathcal{H}_v = \frac{1}{2}m_r v_x^2 + \frac{1}{2}Kx^2$
  - 2 rotations perpendiculaires à l'axe  $\rightarrow \mathcal{H}_r = \frac{\omega_y^2}{2I} + \frac{\omega_z^2}{2I}$ ,  $I$ : moment d'inertie
- 12 degrés de liberté, dont 7 quadratiques et 5 libres ( $\vec{r}_G$ , 2 angles)

# I. Gaz parfait – Gaz diatomique

- Mécanique statistique dans l'ensemble canonique
- Fonction de partition...

$$Z = \frac{C^N}{N!} \int \left[ \prod_i d\vec{r}_{iG} d\vec{v}_{iG} dx_i dv_{ix} d\omega_{iy} d\omega_{iz} \right]$$

$$\exp \left( -\beta \sum_i \left[ m v_{iG}^2 + \frac{1}{2} m_r v_{ix}^2 + \frac{1}{2} K x_i^2 + \frac{\omega_{iy}^2}{2I} + \frac{\omega_{iz}^2}{2I} \right] \right)$$

- ...qui se factorise en translation, vibration, rotation:

$$Z = \frac{C^N}{N!} [z_t z_v z_r]^N$$

# I. Gaz parfait – Gaz diatomique

- Avec...

$$z_t = \int d\vec{r}_G \int d\vec{v}_G \exp(-\beta m v_G^2) = V \times \left( \sqrt{\frac{\pi}{m\beta}} \right)^3$$

- Et d'autres intégrales Gaussiennes...

$$z_v = \sqrt{\frac{2\pi}{m_r\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{K\beta}}$$

$$z_r = \left( \sqrt{\frac{2I\pi}{\beta}} \right)^2$$

- Energie libre  $F = -kT \ln Z$

$$F \approx -NkT \ln \left[ \frac{CeV}{N} \right] - \frac{3NkT}{2} \ln \frac{\pi}{m\beta} - \frac{NkT}{2} \ln \frac{(2\pi)^2}{K m_r \beta^2} - NkT \ln \frac{2I\pi}{\beta}$$

# I. Gaz parfait – Gaz diatomique

- Conséquence 1: Pression inchangée

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{NkT}{V}$$

- Conséquence 2:

$$U = - \left. \frac{\ln Z}{\partial \beta} \right|_V = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{3N}{2} \ln \frac{\pi}{m\beta} - \frac{N}{2} \ln \frac{(2\pi)^2}{Km_r\beta^2} - N \ln \frac{2I\pi}{\beta} \right]$$

$$U = \frac{3N}{2\beta} + \frac{N}{\beta} + \frac{N}{\beta} = \frac{7}{2}NkT$$

Toutes les constantes  $m, m_r, K, I$  disparaissent !!

- **Théorème d'équipartition:** tout degré de liberté quadratique contribue de  $kT/2$  à l'énergie moyenne, quelque soit sa nature!

# I. Gaz parfait – Gaz diatomique

- Capacité calorifique par particule

$$c_v = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{7}{2}k$$

indépendamment de la composition chimique

- **Problème!** L'expérience donne  $c_v(300K) \approx \frac{5}{2}k$ , pour  $H_2$ ,  $O_2$ , etc. comme si 2 degrés de libertés étaient “gelés”
- Pour  $H_2$  en dessous de  $85 K$ ,  $c_v$  chute encore et tombe à  $\frac{3}{2}k$

# I. Gaz parfait – Gaz diatomique

- Degrés de liberté gelés?
- Si  $K$  est très grand, le ressort vibre peu mais contribue quand même:  $\frac{1}{2}K\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$
- Manifestation macroscopique de la Mécanique Quantique!  
(avant son avènement)
- En MQ, il n'existe pas de "petits mouvements" – l'énergie est *quantifiée*

# I. Gaz parfait – Gaz diatomique

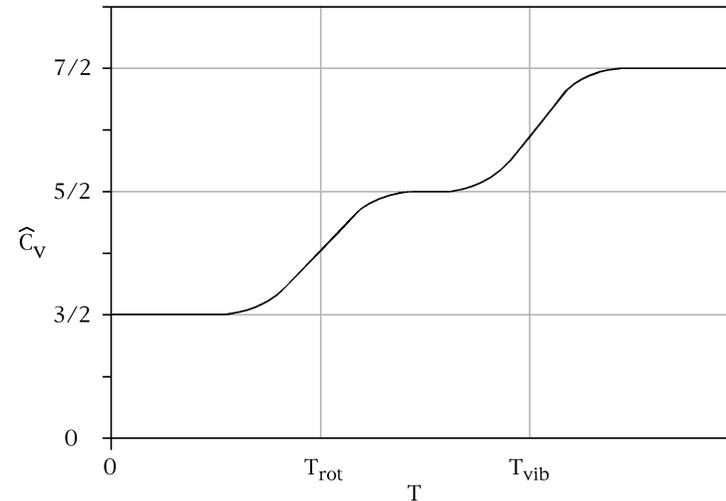
- **Vibrations:**  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ ,  
 $\Delta_v = E_1 - E_0 = \hbar\omega$   
Si  $T \ll \Delta_v$ , le facteur de Boltzmann “interdit” la vibration

$$c_v \rightarrow c_v - k = \frac{5}{2}k$$

- **Rotations:**  $E_{\ell,m} = \ell(\ell + 1)\frac{\hbar^2}{2I}$ ,  
 $\Delta_r = E_1 - E_0 = \frac{\hbar^2}{I}$   
Si  $T \ll \Delta_r$ , le facteur de Boltzmann “interdit” la rotation (??)

$$c_v \rightarrow c_v - k = \frac{3}{2}k$$

Note:  $\psi_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$



$$T_v \approx 8000K$$

## II. Ensemble Grand-Canonique: rappels

- **Postulat microcanonique:** toutes les micro-configurations **accessibles** sont **équiprobables**
- $S(E, V, N)$ : log du nombre de micro-configurations *discernables*

- **Conséquence:** pour deux systèmes qui peuvent échanger énergie, volume et particules, le plus probable est que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)\Big|_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)\Big|_2, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\Big|_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\Big|_2, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)\Big|_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)\Big|_2.$$

- Toute autre répartition de  $E, V, N$  est **exponentiellement moins probable**

## II. Ensemble Grand-Canonique: potentiel chimique

- Température:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) \Big|_{V,N}$$

- Pression:

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \Big|_{E,N}$$

- Nouvel objet: le **potentiel chimique**

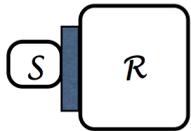
$$\frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right) \Big|_{E,V}$$

- A l'équilibre,  $\mu_1 = \mu_2$  (cf. Equilibre de phases)

## II. Ensemble Grand-Canonique: interpretation

- 

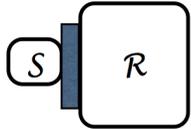
$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$



- Un réservoir froid “n’aime pas” donner son énergie:  $dE < 0 \rightarrow dS \ll 0$
- Un réservoir à haute pression “n’aime pas” donner son volume  $dV < 0 \rightarrow dS \ll 0$
- Un réservoir dont le potentiel chimique est très négatif “n’aime pas” donner ses particules:  $dN < 0 \rightarrow dS \ll 0$

## II. Ensemble Grand-Canonique: poids de Boltzmann

- Système + Réservoir, échange d'énergie et de particules



$$P(E, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left[ -\frac{E}{kT} + \frac{\mu N}{kT} \right]$$

- $\mathcal{Z}$ : “grande” fonction de partition

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} Z_N, \quad Z_N = \sum_{\mathcal{C}_N} e^{-\frac{E(\mathcal{C}_N)}{kT}}$$

où  $\mathcal{C}_N$  est une micro-configuration à  $N$  particules

## II. Ensemble Grand-Canonique: méthode du col

- Que signifie  $\mathcal{Z}$  physiquement ?

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} Z_N, \quad Z_N = \sum_{\mathcal{C}_N} e^{-\frac{E(\mathcal{C}_N)}{kT}} = e^{-N f_N / kT}$$

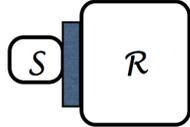
- Estimation de la somme par le plus grand terme:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{+\infty} \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \exp\left(-\frac{N f_N}{kT}\right) \approx \exp\left(\frac{N^* [\mu - f_{N^*}]}{kT}\right)$$

- Finalement (cf PC), on trouve la **grande fonction de partition** permet de calculer la **pression** du système:

$$\boxed{kT \ln \mathcal{Z} = pV}$$

## II. Ensemble Grand-Canonique: fluctuations

- Le nombre de particules peut fluctuer 

- Sa **moyenne** est donnée par:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} N \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \sum_{\mathcal{C}_N} \exp\left(-\frac{E(\mathcal{C}_N)}{kT}\right)$$

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \mu}$$

- ..et ses fluctuations par:

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle kT \rho \kappa_T$$

## II. Ensemble Grand-Canonique: fluctuations

- Fluctuations d'ordre  $\sqrt{N}$ , reliées à la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  du système

- Pour un gaz parfait, on a  $\rho\kappa_T = 1/kT$ , donc:

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle$$

(cf. Amphi 1)

- Pour un gaz pres du point critique,  $\kappa_T$  diverge et on observe des fluctuations géantes de densité ! (cf. Amphi 5)