

# Physique Statistique

Cours de Philippe Réfrégier

Retranscrit par Q. Guinot, basé sur les notes de S. Briée

2017/2018



## Résumé

La physique statistique permet de faire le lien entre les lois physiques microscopiques et les lois macroscopiques, ou encore comment l'ordre apparaît à partir du désordre.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Rappels de probabilités</b>	<b>4</b>
1.1	Introduction . . . . .	5
1.2	Idéaliser la réalité . . . . .	5
1.3	Définitions élémentaires . . . . .	5
1.4	Espérance mathématique . . . . .	6
1.5	Variance . . . . .	8
1.6	Loi de Bayes . . . . .	8
1.7	Variabes aléatoires indénombrables . . . . .	9
1.8	Changement de variable : . . . . .	10
1.9	Théorème Central Limite . . . . .	10
1.10	Résumé . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Marches aléatoires en dimension 1</b>	<b>12</b>
2.1	Introduction . . . . .	13
2.2	Rappels de calcul de probabilité dans le cas dénombrable . . . . .	14
2.2.1	Moyenne d'une fonction de 2 v.a. conjointes . . . . .	14
2.2.2	Moyenne et variance de la somme de 2 v.a. . . . .	15
2.3	Somme de $n$ v.a. indépendantes . . . . .	16
2.4	Mouvement Brownien sur réseau à temps discret . . . . .	16
2.5	M.A. avec pas variant continument . . . . .	19
2.5.1	D.D.P. . . . .	19
2.5.2	M.A. . . . .	19
2.6	Typologie des M.A. . . . .	22
2.7	Application du théorème Central Limite . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Diffusion et marche aléatoire en dimension <math>D &gt; 1</math></b>	<b>23</b>
3.1	Équation de la diffusion en $D = 1$ . . . . .	24
3.1.1	Cas d'une M.A. sur réseau (cas dénombrable) . . . . .	24
3.1.2	Cas d'une M.A. continue . . . . .	25
3.1.3	Analyse de l'équation de diffusion dans le cas isotrope . . . . .	25
3.1.4	Équation avec dérive . . . . .	26

3.1.5	Exemple d'application . . . . .	26
3.2	M.A. et diffusion en $D > 1$ . . . . .	27
3.3	Effet dimensionnel en fonction de $D$ . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Introduction à la physique statistique</b>	<b>29</b>
4.1	Notion d'espace des configurations . . . . .	30
4.2	Les différentes moyennes en physique statistiques . . . . .	33
4.2.1	Moyennes en fonction du temps . . . . .	33
4.2.2	Moyenne statistique . . . . .	33
4.2.3	Conséquences de l'ergodicité . . . . .	33
4.2.4	Stationnarité . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Distribution micro-canonique</b>	<b>35</b>
5.1	Définitions et hypothèses . . . . .	36
5.2	Entropie partielle . . . . .	36
5.3	Équilibres . . . . .	37
5.3.1	Contexte général . . . . .	37
5.3.2	Équilibre thermique . . . . .	37
5.3.3	Équilibre mécanique . . . . .	38
5.3.4	Équilibre chimique . . . . .	38
<b>6</b>	<b>Distribution canonique</b>	<b>39</b>
6.1	Distribution canonique . . . . .	40
6.2	Relation avec la thermodynamique . . . . .	43
6.3	Couples de grandeurs intensives/extensives conjuguées . . . . .	44
6.3.1	Valeur moyenne à l'équilibre d'une grandeur macroscopique . . . . .	44
6.3.2	Susceptibilité . . . . .	45
6.3.3	Fluctuation à l'équilibre thermodynamique . . . . .	46
<b>7</b>	<b>Exemples d'application</b>	<b>47</b>
7.1	Système de particules sans interaction et discernables . . . . .	48
7.2	Exemple du système à deux niveaux . . . . .	49
7.3	Remarque sur la théorie des gaz parfaits . . . . .	50
<b>8</b>	<b>Distribution grand canonique et quantique</b>	<b>52</b>
8.1	Statistique grand canonique . . . . .	53
8.2	Distribution quantique . . . . .	55
8.2.1	Introduction . . . . .	55
8.2.2	Distribution de Fermi-Dirac . . . . .	55
8.2.3	Statistique de Bose-Einstein . . . . .	56

<b>9</b>	<b>Fractal, chaos et complexité</b>	<b>57</b>
9.1	Fractal . . . . .	58
9.2	Chaos . . . . .	59
9.3	Théorie du chaos déterministe (éléments) . . . . .	59
<b>10</b>	<b>Éléments sur les transitions de phase</b>	<b>61</b>
10.1	Introduction . . . . .	62
10.2	Solution de charge moyen . . . . .	63

# Chapitre 1

## Rappels de probabilités

## 1.1 Introduction

Il existe deux théories en probabilités :

- la théorie mathématique
- la théorie physique : il s'agit de "mettre en relation une théorie mathématique avec une "réalité physique" extérieure au formalisme".

## 1.2 Idéaliser la réalité

On aboutit à un modèle à partir d'un phénomène réel.

*Exemple* : pour un dé,  $P(\text{face}) = \frac{1}{6}$ .

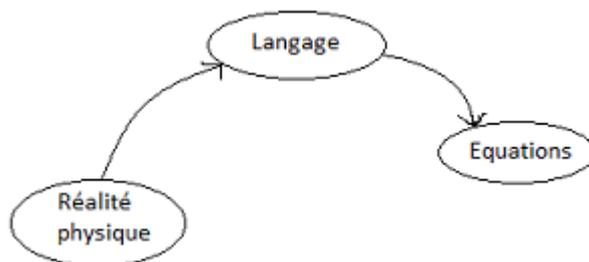


FIGURE 1.1 – Idéaliser la réalité

## 1.3 Définitions élémentaires

Probabilité :

Soit  $A$  un événement aléatoire (*e.a.*).

Soit  $a$  une valeur possible de  $A$ .

On définit  $p$  une probabilité par :

$$p(a) \geq 0 \text{ et } \sum_a p(a) = 1$$

Ici, on considère l'ensemble des e.a. comme étant un ensemble dénombrable (isomorphe à  $\mathbb{N}$ ).

Variable aléatoire :

$X_A$  est une variable aléatoire si sa valeur dépend d'un e.a.  $A$ .

$$P_X(x) \triangleq \text{proba}[X_A = x]$$

*Exemple* : soit un dé spécial, avec une face de valeur 1, deux faces de valeur 2 et trois faces de valeur 3.

$$P_X(1) = \frac{1}{6} \quad P_X(2) = \frac{1}{3} \quad P_X(3) = \frac{1}{2}$$

$$P_X(x) = \sum_{A|X_A=x} P(a)$$

Propriété :

$$\sum_x P_X(x) = 1$$

## 1.4 Espérance mathématique

$$E[X] = \sum_x x P_X(x)$$

*Exemple du dé spécial* :  $E[X] = 1 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{3} + 3 \times \frac{1}{2} = \frac{7}{3}$

*Exemple* : spin d'Ising ( $s = \pm 1$ )

$$P(1) = \frac{1}{2} + q$$

$$P(-1) = \frac{1}{2} - q$$

$$-\frac{1}{2} \leq q \leq \frac{1}{2}$$

$$E[s] = \frac{1}{2} + q - \frac{1}{2} + q = 2q$$

En physique statistique, on notera  $\langle X \rangle = E[X]$ .

---

1. par définition

Moyenne empirique :  
 Soit un échantillon  $X_1, X_2, \dots, X_N$ .

$$m_N \triangleq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$$

On appelle "Loi des grands nombres" :

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} m_N = \langle X \rangle$$

**Remarque :**

$N$	100	1000	10000
$m_N$	248	236	233

TABLE 1.1 – Illustration de la loi des grands nombres

La loi des grands nombres suppose que  $\langle X \rangle$  existe.

*Exemple d'un cas où  $\langle X \rangle$  n'existe pas :*

Soit  $U$  une v.a.,  $U \in \mathbb{N}^*$ .

$$P_U(u) = \frac{6}{\pi^2 u^2} \quad u \geq 1$$

$$\sum_{u=1}^{+\infty} P_U(u) = 1$$

$$\sum_{u=1}^{+\infty} u P_U(u) = +\infty$$

$\langle U \rangle$  ici n'existe pas.

*Exemple du dé :*

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = 1 \times \frac{n_{x=1}}{N} + 2 \times \frac{n_{x=2}}{N} + 3 \times \frac{n_{x=3}}{N}$$

Avec  $n_{x=j}$  le nombre de fois où on a observé  $X_i = j$ .

On pose alors  $f_j = \frac{n_{x=j}}{N}$  la fréquence.

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} f_j = P(j)$$

Il existe deux interprétations :

— fréquentiste

— Bayésienne

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i = 1 \times P(1) + 2 \times P(2) + 3 \times P(3)$$

## 1.5 Variance

$$\sigma_X^2 = \sum_x (x - \langle X \rangle)^2 P_X(x)$$

$\sigma_X \triangleq$  écart type

*Exemple* : spin d'Ising

$$\langle s \rangle = 2q$$

$$\sigma_s^2 = 1 - 4q^2$$

On remarque que si  $q = \pm \frac{1}{2}$ ,  $\sigma_s^2 = 0$ .

## 1.6 Loi de Bayes

Définition :  $A$  et  $B$  sont indépendants si :

$$P_{A,B}(a, b) = P_A(a)P_B(b)$$

Relations de Bayes (cas général) :

$$P_{A,B}(a, b) = P_{A|B}(a|b)P_B(b) = P_{B|A}(b|a)P_A(a)$$

$$P_A(a) = \sum_b P_{A,B}(a, b) \text{ et } P_B(b) = \sum_a P_{A,B}(a, b)$$

$P_{A,B}(a, b)$  : probabilité d'observer  $A = a$  et  $B = b$ .

$P_{A|B}(a|b)$  : probabilité d'observer  $A = a$  sachant que  $B = b$ .

$P_A(a)$  : probabilité d'observer  $A = a$  indépendamment de la valeur de  $B$ .

## 1.7 Variables aléatoires indénombrables

Par exemple,  $X \in \mathbb{R}$ .

On définit la fonction de répartition par :

$$F_X[x] = \text{proba}[X \leq x]$$

On définit la densité de probabilité (*DDP*) par :

$$P_X(x) = \frac{d}{dx} F_X(x)$$

$F_X(x + dx)$  : probabilité que  $X \leq x + dx$

$F_X(x)$  : probabilité que  $X \leq x$

$$\implies F_X(x + dx) - F_X(x) = \text{proba}[x \leq X \leq x + dx] \sim P_X(x)dx$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P_X(x)dx = 1$$

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xP_X(x)dx$$

$$\langle X^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2P_X(x)dx$$

*Exemple* : Loi Normale ou Gaussienne

$$P_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

$$\langle X \rangle = \mu$$

$$\sigma_X^2 = \sigma^2$$

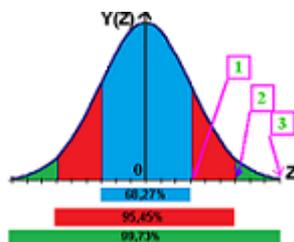


FIGURE 1.2 – Loi Normale

## 1.8 Changement de variable :

Soit  $X$  une variable aléatoire. On pose  $Y = f(X)$ , où  $f$  est une fonction bijective croissante.  $P_X(x)$  est la DDP associée à  $X$ .  
Comment déterminer  $P_Y(y)$  ?

$$P_X(x)dx = P_Y(y)dy$$

Preuve

On pose les fonctions de répartition  $F_X(x)$  et  $F_Y(y)$ .

$$\frac{dF_X}{dx}(x) = \frac{dF_Y}{dy}(y) \frac{dy}{dx}$$

## 1.9 Théorème Central Limite

Soient  $X_1, \dots, X_N$  des variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées.

Si  $\langle X \rangle$  existe et si  $\langle X^2 \rangle$  existe, alors  $Y_N = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \frac{x_i - \mu_X}{\sigma_X}$  converge en loi vers une variable aléatoire Normale  $\mathcal{N}(0, 1)$ , où  $\mu_X \triangleq \langle X \rangle$  et  $\sigma_X^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$ .  
Définition : Loi Normale centrée réduite

$$P_Z(z) \triangleq \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{z^2}{2}\right\}$$

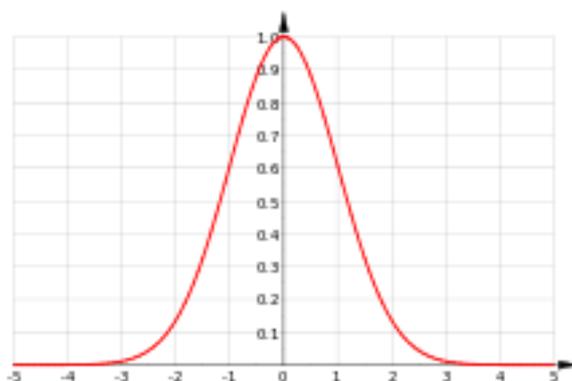


FIGURE 1.3 – Loi Normale centrée réduite

*Exemple :*

$$\begin{aligned} X_i &= +1 \text{ proba } \frac{1}{2} \\ &\quad -1 \text{ proba } \frac{1}{2} \\ \langle X_i \rangle &= 0 \\ \langle X_i^2 \rangle &= 1 \end{aligned}$$

*Exemple 2 :*

$$\begin{aligned} P_X(x) &= \frac{1}{2} \text{ si } x \in [-1, 1] \\ &\quad 0 \text{ sinon} \\ \langle X \rangle &= \int_{-1}^{+1} \frac{x}{2} dx = 0 \\ \langle X^2 \rangle &= 2 \int_0^1 \frac{x^2}{2} dx = \frac{1}{3} = \sigma_X^2 \\ Y_N &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \frac{X_i}{\sqrt{3}} \\ Y_N &\rightarrow Z \hookrightarrow \mathcal{N}(0, 1) \end{aligned}$$

*Remarque :*

Il faut que  $\langle X \rangle$  et  $\langle X^2 \rangle$  existent !

Si  $P_X(x) = \frac{1}{\pi(1+x^2)}$  (variable de Cauchy),  $\langle X \rangle$  n'existe pas.

## 1.10 Résumé

- loi des grands nombres :  $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \rightarrow \langle X \rangle$
- $P_X(x)dx = P_Y(y)dy$  pour  $Y = f(X)$
- théorème central limite :  $\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \frac{X_i - \mu_X}{\sigma_X} = Y_N$  et  $Y_N \rightarrow Z \hookrightarrow \mathcal{N}(0, 1)$

## Chapitre 2

### Marches aléatoires en dimension 1

## 2.1 Introduction

Robert Brown (1827).

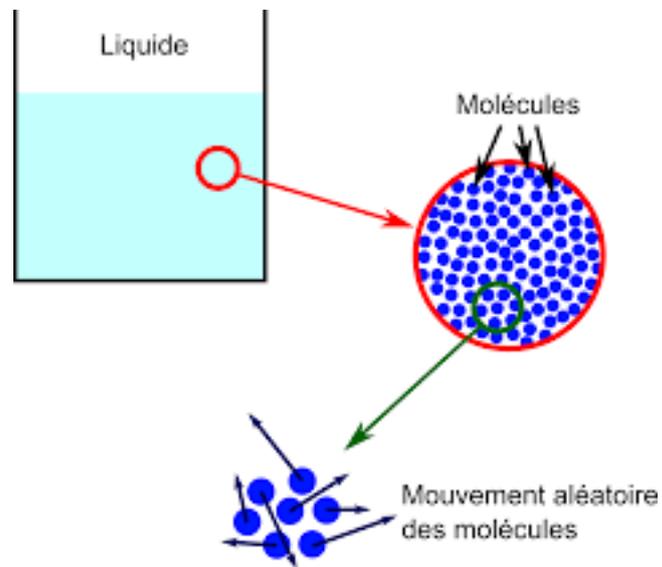


FIGURE 2.1 – Mouvement "complexe" décrit par Robert Brown

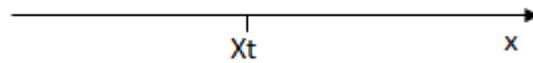


FIGURE 2.2 – Position de la particule à l'instant  $t$

On va supposer  $t = n\tau$ ,  $n \in \mathbb{N}$ .

$$X_{n\tau} = X_{(n-1)\tau} + D_{n\tau}$$

## 2.2 Rappels de calcul de probabilité dans le cas dénombrable

### 2.2.1 Moyenne d'une fonction de 2 v.a. conjointes

Soient  $X$  et  $Y$  deux v.a. de probabilité  $P_{X,Y}(x, y)$ .

$$\langle f(X, Y) \rangle \triangleq \sum_x \sum_y f(x, y) P_{X,Y}(x, y)$$

$\alpha/ f(X, Y) = g(X) + h(Y)$

$$\begin{aligned} \langle f(X, Y) \rangle &= \sum_y \sum_x [g(x) + h(y)] P_{X,Y}(x, y) \\ &= \sum_x g(x) \sum_y P_{X,Y}(x, y) + \sum_y h(y) \sum_x P_{X,Y}(x, y) \end{aligned}$$

$$\langle g(X) + h(Y) \rangle = \sum_x g(x) P_X(x) + \sum_y h(y) P_Y(y)$$

On en déduit la propriété suivante :

$$\langle g(X) + h(Y) \rangle = \langle g(X) \rangle + \langle h(Y) \rangle$$

$\beta/ f(X, Y) = g(X)h(Y)$

$$\langle f(X, Y) \rangle = \langle g(X)h(Y) \rangle = \sum_x \sum_y g(x)h(y) P_{X,Y}(x, y)$$

Si de plus les v.a.  $X$  et  $Y$  sont indépendantes,

$$\begin{aligned} \langle g(X)h(Y) \rangle &= \sum_x \sum_y g(x)h(y) P_X(x) P_Y(y) \\ &= [\sum_x g(x) P_X(x)] [\sum_y h(y) P_Y(y)] \end{aligned}$$

On en déduit la propriété suivante :

Si  $X$  et  $Y$  sont indépendantes,

$$\langle g(X)h(Y) \rangle = \langle g(X) \rangle \langle h(Y) \rangle$$

### 2.2.2 Moyenne et variance de la somme de 2 v.a.

Soit  $Z = X + Y$ .

$$\langle Z \rangle = \langle X \rangle + \langle Y \rangle$$

$$\mu_Z = \mu_X + \mu_Y$$

On définit :

$$\delta X \triangleq X - \langle X \rangle$$

$$\delta Y \triangleq Y - \langle Y \rangle$$

Variance :

$$\langle (Z - \langle Z \rangle)^2 \rangle \triangleq \sigma_Z^2 = \langle (X + Y - \langle X \rangle - \langle Y \rangle)^2 \rangle = \langle (\delta X + \delta Y)^2 \rangle$$

$$\begin{aligned} \sigma_Z^2 &= \langle \delta X^2 + \delta Y^2 + 2\delta X \delta Y \rangle \\ &= \langle \delta X^2 \rangle + \langle \delta Y^2 \rangle + 2\langle \delta X \delta Y \rangle \end{aligned}$$

On appelle covariance de  $X, Y$  :

$$\Gamma_{X,Y} \triangleq \langle \delta X \delta Y \rangle$$

On a donc :

$$\sigma_Z^2 = \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + 2\Gamma_{X,Y}$$

Si  $X$  et  $Y$  sont indépendantes,

$$\langle \delta X \delta Y \rangle = \langle \delta X \rangle \langle \delta Y \rangle$$

$$\text{mais } \langle \delta X \rangle = \langle X - \langle X \rangle \rangle = \langle X \rangle - \langle X \rangle = 0$$

$$\implies \Gamma_{X,Y} = 0$$

Ainsi, si  $X$  et  $Y$  sont indépendants,

$$\sigma_Z^2 = \sigma_X^2 + \sigma_Y^2$$

On appelle coefficient de corrélation :

$$\rho_{X,Y} \triangleq \frac{\Gamma_{X,Y}}{\sigma_X \sigma_Y}$$

Propriété :

$$\rho_{X,Y} \in [-1, 1]$$

## 2.3 Somme de $n$ v.a. indépendantes

On pose  $S_n = X_1 + X_2 + \dots + X_n$ .

$$\langle S_n \rangle = \langle X_1 \rangle + \langle X_2 \rangle + \dots + \langle X_n \rangle$$

$$\sigma_{S_n}^2 = \sigma_{X_1}^2 + \sigma_{X_2}^2 + \dots + \sigma_{X_n}^2$$

Si les  $X_i$  sont indépendantes et identiquement distribuées (i.i.d)

$$\forall j, \mu_j = \mu$$

$$\forall j, \sigma_{X_j}^2 = \sigma_X^2$$

$$\implies \langle S_n \rangle = n\mu \text{ et } \sigma_{S_n}^2 = n\sigma_X^2$$

## 2.4 Mouvement Brownien sur réseau à temps discret

On rappelle  $t = n\tau$  et  $X_n \in \mathbb{Z} \times d$ .

$$X_n = X_{n-1} + D_n$$

Si les  $D_n$  sont i.i.d. :

$$\langle X_n \rangle = n \langle D_j \rangle$$

$$\langle D_j \rangle \triangleq \langle D \rangle = m$$

$$\text{Donc } \langle X_n \rangle = nm$$

$$\sigma_{X_n}^2 = n\sigma_D^2 \text{ où } \sigma_D^2 = \langle (D - \langle D \rangle)^2 \rangle$$

Écriture "physique" :

$$t = n\tau \implies n = \frac{t}{\tau} \implies \langle X_n \rangle = \frac{m}{\tau} \times t$$

$$v \triangleq \frac{m}{\tau}$$

Équation aux dimensions :

$$\left[ \frac{m}{\tau} \right] = \frac{[m]}{[\tau]} = m/s \text{ homogène à une vitesse}$$

On définit le coefficient de diffusion :

$$\chi^2 \triangleq \frac{\sigma_D^2}{\tau}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{X_n}^2 &= \chi^2 \times t \\ [\chi^2] &= m^2/s\end{aligned}$$

$X(t) = X_n$  position à l'instant  $t$ .

$$\begin{aligned}\langle X(t) \rangle &= vt \\ \langle (X(t) - \langle X(t) \rangle)^2 \rangle &\triangleq \sigma_{X(t)}^2 = \chi^2 t \\ \sigma_{X(t)} &= \chi \sqrt{t}\end{aligned}$$

*Remarque* :  $v \neq 0$  brise la symétrie.

En l'absence de champ extérieur, le problème est invariant par la transformation  $x \rightarrow -x$

$\implies v = 0$

*Exemple 1* :

$$D_n = \begin{cases} d & \text{avec une proba de } \frac{1}{2} \\ -d & \text{avec une proba de } \frac{1}{2} \end{cases}$$

On cherche à déterminer  $v$  et  $\chi$  :

$$\begin{aligned}- \langle D_n \rangle &= \frac{1}{2}d - \frac{1}{2}d = 0, \text{ d'où } v = \frac{\langle D_n \rangle}{\tau} = 0. \\ - \langle D_n^2 \rangle &= \frac{1}{2}d^2 + \frac{1}{2}(-d)^2 = d^2\end{aligned}$$

On a donc  $\sigma_D^2 = \langle D_n^2 \rangle - \langle D_n \rangle^2 = d^2$ , et ainsi  $\chi^2 = \frac{\sigma_D^2}{\tau} = \frac{d^2}{\tau}$ .

D'où :

$$\chi = \frac{d}{\sqrt{\tau}}$$

Équation aux dimensions :

$$[\chi] = \frac{[d]}{[\sqrt{\tau}]} = \frac{m}{\sqrt{s}}$$

*Exemple 2* :

$$D_n = \begin{cases} d & \text{avec une proba de } \frac{1}{2} + \varepsilon \\ -d & \text{avec une proba de } \frac{1}{2} - \varepsilon \end{cases}$$

On cherche :

- le domaine de définition de  $\varepsilon$
- $v$
- $\chi$
- à interpréter ces résultats

Résolution :

$$\text{--- } \varepsilon \in \left[-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right]$$

$$\text{--- } \begin{aligned} \langle D_n \rangle &= \left(\frac{1}{2} + \varepsilon\right)d - \left(\frac{1}{2} - \varepsilon\right)d \\ &= 2d\varepsilon \end{aligned}$$

$$v = \frac{\langle D_n \rangle}{\tau} = \frac{2d\varepsilon}{\tau}$$

$$\text{--- } \langle D_n^2 \rangle = \left(\frac{1}{2} + \varepsilon\right)d^2 + \left(\frac{1}{2} - \varepsilon\right)d^2 = d^2$$

$$\langle D_n^2 \rangle - \langle D_n \rangle^2 = d^2 - (2d\varepsilon)^2 = d^2(1 - 4\varepsilon^2)$$

$$\chi = \frac{d\sqrt{1 - 4\varepsilon^2}}{\sqrt{\tau}}$$

--- Si  $\varepsilon = \left|\frac{1}{2}\right|$ , alors  $\chi = 0$ , ce qui est logique car  $\varepsilon = \left|\frac{1}{2}\right|$  implique que l'on ait l'une des deux probabilités étant certaine et l'autre nulle, donc aucune incertitude.

*Exemple 3 :*

$$D_n = uN$$

avec :

$$u = \begin{cases} +1 & \text{avec une proba de } \frac{1}{2} \\ -1 & \text{avec une proba de } \frac{1}{2} \end{cases}$$

et  $N$  variable de Poisson telle que :

$$P_N(n) = \frac{\theta^n}{n!} e^{-\theta}$$

Calculer  $v$  et  $\chi$

---

$$\begin{aligned} \langle D_n \rangle &= \langle u \cdot N \rangle = \langle u \rangle \cdot \langle N \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{D'où } v = \frac{\langle D_n \rangle}{\tau} = 0.$$

---

$$\begin{aligned} \langle D_n^2 \rangle &= \langle u^2 N^2 \rangle \\ &= \langle u^2 \rangle \cdot \langle N^2 \rangle \\ &= \langle N^2 \rangle \end{aligned}$$

On sait que  $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle$  pour les variables de Poisson, et

$$\langle N \rangle = \theta \implies \langle N^2 \rangle = \theta + \theta^2.$$

$$\chi^2 = \frac{\langle D_n^2 \rangle - \langle D_n \rangle^2}{\tau} = \frac{\theta + \theta^2}{\tau}$$

$$\chi = \sqrt{\frac{\theta + \theta^2}{\tau}}$$

## 2.5 M.A. avec pas variant continument

### 2.5.1 D.D.P.

Soient  $X$  et  $Y$  deux variables aléatoires de D.D.P. conjointe  $P_{X,Y}(x, y)$

$$\langle f(X, Y) \rangle = \iint f(x, y) P_{X,Y}(x, y) dx dy$$

On montre que :

$$\langle g(X) + h(Y) \rangle = \langle g(X) \rangle + \langle h(Y) \rangle$$

On peut avoir  $\langle g(X)h(Y) \rangle \neq \langle g(X) \rangle \langle h(Y) \rangle$  mais si  $X$  et  $Y$  sont indépendantes alors :

$$\langle g(X)h(Y) \rangle = \langle g(X) \rangle \langle h(Y) \rangle$$

### 2.5.2 M.A.

$$\langle X(t) \rangle = m_X(t) = v.t \text{ avec } v = \frac{m_D}{\tau} = \frac{\langle D_n \rangle}{\tau}$$

$$\langle X^2(t) \rangle - \langle X(t) \rangle^2 = \chi^2(t).t$$

$$\chi^2 = \frac{\langle D_n^2 \rangle - \langle D_n \rangle^2}{\tau}$$

$$m_D = \langle D_n \rangle = \int x P_D(x) dx$$

où  $P_D(d)$ =D.D.P du pas de  $D_n$

$$\sigma_D^2 = \langle D_n^2 \rangle - \langle D_n \rangle^2 = \int (x - m_D)^2 P_D(x) dx$$

Exemple :  $P_D(d) = \alpha \text{Rect}_{a,b}[d]$

Déterminer  $\alpha$ ,  $v$  et  $\chi$ .

— On sait que  $\int_{-\infty}^{+\infty} P_D(\varepsilon) d\varepsilon = 1$ .

Or  $\int_{-\infty}^{+\infty} \text{Rect}_{a,b}(\varepsilon) d\varepsilon = b - a$ .

D'où  $\alpha = \frac{1}{b-a}$ .

$$\langle D_n \rangle = \int_a^b \frac{x}{b-a} dx = \frac{1}{2(b-a)}(b^2 - a^2) = \frac{b+a}{2}$$

d'où  $v = \frac{b+a}{2\tau}$

$$\langle D_n^2 \rangle = \frac{1}{b-a} \int_a^b x^2 dx = \frac{(a+b)^2}{4}$$

$$\sigma_{D_n}^2 = \frac{(a-b)^2}{12}$$

$$\chi = \frac{b-a}{2\sqrt{3}\tau}$$

Exemples :

### 1. Fluctuation d'énergie

Hypothèses :

— on dispose de  $N$  atomes

— on note les niveaux d'énergie d'un atome  $\varepsilon_n$

— on suppose que  $\langle \varepsilon_n \rangle$  et  $\langle \varepsilon_n^2 \rangle$  existent

— il n'y a pas d'interaction entre les atomes

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \rightarrow \langle E \rangle = N \langle \varepsilon_n \rangle$$

$$\langle \delta E^2 \rangle \triangleq E - \langle E \rangle$$

$$\langle \delta E^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sigma_\varepsilon^2$$

$$\langle \delta E^2 \rangle = N \sigma_\varepsilon^2$$

$$\sigma_E = \sqrt{N} \sigma_\varepsilon$$

Si  $N = 10^{22}$ ,  $\sqrt{N} = 10^{11} \implies \frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \sim 10^{-11} \frac{\sigma_\varepsilon}{\langle \varepsilon \rangle}$

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma_\varepsilon}{\langle \varepsilon_n \rangle}$$

On s'attend donc à ce que pour les systèmes macroscopiques sans interaction, la valeur moyenne de l'énergie soit égale à la valeur observée avec une très bonne précision.

## 2. Moyennes des mesures

Soit  $d_i$  des variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées.

$$\hat{d} \triangleq \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_i$$

$$\langle \hat{d} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle d_i \rangle \implies \langle \hat{d} \rangle = \langle d \rangle$$

$$S_N \triangleq \sum_{i=1}^N d_i$$

$$\sigma_{S_N}^2 = N\sigma_d^2$$

Hypothèse implicite :  $\sigma_{d_i}^2$  existe.

$$\hat{d} = \frac{S_N}{N}$$

$$\sigma_{\hat{d}}^2 = \frac{\sigma_{S_N}^2}{N^2}$$

$$\sigma_{\hat{d}} = \frac{\sigma_d}{\sqrt{N}}$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_i = \hat{d}$$

$$\hat{\sigma}_d^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( d_i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N d_j \right)^2$$

$$\hat{\sigma}_{\hat{d}}^2 = \frac{\hat{\sigma}_d^2}{N}$$

## 2.6 Typologie des M.A.

$P_D(d|x_n, n)$  = probabilité ou D.D.P. d'observer un pas d'amplitude  $d$  sachant qu'au temps  $n\tau$  la particule est au point d'abscisse  $x_n$ .

Si  $P_D(d|x_n, n)$  est indépendante

- de  $n \rightarrow$  la marche aléatoire est dite stationnaire
- de  $x_n \rightarrow$  la m.a. est dite homogène
- des sites déjà visités, la m.a. est dite avec recouvrement

Cas des M.A. sans recouvrement

*Exemple* : polymères

Si on néglige les recouvrements :

$$d_N \sim \sqrt{N}\alpha \text{ où } \alpha = \text{distance entre 2 monômes}$$

Simulation numérique

$$\langle d \rangle \sim N^\beta \quad \beta > \frac{1}{2}$$

## 2.7 Application du théorème Central Limite

Soient  $X_1, X_2, \dots, X_N$  des v.a. indépendantes et identiquement distribuées.

$$Z_n = \frac{S_n - nm}{\sqrt{n}\sigma} \quad m = \langle X_i \rangle \triangleq \langle X \rangle$$

$$Z_n \xrightarrow[\mu \rightarrow \alpha]{v.a.} \mathcal{N}(0, 1)$$

D.D.P. :  $P_Z(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$

On écrit souvent en physique

$$P_{S_N}(s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma\sqrt{N}}} \exp\left(-\frac{(s - Nm)^2}{2N\sigma^2}\right)$$

Cette écriture est abusive, mais c'est une bonne approximation tant que

$$|S_N - Nm| \ll N^2 m^2$$

## Chapitre 3

### Diffusion et marche aléatoire en dimension $D > 1$

### 3.1 Équation de la diffusion en $D = 1$

#### 3.1.1 Cas d'une M.A. sur réseau (cas dénombrable)

$$t = n\tau$$

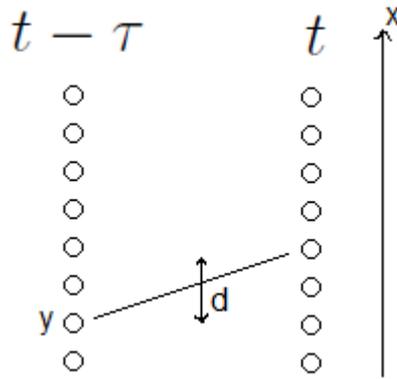


FIGURE 3.1 – M.A. sur réseau

$$P_t(x, t) = \sum_y P(y, t - \tau) P_\tau(d)$$

avec  $P_\tau(d)$  probabilité de faire un pas d'amplitude  $d$ .

Équation de Chapman Kolmogorov :

$$P(x, t) = \sum_d P(x - d, t - \tau) P_\tau(d)$$

$$P(x - d, t - \tau) \simeq P(x, t) - \frac{\partial P}{\partial t} \tau - \frac{\partial P}{\partial x} d + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} d^2$$

$$P(x, t) = \sum_d \left[ P(x, t) - \frac{\partial P}{\partial t} \tau - \frac{\partial P}{\partial x} d + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} d^2 \right] P_D(d)$$

Hypothèses :

$\left. \begin{array}{l} \tau \text{ est suffisamment petit} \\ d \text{ est suffisamment petit} \end{array} \right\}$  pour que le DL soit valable

$\tau$  est suffisamment grand pour qu'on puisse considérer que  $d$  résulte d'un grand nombre de déplacements élémentaires.

On rappelle les résultats issus du Chapitre 2 :

$$\sum_d dP_D(d) = v\tau = \langle d \rangle$$

$$\sum_d (d - \langle d \rangle)^2 P_D(d) = \chi^2 \tau$$

Après démonstration, on obtient l'équation de la diffusion suivante :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -v \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\chi^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

### 3.1.2 Cas d'une M.A. continue

$$d \in \mathbb{R}$$

$$P_D(d) = D.D.P.$$

$$\int \delta P_D(\delta) d\delta = v \cdot \tau = \langle \delta \rangle$$

$$\int (\delta - \langle \delta \rangle)^2 P_D(\delta) d\delta = \chi^2 \tau$$

On en déduit l'équation de Chapman Kolmogorov :

$$P(x, t) = \int P(x - \delta, t - \tau) P_D(\delta) d\delta$$

### 3.1.3 Analyse de l'équation de diffusion dans le cas isotrope

isotrope  $\triangleq$  toutes les directions sont équivalentes

$\rightarrow x$  et  $-x$  doivent être équivalents

L'équation de diffusion est irréversible car elle n'est pas invariante par  $t \rightarrow -t$  :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\chi^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

En revanche, l'équation de propagation d'ondes est réversible :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}$$

Solutions particulières quand la particule est en  $x = 0$  à  $t = 0$  :

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\chi\sqrt{t}}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\chi^2 t}\right]$$

### 3.1.4 Équation avec dérive

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -v \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\chi^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

en milieu infini et si la particule est en  $x = 0$  à  $t = 0$

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t\chi}} \exp\left[-\frac{(x - vt)^2}{2\chi^2 t}\right]$$

### 3.1.5 Exemple d'application

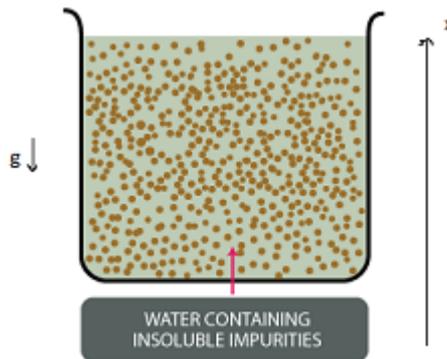


FIGURE 3.2 – La sédimentation

Analyse de la solution stationnaire :

$$\implies \frac{\partial P}{\partial t} = 0$$

$$v \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\chi^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

Posons  $Q(x, t) = \frac{\partial P}{\partial t}$

$$\rightarrow vQ = \frac{\chi^2}{2} \dot{Q} \text{ où } \dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

$$\rightarrow \frac{\dot{Q}}{Q} = \frac{2v}{\chi^2}$$

$$Q(x) = Q(0)e^{+\frac{2v}{\chi^2}x} + Q(\infty)$$

$$\frac{dP}{dx} = Q(0)e^{+\frac{2v}{\chi^2}x}$$

$$\implies P(x) = Ae^{\frac{2v}{x^2}x} + cste$$

$$P(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$$

Cherchons  $v$ .

$$m\ddot{x} - \mu\dot{x} = mg$$

On a une solution stationnaire  $\iff \ddot{x} = 0$ .

$$v = -\frac{mg}{\mu}$$

### 3.2 M.A. et diffusion en $D > 1$

$$x \rightarrow \bar{r} = \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_D \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\sum_{i=1}^D v_i \frac{\partial P}{\partial r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^D \sum_{j=1}^D \chi_{ij}^2 \frac{\partial^2 P}{\partial r_i \partial r_j}$$

Cas isotrope :

$$v_i = 0$$

$$\chi_{ij} = \chi \delta_{ij}$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\chi^2}{2} \sum_{i=1}^D \frac{\partial^2 P}{\partial r_i^2} \triangleq \frac{\chi^2}{2} \nabla^2 P$$

Solution en milieu infini quand la particule est en  $\bar{r} = 0$  à  $t = 0$  :

$$P(\bar{r}, t) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi t\chi})^D} \exp\left[-\frac{\sum_{i=1}^D r_i^2}{2\chi^2 t}\right]$$

cas D=3

$$\bar{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow P(x, y, z, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi t\chi}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\chi^2 t}\right] \times \frac{1}{\sqrt{2\pi t\chi}} \exp\left[-\frac{y^2}{2\chi^2 t}\right] \times \frac{1}{\sqrt{2\pi t\chi}} \exp\left[-\frac{z^2}{2\chi^2 t}\right] \\ &= P_X(x, t) \times P_Y(y, t) \times P_Z(z, t) \end{aligned}$$

### 3.3 Effet dimensionnel en fonction de $D$

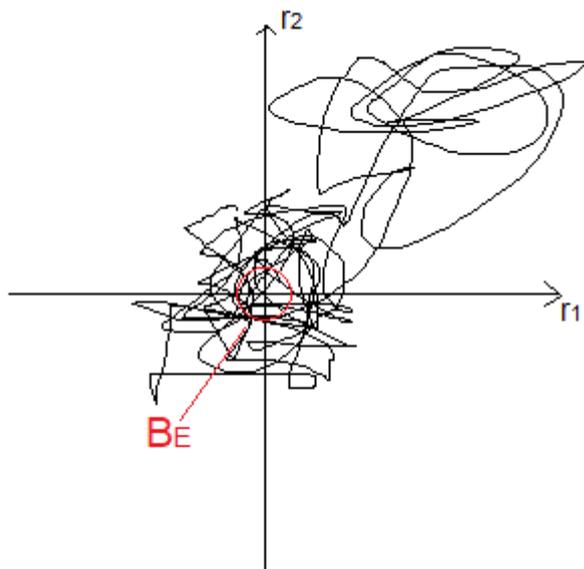


FIGURE 3.3 – M.A. avec  $D=2$

On pose  $\bar{R}_t$  la position à l'instant  $t$  de la M.A.

$$Proba[\bar{R}_t \in B_E] = \iint_{B_E} P(\bar{r}, t) d\bar{r}$$

$$\forall t \geq t_0, u_t = \begin{cases} 1 & \text{si } \bar{R}_t \in B_E \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$N_{t_0} = \sum_{t \geq t_0} u_t \rightarrow \langle N_{t_0} \rangle = \sum_{t \geq t_0} \langle u_t \rangle$$

$$\langle N_{t_0} \rangle = \sum_{t \geq t_0} Proba[\hat{R}_t \in B_\varepsilon]$$

si  $B_\varepsilon$  est petit,  $P(\hat{r}, t) \sim \frac{1}{(\sqrt{2\pi t\chi})^D}$

Donc  $Proba[\hat{R}_t \in B_\varepsilon] = |B_\varepsilon| \times \frac{1}{(\sqrt{2\pi t\chi})^D}$ .

$$\langle N_{t_0} \rangle = A \sum_{n \geq n_0} \frac{1}{(\sqrt{n\tau})^D} = A' \sum_{n \geq n_0} \frac{1}{n^{\frac{D}{2}}} = A' S_{n_0}$$

$$S_{n_0} \sim \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{+\infty} \frac{1}{t^{\frac{D}{2}}} dt \text{ ne converge que si } D > 2$$

## Chapitre 4

# Introduction à la physique statistique

## 4.1 Notion d'espace des configurations

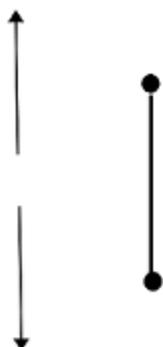


FIGURE 4.1 – Exemple d'un spin d'Ising

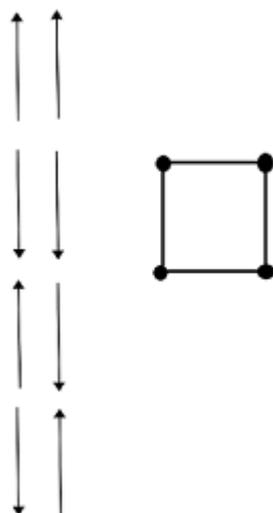


FIGURE 4.2 – Exemple de 2 spins d'Ising

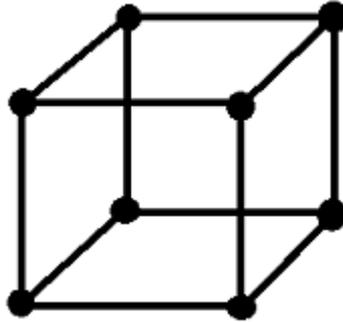


FIGURE 4.3 – Exemple avec 3 spins d’Ising

Sur ces 3 figures, on représente une configuration possible par 1 point. L’espace des configurations correspond au sommet d’un hypercube en dimension  $N$ .

*Exemple 2* : système constitué de  $N$  atomes

Espace des configurations : espace de  $6N$  dimensions, car l’état d’un atome

est déterminé par  $\bar{\alpha} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ \dot{x} \\ \dot{y} \\ \dot{z} \end{pmatrix} (t_0)$

Si on connaît  $\bar{\alpha}(t_0)$ , on connaît  $\bar{\alpha}(t), \forall t \geq t_0$ .

Pour  $N$  atomes,  $\bar{X}(t) = [x_1(t) \dots \dot{x}_1(t) \dots z_N(t)] \in \mathbb{R}^{6N}$

Dans le cadre de la mécanique classique, il existe un opérateur d’évolution déterministe :

$$\bar{X}(t) = \chi_t[\bar{X}(0)]$$

Propriété 1

Une trajectoire ne peut pas se couper dans le cadre de la mécanique classique. En effet, si c’était le cas, on ne pourrait plus déterminer ce qui se passe.

Propriété 2

$\chi_t^{-1} = \chi_{-t} \rightarrow$  les équations de la mécanique sont réversibles.

Ergodicité :

Soit  $\Omega$  l'espace des configurations. Un système est dit **ergodique** si les seuls sous espaces de  $\Omega$  invariants par l'opérateur d'évolution sont  $\emptyset$  et  $\Omega$ .

L'ensemble  $\omega$  est dit **invariant** par  $\chi_t$  si  $\forall Y \in \omega, \chi_t(Y) \in \omega, \forall t$ .

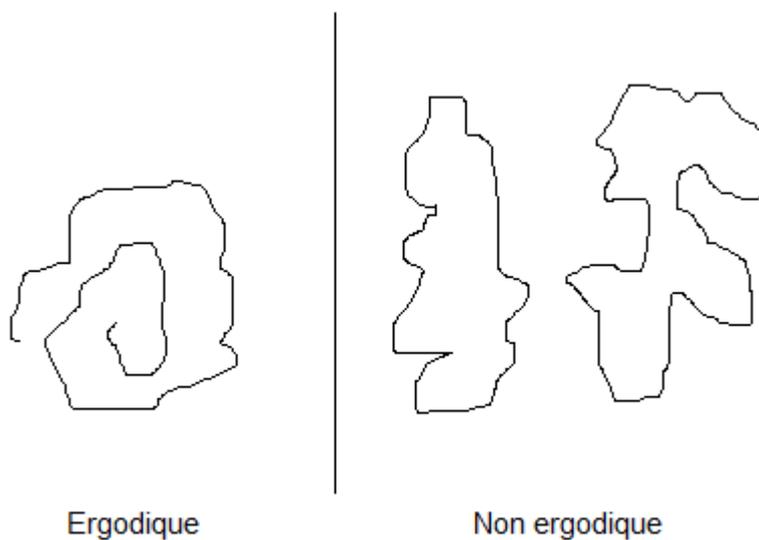


FIGURE 4.4 – Représentation schématique

*Remarque :* au cours de son évolution, un système ergodique va visiter toutes les configurations de  $\Omega$ .

*Remarque :* en mécanique, nos hypothèses impliquent qu'on considère un système isolé.

## 4.2 Les différentes moyennes en physique statistiques

### 4.2.1 Moyennes en fonction du temps

$M(\bar{X}(t)) \triangleq$  une fonction de l'état du système

*Exemples* : la position du centre de gravité d'un gaz, l'aimantation, la polarisation électrique. . .

Moyenne en fonction du temps  $t$  :

$$\overline{M(\bar{X}(t))}^{(T_1, T_2)} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} M(\bar{X}(t)) dt$$

C'est une moyenne que l'on mesure.

$$\overline{M(\bar{X}(t))} \triangleq \lim_{\substack{T_1 \rightarrow -\infty \\ T_2 \rightarrow +\infty}} \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} M(\bar{X}(t)) dt$$

### 4.2.2 Moyenne statistique

On introduit la  $\left\{ \begin{array}{l} \text{DDP si } \bar{X}(t) \text{ varie continuellement.} \\ \text{loi de probabilité si } \bar{X}(t) \text{ prend des valeurs dénombrables.} \end{array} \right.$

$$P_t(\bar{X}) = \begin{cases} \text{DDP} \\ \text{probabilité} \end{cases} \text{ de trouver le système dans l'état } \bar{X} \text{ à l'instant } t.$$

$$\text{Alors } \langle M[\bar{X}(t)] \rangle = \int M[\bar{X}] P_t[\bar{X}] d\bar{X}$$

Dans le cas dénombrable,  $\langle M[\bar{X}(t)] \rangle = \sum_{\bar{X} \in \Omega} M(\bar{X}) P_t[\bar{X}]$ .

### 4.2.3 Conséquences de l'ergodicité

Si le système est ergodique,  $\overline{M(\bar{X}(t))}$  ne dépend pas de l'état  $\bar{X}(0)$ .  
Le verre et le caoutchouc ne sont pas ergodiques (ils se dégradent, coulent, changent de phase. . .).

#### 4.2.4 Stationnarité

Un système est dit stationnaire si  $P_t(\bar{X})$  ne dépend pas de  $t$ .  
*Conséquence* :  $\langle M[\bar{X}(t)] \rangle$  ne dépend pas de  $t$ .  
On admettra que pour les systèmes ergodiques et stationnaires :

$$\langle M(\bar{X}(t)) \rangle = \overline{M(\bar{X}(t))}$$

# Chapitre 5

## Distribution micro-canonique

## 5.1 Définitions et hypothèses

Le système n'échange pas d'énergie et de particule avec l'extérieur.

$H(\bar{X}) \triangleq$  énergie du système quand il est dans l'état  $\bar{X}$

$H(\bar{X}) = E \iff$  seuls les états pour lesquels  $H(\bar{X}) = E$  possèdent une probabilité non nulle.

$$P(\bar{X}) = \begin{cases} \frac{1}{\widetilde{N}_E} & \text{si } H(\bar{X}) = E \\ 0 & \text{si } H(\bar{X}) \neq E \end{cases} \quad \text{avec } \widetilde{N}_E \text{ le nombre d'états pour lesquels } H(\bar{X}) = E$$

En mécanique classique,  $P(\bar{X}) = cste$ , car c'est une DDP.

Pour Boltzmann, l'entropie est  $S = k_B \ln(\widetilde{N}_E)$ .

*Exemple* : spin d'Ising

$N$  spins  $\rightarrow 2^N = \widetilde{N}_E$ , alors  $S = Nk_B \ln(2)$ .

## 5.2 Entropie partielle

$m[\bar{X}] \triangleq$  une grandeur qui définit le système (aimantation, polarisation...)

$$\omega[\bar{m}]dm = \text{card} \{ \bar{X} | m[\bar{X}] \in [\bar{m}; \bar{m} + dm] \}$$

$$S(\bar{m}) = k_B \ln[\omega(\bar{m})dm]$$

Probabilité de trouver  $m \simeq \bar{m}$  (avec une précision  $dm$ )  $= \frac{\omega(\bar{m})dm}{\widetilde{N}_E}$

Un système isolé préparé avec  $m(\bar{X}) \in [m_0; m_0 + dm]$  évolue afin de maximiser son entropie partielle : c'est le principe du maximum d'entropie.

## 5.3 Équilibres

### 5.3.1 Contexte général



FIGURE 5.1 – Système isolé

Hypothèses :

$$x_T = x_1 + x_2$$

$$S_T = S_1(x_1) + S_2(x_2)$$

$$\tilde{N} = \tilde{N}_1 \cdot \tilde{N}_2$$

$\tilde{N}$  : nombre total de configurations

$\tilde{N}_j$  : nombre total de configurations de la partie  $j$

$$\begin{aligned} \text{À l'équilibre, } S_1(x_1) \text{ est maximal} &\implies \frac{\partial S_T}{\partial x_1} = 0 \\ &\implies \frac{\partial S_1}{\partial x_1}(x_1) = 0 \\ &\implies \frac{\partial S_1}{\partial x_1}(x_1) + \underbrace{\frac{\partial S_2}{\partial x_1}(x_T - x_1)}_{-\frac{\partial S_2}{\partial x_2}(x_2)} = 0 \\ &\implies \frac{\partial S_1}{\partial x_1}(x_1) = \frac{\partial S_2}{\partial x_2}(x_2) \quad \text{avec } x_2 = x_T - x_1 \end{aligned}$$

### 5.3.2 Équilibre thermique

$$x_i = E_i \quad E_1 + E_2 = E_T$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

En thermodynamique, on a  $dE = TdS$ .

Définition :  $\frac{1}{T_i} = \frac{\partial S_i}{\partial E_i}$

Résultat 1 : A l'équilibre thermodynamique on doit avoir  $T_1 = T_2$ .

Résultat 2 : Hors équilibre, on doit avoir  $dS_T \geq 0$ .

$$\implies \partial S_T = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 \text{ mais } dE_1 = -dE_2$$

$$dS_T = \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right) dE_1 \geq 0$$

$$dS_T = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 \geq 0$$

Si  $T_1 > T_2$ ,  $dE_1 < 0$ .

L'énergie part du corps chaud vers le corps froid.

### 5.3.3 Équilibre mécanique

$$\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2}. \text{ On pose } \frac{\partial S_i}{\partial V_i} = \frac{P_i}{T_i}.$$

$$[S] = \text{J.K}^{-1}$$

$$[P] = \frac{[S][T]}{[V]} \implies [P][V] = \text{J}$$

À l'équilibre,  $T_1 = T_2$  et  $P_1 = P_2$ .

### 5.3.4 Équilibre chimique

$$x_i = N_i \text{ (nombre de particules)} \quad N_1 + N_2 = N_T$$

À l'équilibre,  $\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2}$ . On pose  $\frac{\mu_i}{T_i} = \frac{\partial S_i}{\partial E_i}$ .

$\mu_i \triangleq$  potentiel chimique à l'équilibre  $T_1 = T_2$  et  $\mu_1 = \mu_2$ .

$$dS_T = \frac{\partial S_T}{\partial E} dE + \frac{\partial S_T}{\partial V} dV + \frac{\partial S_T}{\partial N} dN$$

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

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

# Chapitre 6

## Distribution canonique

## 6.1 Distribution canonique

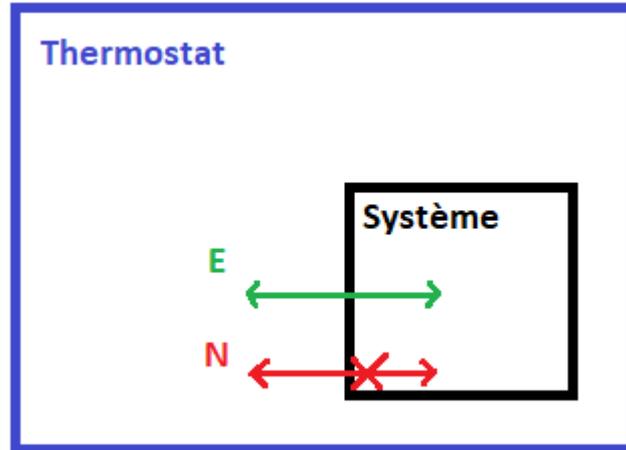


FIGURE 6.1 – Le système est en équilibre avec un thermostat (beaucoup plus grand) avec lequel il peut échanger de l'énergie mais pas de particule.

Le thermostat et le système sont isolés, on peut donc leur appliquer la statistique micro-canonique.

$$\underbrace{\text{État du système}}_X + \underbrace{\text{Thermostat}}_Y = (X, Y)$$

$P(X, Y) = \frac{1}{\tilde{N}}$ , avec  $\tilde{N}$  le nombre total de configurations.  
Si l'état du système est fixe,

$$H_\Lambda[Y] + H_\Gamma[X] = E_T$$

Quand  $X$  est fixé,  $H_\Lambda[Y] = E_T - H_\Gamma[X]$ .

$P(Y|X) = \frac{1}{\tilde{N}(X)}$ , avec  $\tilde{N}(X)$  le nombre de configurations quand  $X$  est fixé.

Or  $P(X, Y) = P(Y|X)P(X) \implies P(X) = \frac{P(X, Y)}{P(Y|X)}$

$$\implies P(X) = \frac{\tilde{N}(X)}{\tilde{N}}$$

$$S_T = k_B \ln(\tilde{N}) \implies \tilde{N} = e^{\frac{S_T}{k_B}}$$

$$S_\Lambda[X] = k_B \ln(\tilde{N}(X)) \implies \tilde{N}(X) = e^{\frac{S_\Lambda[X]}{k_B}}$$

$$P(X) = \frac{e^{\frac{S_\Lambda[X]}{k_B}}}{e^{\frac{S_T}{k_B}}}$$

$$S_\Omega(E_\Omega) = S(E_\Gamma - H_\Gamma(X))$$

$$S_\Omega(H_\Gamma[X]) = S_\Omega(0) + \frac{\partial S_\Omega}{\partial H[X]} H_\Gamma[X]$$

$$S_\Omega[X] = S_\Omega(0) - \frac{\partial S}{\partial E_\Omega} H_\Lambda[X]$$

$$P(X) = A e^{\frac{S_\Omega(0)}{k_B}} e^{-\frac{H_\Gamma(X)}{k_B T}}$$

$$P(X) = \frac{e^{-\frac{H_\Omega(X)}{k_B T}}}{Z}$$

On introduit  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et on note  $Z = Z_\beta$ .

On en déduit :

$$P_\beta(X) = \frac{e^{-\beta H_\Omega(X)}}{Z_\beta}$$

$$Z_\beta =? \quad \sum_X P_\beta(X) = 1$$

$$Z_\beta = \sum_X e^{-\beta H_\Omega(X)}$$

Statistique de Gibbs - Distribution canonique

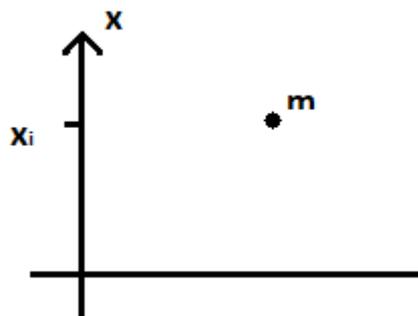


FIGURE 6.2 – Exemple de sédimentation

$$\sum_{i=1}^N mgx_i = H[X]$$

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix}$$

$$P_\beta(X) = \frac{e^{-\beta mg \sum_{i=1}^N x_i}}{Z_\beta} = \frac{1}{Z_\beta} \prod_{i=1}^N e^{-\beta mg x_i}$$

$$Z_\beta = \int_{x_1} \dots \int_{x_N} e^{-\beta mg \sum_{i=1}^N x_i} dx_1 \dots dx_N$$

$$Z_\beta = \int_{x_1} e^{-\beta mg x_1} dx_1 \times \dots \times \int_{x_N} e^{-\beta mg x_N} dx_N$$

$$P_\beta(X) = P_\beta(x_1, \dots, x_N)$$

$$P_\beta(x_1) = \int_{x_2} \dots \int_{x_N} P(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N$$

$$P_\beta(x_1) = \frac{e^{-\beta mg x_1}}{z_\beta} \quad \text{où } z_\beta = \int_{x_1} e^{-\beta mg x_1} dx_1$$

On a vu avec l'équation de diffusion que  $P(X) = \frac{1}{k} e^{-\frac{x}{k}}$  avec  $k = \frac{\mu \chi^2}{Zmg}$ .

Ici,  $P_\beta(x) = e^{-\beta mg x}$

$$\implies \frac{\mu \chi^2}{Zmg} = \frac{1}{\beta mg} = \frac{k_B T}{mg}$$

$$\implies \frac{\chi^2}{2} = \frac{k_B T}{\mu}$$

Pour une particule sphérique, la formule de Stockes donne :

$$\mu = 6\pi\eta a$$

avec  $a$  le rayon caractéristique et  $\eta$  la viscosité. D'où

$$\frac{\chi^2}{2} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

## 6.2 Relation avec la thermodynamique

$$\begin{aligned}\langle H[X] \rangle &= \sum_X e^{\frac{-\beta H[X]}{Z_\beta}} H[X] \\ \langle H[X] \rangle &= \sum_X \frac{-\partial_\beta e^{-\beta H[X]}}{Z_\beta} \\ &= -\partial_\beta \sum_X \frac{e^{-\beta H[X]}}{Z_\beta} \\ &= -\frac{\partial_\beta Z_\beta}{Z_\beta} \\ \implies \langle H[X] \rangle &= -\partial_\beta \ln(Z_\beta)\end{aligned}$$

$Z_\beta$  va avoir un rôle central, c'est une fonction de partition.

Entropie :

$$\begin{aligned}P_\beta[X] &= \frac{\tilde{N}[X]}{\tilde{N}} \\ k_B \ln(\tilde{N}) &= k_B \ln(\tilde{N}[X]) - k_B \ln(P_\beta[X]) \\ S_T &= S_\Omega(X) - k_B \ln(P_\beta[X])\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle S_T \rangle_X &= \langle S_\Omega[X] \rangle_X - k_B \langle \ln(P_\beta[X]) \rangle \\ \text{où } \langle S_\Omega[X] \rangle &= \sum_X P_\beta(X) S_\Omega(X) \text{ est l'entropie moyenne du thermostat.} \\ -k_B \sum_X P_\beta(X) \ln(P_\beta(X)) &= S_{\text{totale}} - S_{\text{thermostat}} \\ &= \text{entropie du système}\end{aligned}$$

Si on admet (comme le postule la thermodynamique) que l'entropie est additive :

$$S_\Gamma = -k_B \sum_X P_\beta(X) \ln(P_\beta(X))$$

Hors d'équilibre, on avait  $S_\Gamma = -k_B \sum_X P(X) \ln(P(X))$

A l'équilibre :

$$\begin{aligned}S_\beta &= -k_B \sum_X \frac{e^{-\beta H[X]}}{Z_\beta} \ln\left(\frac{-\beta H[X]}{Z_\beta}\right) \\ S_\beta &= -k_B \sum_X \frac{e^{-\beta H[X]}}{Z_\beta} (-\beta) H(X) - k_B \sum_X \frac{e^{-\beta H[X]}}{Z_\beta} (-\ln(Z_\beta)) \\ S_\beta &= \frac{1}{T} \langle H(X) \rangle + k_B \ln(Z_\beta) \\ E_\beta - TS_\beta &= -k_B T \ln(Z_\beta) \\ F_\beta &= -k_B T \ln(Z_\beta)\end{aligned}$$

$F_\beta$  est l'énergie libre.

## 6.3 Couples de grandeurs intensives/extensives conjuguées

Le produit doit être homogène à l'énergie.

mécanique	$P$	$V$
	$F$	$\rho$
électricité	$V$	$Q$
magnétisme	$h$	$M$ (aimantation)
chimique	$\mu$	$N$

### 6.3.1 Valeur moyenne à l'équilibre d'une grandeur macroscopique

$M[X]$  : valeur de la grandeur macroscopique quand le système est dans la configuration  $X$ .

$M_\beta = \langle M[X] \rangle_\beta$  : moyenne avec la loi de Gibbs et à la température  $T$  telle que  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Exemples :

$M[X]$  : aimantation  
 polarisation électrique  
 charge électrique  
 déformation

La physique microscopique nous montre que souvent :

$$H_h[X] = H_0[X] - hM[X]$$

$$M_\beta = \sum_{x \in \Omega} M[X] \frac{\exp(-\beta [H_0[X] - hM[X]])}{Z_{\beta,h}}$$

où  $Z_{\beta,h} = \sum_{x \in \Omega} \exp(-\beta [H_0[X] - hM[X]])$

$$M_\beta = \frac{1}{\beta} \partial_h \ln(Z_{\beta,h})$$

$$M_\beta = -\partial_h F_{\beta,h}$$

$$dF_{\beta,h} = -S_{\beta,h} dT - P_{\beta,h} dV - M_{\beta,h} dh$$

### 6.3.2 Susceptibilité

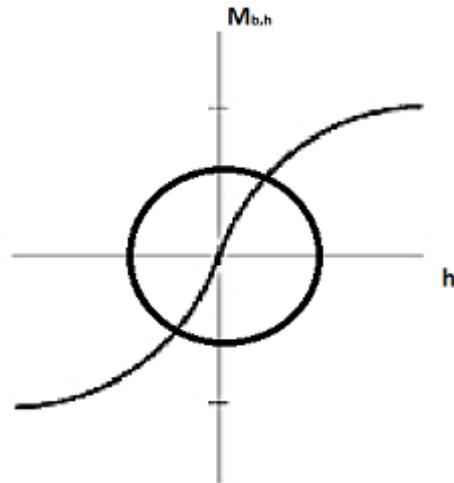


FIGURE 6.3 – Hypothèse si  $M_{\beta,0} = 0$

$$M_{\beta,h} = M_{\beta,0} + \frac{\partial M_{\beta,h}}{\partial h} h + \dots$$

Si  $|h| \ll 1$ ,  $M_{\beta,h} = \chi_{\beta} h$

### 6.3.3 Fluctuation à l'équilibre thermodynamique

$\sigma_M^2$  : variance des fluctuations de  $M[X]$ .  $\sigma_M^2 = \langle (M[X] - \langle M[X] \rangle)^2 \rangle$

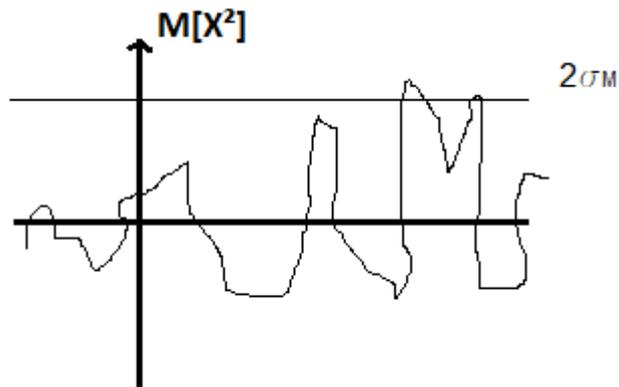


FIGURE 6.4 –

On montre que :

$$\sigma_M^2 = k_B T \chi$$
$$Z = \sum_{x \in \Omega} e^{-\beta H[X]}$$

# Chapitre 7

## Exemples d'application

## 7.1 Système de particules sans interaction et discernables

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_i \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix} \quad \text{avec } x_i \text{ l'état de la particule } n_i$$

sans interaction  $\implies H[X] = \varepsilon_1(x_1) + \varepsilon_2(x_2) + \dots + \varepsilon_N(x_N) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(x_i)$

Quand il existe des interactions, on peut par exemple avoir

$$H[X] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(x_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathcal{A}(x_i, x_j) + \dots$$

$$Z_\beta = \sum_X e^{-\beta H[X]} = \sum_{x_1} \sum_{x_2} \dots \sum_{x_N} e^{-\beta(\varepsilon_1(x_1) + \dots + \varepsilon_N(x_N))}$$

$$Z_\beta = \left( \sum_{x_1} e^{-\beta \varepsilon_1(x_1)} \right) \times \dots \times \left( \sum_{x_N} e^{-\beta \varepsilon_N(x_N)} \right)$$

$$Z_\beta = z_1 z_2 \dots z_N$$

Dans ce cas, il suffit de calculer  $z_i = \sum_{x_i} e^{-\beta \varepsilon_i(x_i)}$ . Si de plus les particules sont identiques,  $\varepsilon_i(x_i) = \varepsilon(x_i)$ , donc  $z = \sum_x e^{-\beta \varepsilon(x)}$ .

$$Z_\beta = z^N$$

Si les particules sont sans interaction et discernables,

$$P_i(x_i) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i(x_i)}}{z_i}$$

## 7.2 Exemple du système à deux niveaux

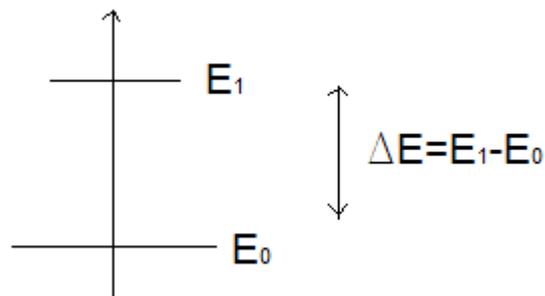


FIGURE 7.1 – Système à 2 niveaux

Hypothèse : les particules sont identiques et discernables.

$$z_\beta = e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} = e^{-\beta E_0}(1 + e^{-\beta \Delta E})$$

$$F_\beta = -k_B T N \ln(1 + e^{-\beta \Delta E}) + N E_0$$

$$E_\beta = U_\beta = -\partial_\beta(\beta F_\beta)$$

$$E_\beta = N \frac{\Delta E e^{-\beta \Delta E}}{1 + \beta e^{-\beta \Delta E}} + N E_0$$

si  $T \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow \infty$ , donc  $E_\beta \rightarrow N E_0$

si  $T \rightarrow \infty$ ,  $\beta \rightarrow 0$ , donc  $E_\beta \rightarrow N \frac{(E_1 + E_0)}{2}$

$$F = E - TS$$

$$= U - TS$$

$$\implies TS = E - F \implies S = \frac{E - F}{T}$$

$$S_\beta = k_B N \ln(1 + e^{-\beta \Delta E}) + \frac{N \Delta E}{T} \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}}$$

Si  $T \rightarrow 0$ ,  $\beta \rightarrow \infty$ , donc  $S_\beta \rightarrow 0$ . Quand  $T \rightarrow 0$ ,  $X \rightarrow 1$  seule configuration.

Si  $T \rightarrow +\infty$ ,  $\beta \rightarrow 0$ , donc  $S_\beta = k_B N \ln(2)$ . Quand  $T \rightarrow +\infty$ , tous les états sont équiprobables, on a donc  $2^N$  configurations.

$$k_B \ln(\widetilde{N}_E) = N k_B \ln(2) \implies \widetilde{N}_E = 2^N$$

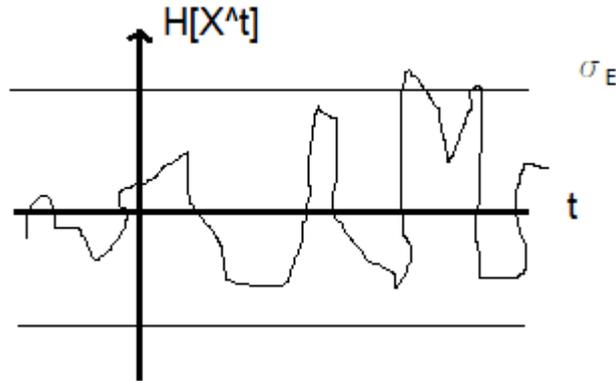


FIGURE 7.2 – Variance des fluctuations de l'énergie

$$\sigma_E^2 = -\partial_\beta E_\beta$$

$$\sigma_E^2 = \frac{N\Delta E^2 e^{-\beta\Delta E}}{(1+e^{-\beta\Delta E})^2} \implies \sigma_E = A\sqrt{N}$$

- $\sigma_E$  est négligeable devant les différences d'énergie entre  $T = 0$  et  $T = +\infty$ .
- $\sigma_E^2$  ne dépend que de  $\frac{\Delta E}{k_B T}$ .
- $\sigma_E$  est maximal quand  $T \rightarrow +\infty$ .

### 7.3 Remarque sur la théorie des gaz parfaits

Soit une particule dans une boîte cubique de côté  $L$  et de masse  $m$ .

$$E_{nx,ny,nz} = \frac{k_B^2}{8mL^2}(nx^2 + ny^2 + nz^2)$$

$(nx, ny, nz) \in \mathbb{N}^3$

Fonction de partition pour une particule :

$$z_\beta = \sum_{nx \geq 0} \sum_{ny \geq 0} \sum_{nz \geq 0} \exp\left(-\frac{\beta k_B^2}{8mL^2}(nx^2 + ny^2 + nz^2)\right)$$

Si  $T$  n'est pas trop petit, on peut remplacer les sommes par des intégrales :

$$z_\beta = bV \sqrt[3]{k_B T} \text{ avec } b = \left(\frac{2\pi m}{k_B}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ et où } V = L^3$$

$$\text{D'où } E_\beta = \frac{3}{2} N k_B T$$

Interprétation : on a  $N$  particules, et chaque particule a 3 degrés de liberté.  
 $\implies E_\beta = N \times 3 \times (\frac{1}{2}k_B T)$

Entropie :  
 $S = Nk_B \ln(V) + NA$

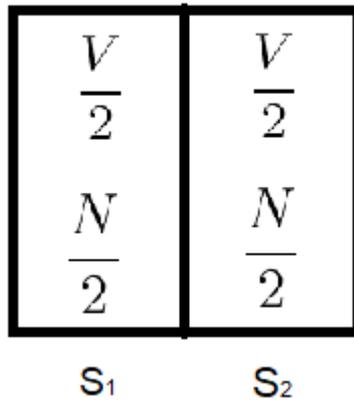


FIGURE 7.3 – Système divisé en 2 sous systèmes

$$S_1 + S_2 = \frac{N}{2}k_B \ln\left(\frac{V}{2}\right) + \frac{N}{2}A + \frac{N}{2}k_B \ln\left(\frac{V}{2}\right) + \frac{N}{2}A$$

$$z_\beta = bV \sqrt[3]{k_B T} \text{ avec } b = \left(\frac{2\pi m}{k_B^2}\right)^{\frac{3}{2}} \text{ et } V = L^3.$$

Avec la paroi :

$$S_1 + S_2 = Nk_B \ln\left(\frac{V}{2}\right) + NA$$

$$\Delta S = k_B N \ln(2)$$

Sans la paroi :

$$S_T = Nk_B \ln(V) + NA$$

$$\Delta S = S_T - S_1 - S_2 = k_B N (\ln(V) - \ln\left(\frac{V}{2}\right)) = k_B N \ln(2)$$

Il faut considérer ici que les particules sont indiscernables, c'est un postulat de la physique quantique.

Avec  $Z = \frac{z^N}{N!}$ ,  $S = k_B N \ln\left(\frac{V}{N}\right) + NA$  : il n'existe plus d'entropie de mélange.

## Chapitre 8

# Distribution grand canonique et quantique

## 8.1 Statistique grand canonique

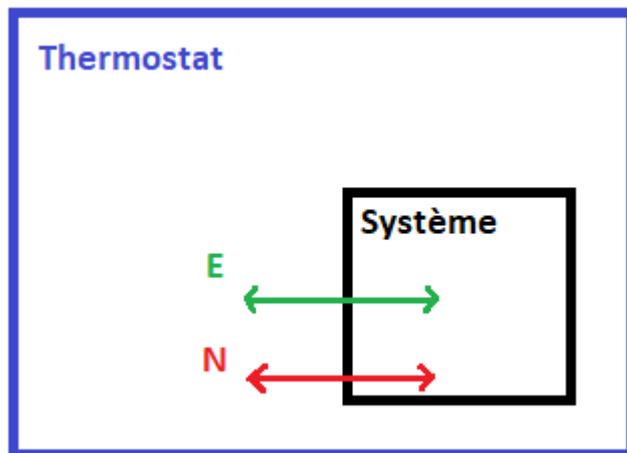


FIGURE 8.1 – Statistique grand canonique

La différence avec la statistique canonique est qu'il peut y avoir des échanges de particules (voir Figure 6.1 et Figure 8.1).

$X$  : configuration avec un vecteur de dimension variable.

$$P_{\beta}(X) = \frac{e^{-\beta(H[X]-\mu N[X])}}{H_{\beta,\mu}}$$

Où  $H[X]$ =énergie quand le système est dans l'état  $X$

$N[x]$ =nombre de particules quand le système est dans l'état  $X$

$\mu$ =potentiel chimique

Fonction de grande partition :

$$\Psi_{\beta,\mu} = -k_B T \ln(H_{\beta,\mu})$$

$$E_{\beta,\mu} = \sum_X H[X] P_{\beta}[X]$$

$$N_{\beta,\mu} = \sum_X N[X] p_{\beta}[X]$$

On montre que  $N_{\beta,\mu} = -\partial_{\mu} \Psi_{\beta,\mu}$ .

$$H_{\beta,\mu} = \sum_X \exp(-\beta(H[X] - \mu N[X]))$$

Preuve : analogue à celle du canonique mais en considérant  $N[X]$  (nombre de particules) pouvant varier.

$H[X]$ =énergie de la configuration  $X$

$N_{\beta,\mu} = \langle N[X] \rangle_{\beta,\mu} = \partial_{\mu} k_B T \log(H_{\beta,\mu})$  et le grand potentiel est  $-k_B T \log(H_{\beta,\mu})$ .

Exemple de l'absorption :

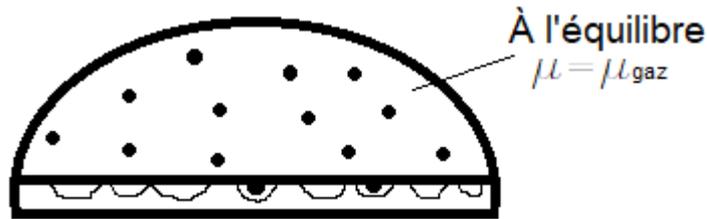


FIGURE 8.2 – Le système est constitué des molécules sur la surface

Modèle : énergie du site  $n_i = \begin{cases} 0 & \text{si } n_i = 0 \\ -\varepsilon & \text{si } n_i = 1 \end{cases}$

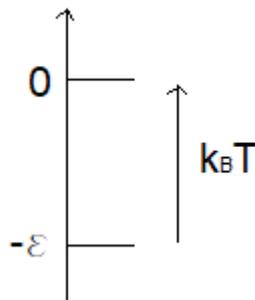


FIGURE 8.3 – Modèle

Fonction de grande partition :

$H_{\beta,\mu} = \Theta^{N_S}$  avec  $\Theta = 1 + \beta(\mu + \varepsilon)$  et  $N_S$  le nombre de sites.

Problème : que dire de  $\mu$  ?

On a pour un gaz parfait :

Énergie libre  $F_\beta = -Nk_B T [\ln(\frac{V}{N}) + \ln(b) + 1]$ , avec  $b = \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{k_B}\right)^3$

Or  $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$ , donc  $\mu = k_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ , où  $P_0 = k_B T b$

$N_{\beta,\mu} = \langle N[X] \rangle_{\beta,\mu} = -\partial_\mu \Psi$

$\implies N_{\beta,\mu} = N_S \frac{e^{\beta(\mu+\varepsilon)}}{1+e^{\beta(\mu+\varepsilon)}}$

$$N_{\beta,\mu} = \frac{N_S P e^{\beta\varepsilon}}{P_0 + P e^{\beta\varepsilon}}$$

$$P_0 = \frac{2\pi m^{\frac{3}{2}}}{k_B^3} (k_B T)^{\frac{5}{2}}$$

## 8.2 Distribution quantique

### 8.2.1 Introduction

Il existe deux types de particules : les bosons (photons), particules dont le spin est à valeur entière, et les fermions (électrons), particules dont le spin est à valeur entière +  $\frac{1}{2}$ .

Le principe d'exclusion de Pauli peut se résumer approximativement de la manière suivante : « deux fermions ne peuvent pas être dans le même état quantique ». Il est à noter cependant que l'on peut trouver plusieurs bosons dans le même état quantique.

Méthode statistique :

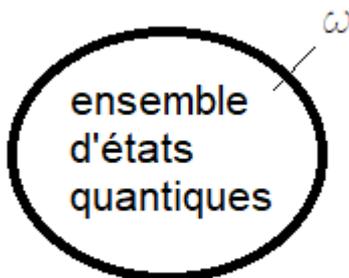


FIGURE 8.4 – Système

$$\Theta = \sum_{\alpha \in \omega} e^{-\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu n_{\alpha})}$$

### 8.2.2 Distribution de Fermi-Dirac

Un fermion :  $\alpha = 1$  état quantique.

Deux possibilités :  $n_{\alpha} = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$

$$\Theta_1 = e^0 + e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)}$$

Posons  $g_{\alpha}$  le nombre d'états d'énergie  $\varepsilon_{\alpha}$ .

$$\Theta_{g_{\alpha}} = (1 + e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)})^{g_{\alpha}}$$

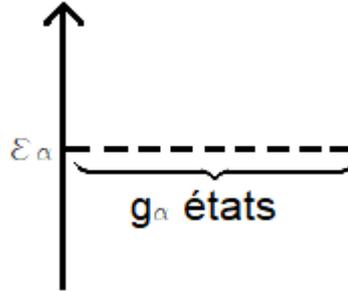


FIGURE 8.5 – Dégénérescence du niveau  $\alpha$

$\langle n\alpha \rangle = -\partial_\mu \Psi$ , d'où :

$$\langle n\alpha \rangle = \frac{g_\alpha}{1 + e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)}}$$

### 8.2.3 Statistique de Bose-Einstein

Soient des bosons pour un état quantique  $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots, \infty$ .

$$\Theta_1 = 1 + e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + e^{2\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} + \dots$$

$$\Theta_1 = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)})^n = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_\alpha)}}$$

Si la dégénérescence est  $g_\alpha$  :

$$\Theta_{g_\alpha} = \frac{1}{(1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_\alpha)})^{g_\alpha}}$$

$$\Rightarrow \langle n\alpha \rangle = \frac{g_\alpha}{e^{\beta(\varepsilon_\alpha - \mu)} - 1}$$

## Chapitre 9

# Fractal, chaos et complexité

## 9.1 Fractal

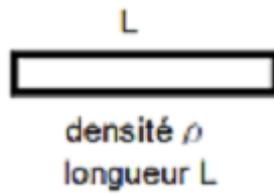


FIGURE 9.1 - 1D -  $m = \rho L$



FIGURE 9.2 - 2D -  $m = \rho L^2$

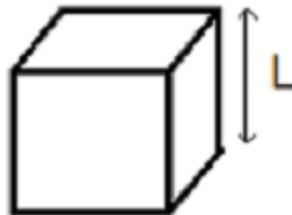


FIGURE 9.3 - 3D -  $m = \rho L^3$



$\bar{x}_0 \longrightarrow \partial_t \bar{x}_t = F[\bar{x}_t]$  avec comme CI  $\bar{x}_0$

$\bar{x}_0' \longrightarrow \partial_t \bar{x}_t' = F[\bar{x}_t']$  avec comme CI  $\bar{x}_0'$

On peut avoir  $\bar{x}_t$  très différent de  $\bar{x}_t'$  même si  $\bar{x}_0 \simeq \bar{x}_0'$  si l'espace des configurations est de dimension  $\geq 3$  et si  $\bar{F}$  est non linéaire.

Soit  $\bar{u}_0$  une solution stationnaire, c'est à dire telle que  $\bar{F}(\bar{u}_0) = 0$  (on suppose qu'il n'existe pas de dépendance explicite par rapport à  $t$ ).

$$\bar{x}(0) = \bar{u}_0 + \delta \bar{x}_t$$

$$\bar{F}(\bar{x}_t) = \bar{F}(\bar{u}_0 + \delta \bar{x}_t) = \bar{F}(\bar{u}_0) + \sum_j \partial_{x_j} \bar{F}(\bar{x}_t)|_{\bar{x}=\bar{u}_0} \delta \bar{x}_j(t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \partial_t$$

$$\partial_t \delta \bar{x}_t = \sum_j \partial_{x_j} \bar{F}(\bar{u}_0) \delta x_j(t)$$

$$\partial_t \delta \bar{x}_t = \bar{\bar{M}} \cdot \delta \bar{x}_t$$

Si  $\bar{\bar{M}}$  est diagonalisable, il existe  $\bar{\bar{u}}$  unitaire et  $\bar{\bar{D}}$  diagonal tels que  $\bar{\bar{M}} = {}^t \bar{\bar{u}} \cdot \bar{\bar{D}} \cdot \bar{\bar{u}}$ .

$$\partial_t \delta \bar{x}_t = {}^t \bar{\bar{u}} \cdot \bar{\bar{D}} \cdot \bar{\bar{u}} \cdot \delta \bar{x}_t$$

$$\partial_t (\bar{\bar{u}} \cdot \delta \bar{x}_t) = \bar{\bar{D}} \cdot (\bar{\bar{u}} \cdot \delta \bar{x}_t)$$

$$\partial_t \delta \bar{y}_t = \bar{\bar{D}} \cdot \delta \bar{y}_t \text{ et } \partial_t \delta y_i(t) = \lambda_i \delta y_i(t)$$

$$\text{Si } \bar{\bar{D}} = \begin{pmatrix} y_1 & & \\ & \ddots & \\ & & y_n \end{pmatrix} \text{ et } \delta \bar{y}_t = \begin{pmatrix} \delta y_1(t) \\ \vdots \\ \delta y_n(t) \end{pmatrix}.$$

# Chapitre 10

## Éléments sur les transitions de phase

## 10.1 Introduction

Il existe une chaleur latente typique des transitions de phase du premier ordre : il y'a coexistence des deux phases. Il existe aussi des transitions de phase du second ordre.

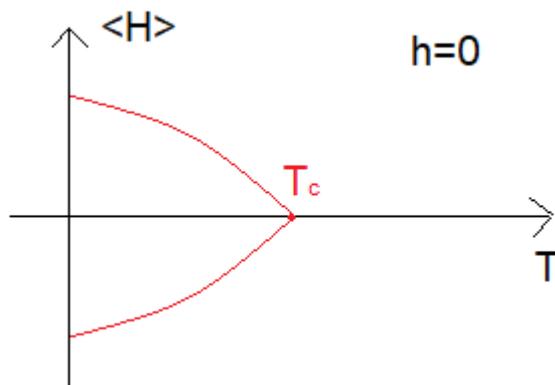


FIGURE 10.1 – Exemple du ferromagnétisme

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \triangleq \text{température réduite}$$

Définition d'Ehrenfest :

Une transition de phase du premier ordre correspond à une irrégularité dans une dérivée première de l'énergie libre.

Une transition de phase du second ordre correspond à une singularité dans une dérivée seconde de l'énergie libre.

Notions sur les exposants critiques pour les transitions de phase du second ordre :

$$\eta(t) = (-t)^\beta \text{ pour } t < 0$$

$$\chi(t) = |t|^{-\gamma}, t > 0 \text{ et } \gamma > 0$$

$$Cn(t) = |t|^{-\alpha}, t > 0 \text{ et } \alpha > 0$$

$\alpha, \beta, \gamma$  sont des exposants critiques.

Il existe des classes d'universalité pour les exposants critiques pour les systèmes à « interactions proche voisin ».

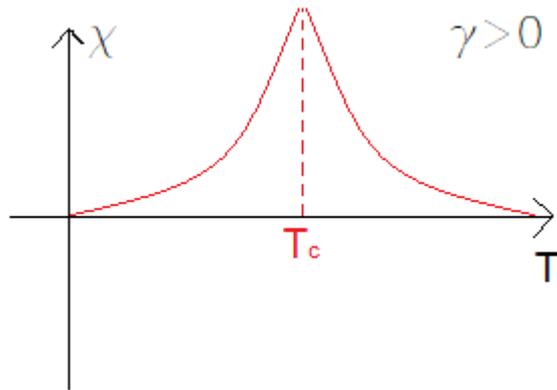


FIGURE 10.2 – Susceptibilité  $\chi(t) = |t|^{-\gamma}$

$$\langle H \rangle = \chi h$$

$$\sigma_n^2 = k_B T \chi(t)$$

## 10.2 Solution de charge moyen

Valable quand il existe des interactions à longue portée.

$$S = \text{spin d'Ising} = \begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$$

$$\bar{X} = \begin{pmatrix} S_1 \\ \vdots \\ S_N \end{pmatrix}$$

$$H[\bar{X}] = -J \sum_{i,j} S_i S_j - h \sum_{i=1}^N S_i \text{ avec } J > 0$$

Quand  $h = 0$ ,  $H[\bar{X}] = -J \sum_{i,j} S_i S_j$ .

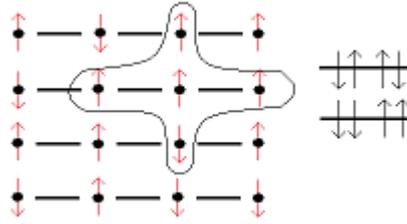


FIGURE 10.3 – Représentation du système

Hypothèse : Un spin interagit avec ses  $V$  plus proches voisins.

$$Z_\beta = \sum_X e^{-\beta H[X]}$$

On peut montrer que 
$$P_\beta(S_i) = \frac{e^{-\beta[-J \sum_{j \in V_i} S_i S_j - h S_i]}}{e^{-\beta[-J \sum_{j \in V_i} S_j - h]} + e^{-\beta[J \sum_{j \in V_i} S_j - h]}}$$

Solution du champ moyen  $S_j \rightarrow \langle S_j \rangle \triangleq m$

$$P_\beta(S_i) \simeq \frac{e^{\beta V J m S_i + h S_i}}{e^{\beta V J m + h} + e^{-\beta V J m - h}}$$

$$\langle S_i \rangle = +1 \times P_\beta(+1) - 1 \times P_\beta(-1) = m$$

$$m = \frac{e^{\beta(JmV+h)} - e^{-\beta(JmV+h)}}{e^{\beta(JmV+h)} + e^{-\beta(JmV+h)}} = \mathcal{H}(\beta J m V + h)$$

Cas  $h = 0$  :

$$m = \mathcal{H}[\beta J m V] = \mathcal{H}[x] = \frac{1}{\beta J V} x = \frac{k_B T}{J V} x$$

$$\implies \mathcal{H}(m) = \frac{k_B T}{V J} m$$

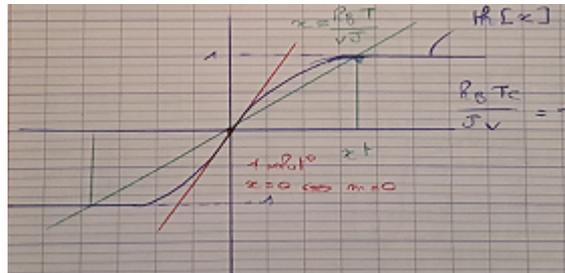


FIGURE 10.4 – Cas  $h = 0$