

L3. Cours d'introduction à la physique statistique

1	Description probabiliste d'un système physique	2
1.1	Buts de la physique statistique	2
1.2	Notions de probabilité ($\rightarrow$ <i>tutorat 2</i>)	2
1.3	Description quantique d'un système macroscopique ($\rightarrow$ <i>tutorat 3</i>)	2
1.4	Description classique d'un système macroscopique	2
2	Le système isolé à l'équilibre	3
2.1	Qu'est-ce que l'équilibre? ($\rightarrow$ <i>tutorat 5</i>)	3
2.2	L'entropie statistique ($\rightarrow$ <i>tutorats 4-5</i>)	3
2.3	Le système isolé et l'ensemble microcanonique	3
2.4	Sous-parties d'un système isolé ($\rightarrow$ <i>tutorat 4</i>)	3
3	Les ensembles statistiques à l'équilibre	4
3.1	Système en équilibre avec un thermostat ($\rightarrow$ <i>tutorats 6-7</i>)	4
3.2	Système en équilibre avec un réservoir de particules ($\rightarrow$ <i>tutorats 10-11</i>)	4
3.3	Système en équilibre à T et p fixés	5
3.4	Équivalence des ensembles à la limite thermodynamique	5
4	Particules identiques en physique statistique	6
4.1	Système de particules identiques	6
4.2	Système de particules indépendantes et "discernables"	6
4.3	Système de particules indépendantes et indiscernables	6
5	Gaz parfaits et gaz réels classiques	7
5.1	Le gaz parfait classique ($\rightarrow$ <i>tutorats 3-4, 8-9</i>)	7
5.2	Les gaz réels	7
5.3	Le développement du viriel	7
6	Quelques applications en chimie et en physico-chimie	8
6.1	Mélanges de gaz parfaits classiques	8
6.2	Solutions diluées	8
6.3	L'adsorption (<i>non traité en cours</i> $\rightarrow$ <i>tutorats 10-11</i>)	8
7	Applications des statistiques quantiques	9
7.1	Gaz parfait de fermions ($\rightarrow$ <i>tutorats 11-12</i>)	9
7.2	Gaz parfait de bosons ($\rightarrow$ <i>tutorat 13</i>)	9
7.3	Gaz de phonons : chaleur spécifique des solides ($\rightarrow$ <i>tutorat 14</i>)	9
7.4	Gaz de photons : thermodynamique du rayonnement	9
8	Le ferromagnétisme, une introduction aux transitions de phase	10
8.1	Qu'est-ce que le ferromagnétisme?	10
8.2	Le modèle d'Ising dans l'approximation de champ moyen	10

1 Description probabiliste d'un système physique

1.1 Buts de la physique statistique

1.2 Notions de probabilité ($\rightarrow$ *tutorat 2*)

- * Moyenne (ou espérance) $\overline{X}$ d'une variable aléatoire X :

$$\overline{X} = \sum_{k \in \mathcal{E}} k P_X(k) \text{ (discret) ou } \overline{X} = \int_{\mathcal{E}} x p_X(x) dx \text{ (continu)}$$

- * Moyenne d'une fonction de X :

$$\overline{f(X)} = \sum_{k \in \mathcal{E}} f(k) P_X(k) \text{ (discret) ou } \overline{f(X)} = \int_{\mathcal{E}} f(x) p_X(x) dx \text{ (continu)}$$

- * Variance : $\sigma_X^2 = \overline{(X - \overline{X})^2} = \overline{X^2} - \overline{X}^2$ aussi notée $(\Delta X)^2$

- * Écart-type : $\sigma_X = \sqrt{\overline{X^2} - \overline{X}^2}$ aussi noté ΔX

- * Variable aléatoire gaussienne de moyenne m et d'écart-type σ :

$$p_X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}} = \mathcal{N}(m, \sigma^2)$$

- * Théorème de la limite centrale : si $\{X_1, X_2, \dots, X_N\}$ sont des variables aléatoires indépendantes et de même loi, alors

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \left(\sum_{j=1}^N X_j - N\overline{X_1} \right) \longrightarrow \mathcal{N}(0, (\Delta X_1)^2) \text{ lorsque } N \rightarrow \infty.$$

- * Loi binômiale : $p(n, N) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$

- * Formule de Stirling :

$$\begin{cases} n! & \sim n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \\ \ln n! & \sim n \ln n - n \end{cases}$$

1.3 Description quantique d'un système macroscopique ($\rightarrow$ *tutorat 3*)

- * Approximation continue : $\sum_{\ell} f(E_{\ell}) \longrightarrow \int_{E_0}^{\infty} f(E) \rho(E) dE$

- * Densité d'états en énergie à une particule libre : $\rho(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$

- * Densité d'états en énergie à N particules libres et indépendantes : $\rho(E) = A_N V^N \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3N/2} E^{3N/2-1}$

1.4 Description classique d'un système macroscopique

- * Validité de la description classique : $\ell = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \frac{\hbar}{\sqrt{3mkT}} = \bar{\lambda}$

2 Le système isolé à l'équilibre

2.1 Qu'est-ce que l'équilibre? ($\rightarrow$ *tutorat 5*)

* Principe d'ergodicité : $\overline{A} = \sum_{\ell} P_{\ell} A_{\ell} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt = \langle A \rangle$

2.2 L'entropie statistique ($\rightarrow$ *tutorats 4-5*)

* Définition : $S = -k \sum_{m=1}^M P_m \ln P_m$

2.3 Le système isolé et l'ensemble microcanonique

* Pour un système isolé à l'équilibre, tous les microétats accessibles sont équiprobables :

$$P_{\ell} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N, \delta E)} & \text{si } E \leq E_{\ell} \leq E + \delta E, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

* Entropie microcanonique : $S^m(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \simeq k \ln \rho(E, V, N) \simeq k \ln \Phi(E, V, N)$

* Grandeurs thermodynamiques microcanoniques : $dS^m = \frac{1}{T^m} dE + \frac{p^m}{T^m} dV - \frac{\mu^m}{T^m} dN$

* Fluctuations d'une variable interne y :

$$P(y) \simeq P(\tilde{y}) e^{-\frac{(y-\tilde{y})^2}{2(\Delta y)^2}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{(\Delta y)^2} = -\frac{1}{k} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial y^2} \right)_{E, V, N}(\tilde{y})$$

* Propriété : $\frac{\Delta y}{\tilde{y}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

2.4 Sous-parties d'un système isolé ($\rightarrow$ *tutorat 4*)

* Équilibre thermique : $T_A = T_B$

* Équilibre mécanique : $\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B}$

* Équilibre chimique : $\frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B}$

3 Les ensembles statistiques à l'équilibre

3.1 Système en équilibre avec un thermostat ($\rightarrow$ tutorats 6-7)

- * Distribution canonique : $P_\ell = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_\ell}{kT}}$ ou en énergie : $P(E_\ell) = \frac{1}{Z} g(E_\ell) e^{-\frac{E_\ell}{kT}}$
- * Fonction de partition canonique : $Z(T, V, N) = \sum_\ell e^{-\frac{E_\ell}{kT}} = \sum_{E_\ell} g(E_\ell) e^{-\frac{E_\ell}{kT}}$
- * Approximation continue : $Z(T, V, N) = \int_{E_0}^{\infty} \rho(E, V, N) e^{-\frac{E}{kT}} dE$
- * Énergie libre : $F = -kT \ln Z$
- * Énergie moyenne : $\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$
- * Fluctuations de l'énergie : $(\Delta E)^2 = kT^2 C_V$
- * Entropie canonique : $S^c = \frac{\bar{E} - F}{T} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$
- * Grandeurs thermodynamiques canoniques : $dF = -S^c dT - p^c dV + \mu^c dN$
- * Limite classique : $\mathcal{Z} = \frac{1}{h^r} \int_{\mathcal{E}} e^{-\beta \mathcal{H}(\{\vec{r}_j, \vec{p}_j\})} d\vec{r}_j d\vec{p}_j$ (multiplier par $\frac{1}{N!}$ si particules indiscernables)
- * Théorème d'équipartition : dans un système classique à l'équilibre, un degré de liberté quadratique et indépendant des autres apporte une contribution $\frac{kT}{2}$ à l'énergie moyenne $\bar{E}$.

3.2 Système en équilibre avec un réservoir de particules ($\rightarrow$ tutorats 10-11)

- * Distribution grand-canonique : $P_\ell = \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}$
- * Fonction de partition grand-canonique : $Q(T, \mu, V) = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}$
- * Grand potentiel : $J = -kT \ln Q$
- * Nombre moyen de particules : $\bar{N} = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V}$
- * Fluctuations de N : $(\Delta N)^2 = kT \frac{N^2}{V} \chi_T$
- * Énergie moyenne :
$$\bar{E} - \mu \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = J - T \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu, N}$$
- * Entropie grand-canonique : $S^{gc} = \frac{\bar{E} - \mu \bar{N} - J}{T} = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{\mu, V}$
- * Grandeurs thermodynamiques grand-canoniques : $dJ = -S^{gc} dT - \bar{N} d\mu - p^{gc} dV$
- * Cas du fluide simple : $J = -p^{gc} V$ et $\bar{E} + p^{gc} V - T S^{gc} = \mu \bar{N}$

3.3 Système en équilibre à T et p fixés

- * Distribution $(T-p)$: $P_\ell = \frac{1}{\bar{Z}} e^{-\beta(E_\ell + pV_\ell)}$
- * Fonction de partition $(T-p)$: $\bar{Z}(T,p,N) = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell + pV_\ell)}$
- * Enthalpie libre : $G = -kT \ln \bar{Z}$
- * Volume moyen : $\bar{V} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}$
- * Énergie moyenne : $\bar{E} + p\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \bar{Z}$
- * Entropie $(T-p)$: $S^{gc} = \frac{\bar{E} + p\bar{V} - G}{T} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}$
- * Grandeurs thermodynamiques $(T-p)$: $dG = -S^{tp}dT + \bar{V}dp + \mu^{tp}dN$
- * Cas du fluide simple : $G(T,p,N) = N\mu^{tp}(T,p)$ et $\bar{E} - TS^{tp} + p\bar{V} = \mu^{tp}N$

3.4 Équivalence des ensembles à la limite thermodynamique

- * À la limite thermodynamique, on peut négliger les fluctuations et confondre les variables internes avec leur moyenne. On montre alors que toutes les grandeurs thermodynamiques définies dans les différents ensembles statistiques coïncident.

4 Particules identiques en physique statistique

4.1 Système de particules identiques

4.2 Système de particules indépendantes et “discernables”

* Fonction de partition canonique : $Z_{\text{disc}} = z^N$ où $z(T, V) = \sum_{\lambda} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}}$ est la fonction de partition individuelle.

* Statistique de Boltzmann : $\overline{n_{\lambda}} = \frac{N}{z} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}}$

4.3 Système de particules indépendantes et indiscernables

* Fonction de partition grand-canonique : $Q_{\text{ind}} = \prod_{\lambda} q_{\lambda}$ où $q_{\lambda} = \sum_{n_{\lambda}} e^{-\beta n_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$ est la “grande fonction de partition de l’état individuel” λ .

* Bosons : statistique de Bose-Einstein : $\overline{n_{\lambda}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} - 1}$

* Fermions : statistique de Fermi-Dirac $\overline{n_{\lambda}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)} + 1}$

* Limite classique : $\overline{n_{\lambda}} \ll 1$

$\Rightarrow$ statistique de Maxwell-Boltzmann : $\overline{n_{\lambda}} = e^{\beta \mu} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}} = \frac{N}{z} e^{-\beta \varepsilon_{\lambda}}$

$\Rightarrow Z_{\text{ind}} = \frac{z^N}{N!}$.

5 Gaz parfaits et gaz réels classiques

5.1 Le gaz parfait classique ($\rightarrow$ tutorats 3-4, 8-9)

Gaz parfait monoatomique ($\rightarrow$ tutorats 3-4)

- * Fonction de partition canonique : $Z = \frac{1}{N!} \left[(2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \right]^N$
- * Énergie moyenne : $\bar{E} = -\frac{3}{2} NkT$
- * Entropie : $S = \frac{\bar{E} - F}{T} = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} + \ln(2s+1) \right]$
- * Pression : $pV = NkT$
- * Potentiel chimique : $\mu = kT \ln \left(\frac{N\lambda^3}{(2s+1)V} \right)$

Gaz parfait diatomique ($\rightarrow$ tutorats 8-9)

- * Fonction de partition canonique : $Z = \frac{1}{N!} \left[(2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \right]^N z_{\text{vib}}^N z_{\text{rot}}^N$
- * Vibration : $z_{\text{vib}} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}$
 $\Rightarrow$ capacité calorifique : $C_{\text{vib}} = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{1}{4 \sinh^2 \left(\frac{\theta_v}{2T} \right)}$ où $\theta_v = \frac{\hbar \omega}{k}$
- * Rotation : $z_{\text{rot}} = \frac{T}{\theta_r}$ où $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik} \Rightarrow$ capacité calorifique : $C_{\text{rot}} = Nk$

5.2 Les gaz réels

- * Fonction de partition canonique : $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[\left(1 - \frac{Nb}{V} \right) e^{\beta a \frac{N}{V}} \right]^N$
 où $b = \frac{2}{3} \pi d_0^3$ et $a = -2\pi \int_{d_0}^{\infty} r^2 u(r) dr$.
- * Équation d'état de van der Waals : $\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT$
- * Énergie moyenne : $\bar{E} = \frac{3}{2} NkT - a \frac{N^2}{V}$
- * Transition gaz-liquide : point critique en $V_c = 3Nb$, $kT_c = \frac{8a}{27b}$ et $p_c = \frac{a}{27b^2}$
- * Pression de vapeur saturante : $p_{\text{sat}}(V_G - V_L) = \int_{V_L}^{V_G} p(V) dV$ (règle de Maxwell)

5.3 Le développement du viriel

- * Principe : $\frac{p}{kT} = \frac{N}{V} + B_2(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + B_3(T) \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots$
- * À l'ordre 2 : $B_2(T) = 2\pi \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\beta u(r)} \right) r^2 dr \simeq b - \frac{a}{kT}$

6 Quelques applications en chimie et en physico-chimie

6.1 Mélanges de gaz parfaits classiques

- * Enthalpie libre d'un mélange idéal de deux gaz parfaits :

$$G(T, p, N_1, N_2) = N_1 kT \ln \left(\frac{N_1 p \lambda_1^3}{N k T z_{\text{int } 1}} \right) + N_2 kT \ln \left(\frac{N_2 p \lambda_2^3}{N k T z_{\text{int } 2}} \right)$$

- * Potentiel chimique : $\mu_1(T, p, N_1, N_2) = \mu_1^0(T, p) + kT \ln \varphi$ où $\varphi = N_1/N$ et $\mu_1^0(T, p)$ est le potentiel chimique du gaz 1 seul.

- * Entropie de mélange : $\frac{\Delta S}{N} = -k [\varphi \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi)]$

- * Équilibre chimique en phase gazeuse : $\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i(T, p, \{N_i\}) = 0$

- * Loi d'action de masses : $\prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = \frac{\prod_{\text{produits}} c_i^{\nu_i}}{\prod_{\text{réactifs}} c_i^{|\nu_i|}} = K(T) = \prod_{i=1}^n \left(\frac{z_{\text{int } i}}{\lambda_i^3} \right)^{\nu_i}$

- * Loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta \bar{E}}{kT^2}$

6.2 Solutions diluées

- * Enthalpie libre : $G(T, p, N, N') = G_0(T, p, N) + F_{\text{GP}}(T, V_0, N') + N' u_{\text{eff}} \left(\frac{N}{V_0}, T \right)$
- * Potentiel chimique du solvant : $\mu(T, p, \varphi) = \mu_0(T, p) - \varphi kT$ où $\mu_0(T, p)$ est le potentiel chimique du solvant seul.
- * Potentiel chimique du soluté : $\mu'(T, p, \varphi) = \mu'_0(T, p) + kT \ln \varphi$ où $\mu'_0(T, p)$ contient les interactions soluté-solvant.
- * Pression osmotique : $\Pi = ckT$ où c est la concentration en soluté.

6.3 L'adsorption (*non traité en cours → tutorats 10-11*)

7 Applications des statistiques quantiques

7.1 Gaz parfait de fermions ($\rightarrow$ tutorats 11-12)

- * Niveau de Fermi : $\mu_F = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$
- * Température de Fermi : $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k} = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$
- * Propriétés à $T = 0$: $\bar{E}(T=0) = \frac{3}{5} NkT_F$ et $p(T=0) = \frac{2}{5} \frac{NkT_F}{V} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}$
- * Développement de Sommerfeld : $\bar{E} = \bar{E}(T=0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] = -\frac{3}{2} J$
- $\Rightarrow C_V = S = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F}$ et $p = \frac{2\bar{E}}{3V} = \frac{2}{5} \frac{NkT_F}{V} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$

7.2 Gaz parfait de bosons ($\rightarrow$ tutorat 13)

- * Température de Bose : $T_B = \frac{\hbar^2}{2mk} \left(\frac{1}{2.315} \frac{4\pi^2}{2s+1} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$
- * $T > T_B \Rightarrow \bar{E} = (2s+1) I_{3/2}(z) \frac{V}{\lambda^3} kT = -\frac{3}{2} J$
- * $T \leq T_B \Rightarrow$ condensation de Bose-Einstein : $N_0 = N \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right)$
- $\Rightarrow \bar{E} = \frac{3}{5} TS \simeq 0.770 NkT \left(\frac{T}{T_B} \right)^{3/2}$ et $p = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} \simeq 1.341 (2s+1) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2}$

7.3 Gaz de phonons : chaleur spécifique des solides ($\rightarrow$ tutorat 14)

- * Modèle d'Einstein : $C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1}{4 \sinh^2 \left(\frac{\theta_E}{2T} \right)}$ où $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k}$
- * Modèle de Debye : $C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$ pour $T \ll \theta_D = \frac{\hbar k_{\max} c}{k}$

7.4 Gaz de photons : thermodynamique du rayonnement

- * Statistique de Planck : $n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$
- * Loi de Planck : $u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$
- * Loi de Stefan-Boltzmann : $\bar{E} = \frac{\pi^2}{15} \frac{V}{(\hbar c)^3} (kT)^4$
- * Pression de radiation : $p = \frac{\bar{E}}{3V} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}$
- * Puissance rayonnée par le corps noir : $P = \frac{dE}{dt} = S\sigma T^4$ où $\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k^4}{\hbar^3 c^2}$

8 Le ferromagnétisme, une introduction aux transitions de phase

8.1 Qu'est-ce que le ferromagnétisme?

* Hamiltonien de Heisenberg : $H = - \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j \cdot \vec{B} - J \sum_{(i,j) \text{ ppv}} \vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j$

* Hamiltonien d'Ising : $H = -B \sum_{j=1}^N \mu_j - J \sum_{(i,j) \text{ ppv}} \mu_i \mu_j$

8.2 Le modèle d'Ising dans l'approximation de champ moyen

* Approximation de champ moyen : $H = -B_{\text{eff}} \sum_{j=1}^N \mu_j$ où $B_{\text{eff}} = B + \tilde{J}M$ avec $\tilde{J} = nJ \frac{V}{N}$

* Condition d'auto-cohérence : $M = \frac{N}{V} \mu \tanh \left(\frac{\mu B + \mu \tilde{J}M}{kT} \right)$

* En champ nul : $T_C = \frac{nJ\mu^2}{k}$ et $M_0(T) = \pm \frac{N\mu}{V} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)}$

* Sous champ extérieur :

$$\chi(T \gtrsim T_C) \simeq \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{k(T - T_C)} \quad (\text{loi de Curie-Weiss})$$

$$\chi(T \lesssim T_C) \simeq \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{2k(T_C - T)}$$