

Physique Statistique – Les points importants du cours

JANVIER 2022 – MAI 2022

La page où se trouve le cours : http://lptms.u-psud.fr/christophe_texier/

1. Le périmètre de la physique statistique

- Élémentaire \neq fondamental
- *La physique statistique permet de déduire, par l'utilisation de méthodes probabilistes, les propriétés des systèmes aux échelles macroscopiques à partir des lois qui gouvernent les constituants élémentaires aux échelles microscopiques.*
- Notion d'indépendance statistique (variables aléatoires indépendantes)
- Illustration de la notion d'émergence : **théorème de la limite centrale** (la distribution de la somme de N variables indépendantes et identiquement distribuées est gaussienne, de largeur $\sim \sqrt{N}$)

2. Ergodicité

- Notion d'équilibre macroscopique. Notion de **microétat** (classique et quantique).
- La physique statistique remplace l'étude de l'évolution temporelle par une description statistique de l'état d'équilibre : on se donne les probabilités d'occupation des microétats, ce qui définit le « **macroétat** ».
- Hypothèse ergodique : la moyenne temporelle d'une observable coïncide avec la moyenne statistique
- Notion de densité d'états : $\rho(E)dE \stackrel{\text{def}}{=} \text{nombre d'états} \in [E, E + dE]$, i.e. $\rho(E) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\ell} \delta(E - E_{\ell})$
- Si les degrés de liberté peuvent être décrits en termes classiques (ex : position, impulsion d'un atome) on utilisera la *règle semiclassique* pour calculer $\Phi(E) = \int^E dE' \rho(E')$

3. Systèmes isolés à l'équilibre - Ensemble microcanonique et postulat fondamental

- **Le postulat fondamental de la physique statistique** : *tous les microétats accessibles d'un système isolé et à l'équilibre (macroscopique) sont équiprobables.*
- **Distribution microcanonique** : $\rho^*(\vec{\Gamma}) = \text{cste}$ si $E \leq H(\vec{\Gamma}) \leq E + \delta E$ (écriture classique)
 $P_{\ell}^* = 1/\Omega$ si $E \leq E_{\ell} \leq E + \delta E$ où $\Omega(E) = \rho(E)\delta E$ (écriture quantique)
- **Entropie** ★ Définition générale de l'entropie statistique $S = -k_B \sum_{\ell} P_{\ell} \ln P_{\ell}$ (Gibbs-Shannon)
 - ★ Additivité pour des systèmes *indépendants* : $S(A \otimes B) = S(A) + S(B)$
(sous additivité : $S(A \otimes B) \leq S(A) + S(B)$, où l'écart à l'égalité vient des corrélations)
 - ★ L'entropie est extensive (pour des interactions à courte portée)
 - ★ Cas particulier (distribution uniforme) : entropie microcanonique, $S^* = k_B \ln \Omega$
- Relation entre postulat fondamental et propriétés thermodynamiques :
se rappeler l'identité fondamentale de la *thermodynamique* $dE = T dS - p dV + \mu dN + \dots$ et utiliser la correspondance avec la physique statistique pour retrouver les *définitions* de la physique statistique :
 $dS^*(E, V, N, \dots) = \frac{1}{T^*} dE + \frac{p^*}{T^*} dV - \frac{\mu^*}{T^*} dN + \dots \Rightarrow \frac{1}{T^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial E}, \quad \frac{p^*}{T^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial V}, \text{ etc}$
- Maîtriser deux problèmes : le cristal de spins 1/2 (systèmes à deux niveaux) et le gaz parfait.

4. Systèmes non isolés (1) – Relâchements de contraintes entre deux systèmes

- Description du contact thermique de deux systèmes isolés : (i) Condition d'équilibre ($T_1^* = T_2^*$). (ii) Additivité de l'entropie et augmentation de l'entropie au cours de la transformation irréversible. (iii) Sens des échanges d'énergie.
- Théorème de maximisation de l'entropie lors du relâchement d'une contrainte
- Deux variantes : (A) échanges de volume (détente de Joule) avec condition d'équilibre ($T_1^* = T_2^*$ et $p_1^* = p_2^*$ pour la paroi diatherme). (B) Échanges de particules ($T_1^* = T_2^*$ et $\mu_1^* = \mu_2^*$).
- Notion d'irréversibilité

5. Systèmes non isolés (2) – Systèmes thermostatés et ensemble canonique (!! important !!)

- La distribution canonique $P_{\ell}^c \propto e^{-\beta E_{\ell}}$; pouvoir reproduire la démonstration de ce résultat central. Définitions de la fonction de partition canonique $Z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\ell} e^{-\beta E_{\ell}}$ et de l'énergie libre $F \stackrel{\text{def}}{=} -k_B T \ln Z$.
- Propriétés importantes : énergie $\overline{E}^c = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$, retrouver $S^c = (\overline{E}^c - F)/T = -\partial F/\partial T$ à partir de la formule de Shannon, moyenne d'observable $\overline{X}^c = -\partial F/\partial \phi$ (où ϕ est la force conjuguée de X).

- Partant de l'identité fondamentale de la *thermo*, $dE = T dS - p dV + \mu dN + \dots \xrightarrow{F=E-TS} dF = -S dT - p dV + \mu dN + \dots$, utiliser la correspondance phystat-thermo pour retrouver les principales définitions : $\xrightarrow{\text{thermo} \leftrightarrow \varphi^{\text{stat}}} dF(T, V, N, \dots) = -S^c dT - p^c dV + \mu^c dN + \dots \Rightarrow S^c = -\frac{\partial F}{\partial T}, p^c \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial F}{\partial V}, \text{ etc.}$
 - Les propriétés d'**extensivité**. La factorisation de la fonction de partition pour des problèmes *séparables*, $Z = \prod_i z_i$ d'où $F = \sum_i f_i$. L'approximation de Maxwell-Boltzmann pour des systèmes indépendants et indiscernables $Z \simeq Z^{\text{MB}} = (1/N!)z^N$, d'où $F^{\text{MB}} = -Nk_B T [1 + \ln(z/N)]$, etc.
 - La formulation classique (distribution canonique dans l'espace des phases, etc). Le théorème d'équipartition,...
 - Maîtriser deux problèmes : le cristal de spins 1/2 (systèmes à deux niveaux) et le gaz parfait.
-

6. Équivalence entre les ensembles

- La définition de la limite thermodynamique
- Les propriétés thermodynamiques (potentiels, moyennes des observables,...) données par les différents ensembles sont identiques à la limite thermodynamique.

7. Description classique des gaz

- comprendre : « classique » = « pas de corrélations quantiques » (pas de postulat de sym. de la MQ)
- Gaz parfait monoatomique : savoir retrouver toutes les propriétés ($\bar{E}^c, C_V, S^c, p^c, \mu^c, \dots$) en 10mn!
- Gaz parfait diatomique : illustration de la *séparabilité* (molécules indépendantes & translation/rotation/vibration).
- La notion de gel (quantique) d'un degré de liberté. Pour un spectre gapé, avec $\delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{excite}} - \varepsilon_{\text{fonda}}$, on a $C_V \sim \exp(-\delta\varepsilon/k_B T)$ pour $k_B T \ll \delta\varepsilon$, i.e. le degré de liberté est *gelé* (conséquence de la *quantification* de l'énergie).

8. Thermodynamique des oscillateurs harmoniques

- Les propriétés de l'oscillateur harmonique 1D (quantique) : $Z = 1/[2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)]$, énergie libre, \bar{E}^c , facteur de Bose-Einstein $\bar{n}_\omega = 1/[e^{\beta\hbar\omega} - 1]$, C_V , etc.
- Vibration des corps solides : la notion de mode propre, densité de modes $\rho(\omega)$. Retrouver les comportements limites de C_V du modèle de Debye. $C_V \propto T^3 \leftrightarrow$ absence de gap dans le spectre des excitations.
- Thermodyn. du rayonnement : modes propres du champ e-m. Loi de Planck; loi de Stefan-Boltzmann ($\bar{E} \propto T^4$), i.e. plus un corps est chaud, plus son spectre d'émission se décale vers les hautes fréquences.

9. Ensemble grand canonique

- La distribution grand canonique $P_\ell^g \propto e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}$ (avec démonstration). Définitions de la fonction de partition grand canonique $\Xi \stackrel{\text{def}}{=} \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}$ et du grand potentiel $J \stackrel{\text{def}}{=} -k_B T \ln \Xi$.
 - Propriétés principales : $\bar{N}^g = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = -\frac{\partial}{\partial \mu} J$, $\bar{E}^g = (-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu}) \ln \Xi$, entropie S^g , etc
- Savoir retrouver ces définitions/propriétés en utilisant la correspondance avec la *thermodynamique* : $dE = T dS - p dV + \mu dN + \dots \xrightarrow{J=E-TS-\mu N} dJ = \dots \xrightarrow{\varphi^{\text{stat}}} dJ(T, V, \mu, \dots) = -S^g dT - p^g dV - \bar{N}^g d\mu + \dots$

10. Transitions de phase

- Sur la transition liquide-gaz, il sera utile (pour la culture) de retenir la *phénoménologie* de l'équation de van der Waals (la transition du premier ordre sous une température critique T_c et l'existence de plateaux de liquéfaction, l'existence du point critique).
- Définition du modèle d'Ising $H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i$ pour $\sigma_i = \pm 1$, où $\sum_{\langle i,j \rangle}$ est la somme sur les liens du réseau.
- Approximation de Bragg-Williams :
 - (i) en écrivant $\sigma_i = m + \delta\sigma_i$, où $m = \bar{\sigma}$ est l'aimantation sur le site, $\Rightarrow \sigma_i \sigma_j = -m^2 + m(\sigma_i + \sigma_j) + \delta\sigma_i \delta\sigma_j$.
 - (ii) retrouver l'hamiltonien séparable de "champ moyen" $H_{\text{cm}}(m) = N \frac{qJ}{2} m^2 - \bar{B}_{\text{loc}} \sum_i \sigma_i$ où $\bar{B}_{\text{loc}} = B + qJm$ est le champ local moyen (q la coordinence du réseau).
 - (iii) Calculer $Z_{\text{cm}}(m)$, fonction du paramètre variationnel m . Retrouver l'équation *auto-cohérente* $m = \tanh[\beta(B + qJm)]$. Analyser les solutions de cette équation (au moins à $B = 0$ et identifier la température critique $T_c = qJ$).
- On pourra retenir qu'il y a une transition du second ordre à $T = T_c$ pour $B = 0$. Et une transition du premier ordre (saut d'aimantation) en fonction de B pour $T < T_c$ (analogue au plateau de liquéfaction de la transition liq.-gaz).