

UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

NOTE DE COURS

Physique statistique

Malo Kerebel

Cours par
Jean-Philippe JAY

Semestre 6, année 2020-2021

Table des matières

1	Introduction générale	2
1.1	Buts de la physique statistique	2
1.2	Combinatoire	2
1.3	Probabilités - Statistiques	3
1.3.1	Loi de Poisson	4
1.3.2	Loi Gaussienne ou loi normale	5
1.3.3	Théorème de la limite centrale	5
1.4	Entropie statistique	5
1.4.1	Définition de l'entropie statistique	5
1.5	Quelques résultat de maths	6
1.5.1	Approximation de Stirling	6
1.5.2	Intégrales gaussiennes	6
1.5.3	Méthode des multiplicateurs de Lagrange	6
1.5.4	Volume sphère de dimension n - Fonction Γ	6
2	Description statistique d'un système physique	7
2.1	Description quantique	7
2.1.1	N particules dans une boîte de volume V-Gaz parfait	8
2.1.2	Particules discernables - indiscernables	9
2.2	Cas de particules discernables	9
2.2.1	Cas des fermions	10
2.2.2	Cas des bosons	10
2.3	Description d'un système classique	10
2.3.1	État microscopique - description classique	10
3	Ensemble microcanonique	12
3.1	Équilibre	12

Chapitre 1

Introduction générale

CM1 (2021-01-12)

physique statistique : étude du mouvement de gaz à l'échelle macroscopique. Différences entre fermion et boson : leur spin, fermion spin demi entier (eg. les électrons), boson particule à spin entier (eg photon)

Bibliographie : Physique Statistique, B. Diu, C. uthmann, D.Lederer
Physique Statistique, H. Ngp, C. Ngo

1.1 Buts de la physique statistique

Unifier le macroscopique et le microscopique, au XIV^{ème} siècle, on a la thermodynamique, la mécanique et l'électro-magnétisme mais rien qui relie les uns aux autres.

Au niveau microscopique on a $\approx 10^{23}$ paramètres (de l'ordre du nombre d'Avogadro), auquel il faut avoir la vitesse et la position, il est impossible d'appliquer les résultats de la mécanique macroscopique dessus. La physique statistique a donc pour but d'expliquer les comportements collectifs, de particules mais les résultats peuvent s'étendre à des réseaux de neurones ou des comportements de foules.

1.2 Combinatoire

Le dénombrement des objets ou des configuration. 2 système indépendant A et B, ayant Ω_a et Ω_b configurations, il y a $\Omega_a \times \Omega_b$ configurations possible pour la juxtaposition de A et B.

CM2 (2021-01-14)

Le nombre de permutations de N objets parmi N est $N!$

Le nombre de combinaison sans répétition s'obtient avec :

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

1.3 Probabilités - Statistiques

événement aléatoire : résultat possible d'une expérience

Variable aléatoire : variable qui peut prendre l'une quelconque de ses valeurs possibles, inconnue d'avance. Discrète il y a un nombre finie de valeur, continue il y a un nombre infinie de valeur possible

Propriétés

1. $0 \leq P_m \leq 1 \quad \forall m$
2. $\sum_m P_m = 1$ (normalisation)

Pour une variable aléatoire continue on utilise la densité de probabilité, qu'une la variable $\in [x, x + \delta x]$

$$w(x) = \lim_{\delta x \rightarrow 0^+} \frac{\delta P(x)}{\delta x}$$

$$dP(x) = w(x)dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{dN(x)}{N}$$

De même il y a la normalisation :

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

Quand on est dans les bonne conditions :

$$P(e_1 \text{ ou } e_2) = P(e_1) + P(e_2)$$

$$P(e_1 \text{ et } e_2) = P(e_1) \cdot P(e_2)$$

L'écart quadratique moyen, ou variance, caractérise la dispersion de la distribution statistique, il est défini par :

$$(\Delta_f)^2 = \overline{(f - \bar{f})^2} = \overline{f^2} - (\bar{f})^2$$

De même on définit l'écart-type σ comme la racine carré de la variance :

$$\sigma = \sqrt{(\Delta_f)^2} = \Delta_f$$

La moyenne de résultat est :

$$\bar{n} = pN$$

CM3 (2021-01-19)

Après calculs : $\overline{n^2} = pN + p^2N(N-1)$ Donc $\sigma^2 = \overline{n^2} - (\bar{n})^2 = pN + p^2N^2 - p^2N - p^2N^2 = pN - p^2N$

$$\sigma^2 = Npq = Np(1-p)$$

Ainsi on voit que l'écart type croît avec N : (Cependant, la dispersion relative à la moyenne décroît)

$$\frac{\sigma}{\bar{n}} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

1.3.1 Loi de Poisson

Hypothèses :

- $p \rightarrow 0$
- $N \rightarrow +\infty$
- MAIS $pN = \lambda$ reste une valeur finie.

La loi de poisson dit donc que la loi binomiale devient :

$$P(N, n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

La proba ne dépend pas du nombre d'expériences N Exercice : Vérifier que c'est bien normalisé.

$$\sum_n P(N, n) = 1 = \sum_n \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = e^\lambda e^{-\lambda} = 1$$

On a :

$$\bar{n} = \sigma^2 = \lambda$$

On peut donc aussi écrire la loi de poisson sous la forme :

$$P = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}$$

1.3.2 Loi Gaussienne ou loi normale

La densité de probabilité est :

$$w_G(c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left[\frac{-(x-x_0)^2}{2\sigma^2} \right]}$$

w_G dépend de 2 paramètres, le centre (ou la moyenne) x_0 et la largeur σ

1.3.3 Théorème de la limite centrale

La distribution de la somme de N variables aléatoires indépendantes et de même loi devient gaussienne lorsque N devient grand

En particulier la loi binomiale \rightarrow loi gaussienne

Théorème important en physique stats, car les systèmes macroscopiques sont souvent constitué d'un très grand nombre d'éléments faiblement couplés.

Les variables libres de fluctuer ont alors une distribution gaussienne.

1.4 Entropie statistique

Les informations concernant le système physique est incomplète L'entropie statistique mesure le manque d'information

1.4.1 Définition de l'entropie statistique

Ensemble fini d'événements $e_m (m = 1, 2, \dots, M)$ de proba P_m . Tout autre distribution implique un manque d'information Entropie statistique :

$$S(P_1, P_2, \dots, P_M) = -k \sum_{m=1}^M P_m \ln(P_m)$$

Avec $P_m \ln(P_m) = 0$ si $P_m = 0$ et $k = k_B = 1,380649 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ la constante de Boltzmann, seule l'ordre de grandeur et l'unité sont à retenir.

L'entropie est nulle si une des proba des événement possible est de 1. Inversement l'entropie est maximale quand tous les événements sont équiprobables. L'entropie augmente avec le nombre d'événement possible.

1.5 Quelques résultats de maths

1.5.1 Approximation de Stirling

Approximation utile pour plus tard : Pour $N \gg 1$, on a :

$$\ln(N!) \sim N \ln(N) - N$$

1.5.2 Intégrales gaussiennes

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

1.5.3 Méthode des multiplicateurs de Lagrange

f fonction de n variables indépendantes. Il y a un maxima si :

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \dots = \frac{\partial f}{\partial x_n} = 0$$

Si il y a une contraintes entre les variables, ex $g(x_1, \dots, x_n) = 0$ Pour prendre en compte cette contrainte, on introduit une nouvelle fonction, $F = f \pm \lambda g$, λ paramètre de Lagrange.

$$dF = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x_j} \pm \lambda \frac{\partial g}{\partial x_j} \text{ avec } j = 1, \dots, n$$

1.5.4 Volume sphère de dimension n - Fonction Γ

Le volume d'une hypersphère dans un espace à n dimensions est :

$$V_n = C_n r^n \text{ avec } C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}$$

La fonction Γ est telle que :

$$\begin{aligned}\Gamma(x) &= \int_0^{+\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \\ \Gamma(x+1) &= x\Gamma(x) \\ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \sqrt{\pi} \\ \Gamma(1) &= 1\end{aligned}$$

Si $n \in \mathbb{N}$ on a :

$$\Gamma(n+1) = n!$$

Chapitre 2

Description statistique d'un système physique

CM4 (2021-01-26)

2.1 Description quantique

Un état quantique est défini par un ket : $|\varphi\rangle$ Son évolution est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial |\varphi\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\varphi\rangle$$

Avec H l'hamiltonien du système (opérateur associé à l'énergie)

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}$$

Si \hat{H} est indépendant du temps on a alors un système conservatif. les valeurs propres de \hat{H} donnent les valeurs possibles de l'énergie.

En général, les énergies sont dégénérées : plusieurs états peuvent avoir la même énergie.

Pour un état quantique macroscopique, on a un mélange statistique des états purs. On a donc la valeur moyenne dans l'état pur $|\varphi\rangle$: $\langle A_m \rangle = \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_m \rangle$

On aura à calculer des sommes sur les états stationnaires (ℓ) de la forme :

$$\bar{A} = \sum_{(\ell)} P_{\ell} A_{\ell}$$

Il ne faut pas confondre les niveaux d'énergie et les états stationnaires, en général, plusieurs états microscopiques (ℓ) distincts correspondent à la même énergie

Mais la quantité à sommer peut ne dépendre que de l'énergie E_ℓ de l'état (ℓ)

On peut remplacer $\sum_{\text{état}(\ell)}$ par $\sum_{\text{Niveau d'énergie}}$

Pour un système macroscopique, l'écart entre 2 niveaux consécutifs d'énergie est très faible et on peut l'approximer comme continue pour pouvoir intégrer plutôt que faire la somme discrète.

On définit la densité d'états $dn(E)$ nombre d'état dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$. On peut faire :

$$\overline{A} = \sum_{E_\ell} g(E_\ell) f(E_\ell) = \int_{E_0}^{\infty} \rho(E) f(E) dE$$

Cette approximation n'est plus bonne si $f(E)$ varie très brusquement.

En pratique il est plus facile de calculer le nombre d'état ne dépassant pas une certaine énergie $\Phi(E)$, on a donc $dn(E) = \Phi(E + dE) - \Phi(E)$ d'où comme $dE \rightarrow 0$:

$$\rho(E) = \frac{d\Phi}{dE}$$

2.1.1 N particules dans une boîte de volume V-Gaz parfait

N particules sans interaction dans une boîte de volume $V \equiv GP$

Énergies totale :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = (n_{x1}^2 + n_{y1}^2 + n_{z1}^2 + \dots + n_{xN}^2 + n_{yN}^2 + n_{zN}^2) \varepsilon_0$$

Donc le nombre d'état à une énergie inférieure à E est :

$$\Phi(E) = \frac{1}{2^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \left(\frac{E}{\varepsilon_0} \right)^{3N/2}$$

La densité d'état est donc :

$$\rho(E) \propto E^{\frac{3N}{2}-1}$$

2.1.2 Particules discernables - indiscernables

En physique classiques les particules sont discernables car on peut suivre les trajectoires de chacune d'entre elles. En quantique, la notion de trajectoire n'existe pas. Il est donc impossible de distinguer deux quantons identiques indépendants, ils sont indiscernables. En fait ce sont les positions occupées par les quantons qui seront discernables, ou pas.

La fonction d'onde d'un système de particule identique est symétrique ou antisymétrique par rapport à leur permutation

Si la fonction d'onde est symétrique on a des bosons. Les bosons ont donc un spin entier : $s = n\hbar \quad n \in \mathbb{N}$

Si la fonction d'onde est antisymétrique, on a des fermions, avec un spin demi-entier $s = (n + \frac{1}{2})\hbar \quad n \in \mathbb{N}$

CM5 (2021-02-02)

2.2 Cas de particules discernables

On a au total N particules et n_r particules à un niveau d'énergie ϵ_r dégénéré g_r fois. Pour le 1^{er} niveau d'énergie on a $C_N^{n_1}$ façons de choisir n_1 particules parmi N . Comme on a g_1 état de même énergie, il y a $g_1^{n_1}$ choix

$$\Omega_1 = C_N^{n_1} g_1^{n_1}$$

Pour le 2^{ème} niveau, il ne reste que $N - n_1$ particules, on choisit n_2 parmi ces $N - n_1 \Rightarrow C_{N-n_1}^{n_2}$ choix possibles, il y a g_2 états $\Rightarrow g_2^{n_2}$. etc... pour la suite :

$$\begin{aligned} \Omega &= \prod_{i=1} \Omega_i \\ &= \prod_{i=1} C_{N-\sum_{j=1}^{i-1} n_j}^{n_i} g_i^{n_i} \\ &= \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \times \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \cdots \times g_1^{n_1}. \\ &= \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots \\ &= N! \prod \frac{g_r^{n_r}}{n_r!} \end{aligned}$$

2.2.1 Cas des fermions

2.2.2 Cas des bosons

Un système est dilué si le nombre de particules n_r à répartir dans les g_r états est petit ($n_r \ll g_r$) alors on montre que :

$$\Omega^B \simeq \Omega^F \simeq \frac{1}{N!} \Omega^{\text{Discernable}}$$

\Rightarrow Boson et fermions dilués quasi équivalents aux particules classique mais avec un facteur d'indiscernabilité : $\frac{1}{N!}$

2.3 Description d'un système classique

CM5 (2021-02-08)

2.3.1 État microscopique - description classique

La description quantique n'est pas toujours nécessaire. Le système est décrit par les positions et les impulsions des particules du système. Les lois de Newton décrivent les évolutions du système.

États du système est décrit par l'espace des phases, de dimension $6N$, avec N le nombre de particules. La position en x , y et z et l'impulsion en p_x , p_y et p_z . En mécanique classique le nombre d'état est infini (l'énergie n'est pas multiple entière d'un quantum d'énergie), les variables sont donc continues.

On quadrille l'espace en case de largeur δ_p et δ_q , le volume d'une case est donc de $h_0 = \delta_p \delta_q$ et son unité est le produit d'une longueur et d'une impulsion, son unité est donc des $J \cdot s$ (équivalent à l'unité de \hbar).

Plus on prend une cellule petite, plus la précision est élevé. classiquement h_0 peut-être aussi petit que l'on veut, mais la physique quantique impose $h_0 \geq h$, la constante de Planck.

Si le nombre de paramètres nécessaire est grand, on utilise les probabilité pour définir un état macroscopique. L'état macroscopique est donc caractérisé par une densité de probabilité dans l'espace des phases. $dP = w(q, p; t) dq dp$: Probabilité que le système se trouve dans l'état q, p à $dq dp$ près.

La valeur moyenne d'une grandeur physique f :

$$\bar{f} = \int f(q, p; t) w(q, p; t) dq dp$$

L'approche classique est valable si l'action caractéristique du système est très supérieur à \hbar avec :

(action) \equiv (Énergie) \times (temps) ou (Longueur) \times (quantité de mouvement)

Pour un gaz parfait, on a la vitesse moyenne :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Avec, ℓ la distance moyenne entre les particules : $\ell = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$

et, λ la longueur d'onde thermique de De Broglie : $\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}}$

L'approche classique est valide si $\ell \gg \lambda$, soit lorsque la température est élevée et/ou lorsque la densité est faible.

Si on impose des contraintes au système, le volume accessible de l'espace des phases est limité à \mathfrak{V}_ϕ . Alors le nombre de micro-états accessible au système est :

$$\frac{\mathfrak{V}_\phi}{h_0^n} \text{ avec } h_0 = h$$

Exemple Une particule m dans une boîte de volume V

$$E = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / 2m$$

$\Phi(E)$ est le nombre d'états dont l'énergie est inférieure à E :

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leq 2mE$$

$$\Phi(E) = \frac{V^{4/3} \pi (2mE)^{3/2}}{h^3}$$

Chapitre 3

Ensemble microcanonique

3.1 Équilibre

Au niveau microscopique on a toujours des fluctuations, même à l'équilibre.

Définition Ensemble statistique

Collection d'un grand nombre de système identique (réplique du système initial)

Définition Moyenne d'ensemble

La moyenne d'ensemble d'une grandeur A est :

$$\bar{A} = \sum_{(\ell)} P_{\ell} A_{\ell}$$

Tous les ensembles sont pris au même instant, mais en pratique on ne peut prendre qu'un seul système

Définition Principe ergotique On postule que dans un système à l'équilibre est :

$$\bar{A} = \sum_{(\ell)} P_{\ell} A_{\ell} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt = \langle A \rangle$$

Principe essentiel en pratique : On mesure des moyennes temporelles mais la théorie est basée sur des moyennes d'ensemble.

Définition Paramètres extérieurs

Propriétés fixées par des contraintes extérieures, valeurs statistiquement certaines même si il y a une incertitude expérimentale.

Définition Variables internes

Propriétés libres de fluctuer au gré de l'agitation microscopique.

Selon les cas, une même grandeur peut être un paramètre extérieur ou une variable interne.

Définition États accessibles

États microscopique vérifiant les contraintes extérieures, c'est-à-dire compatible avec les valeurs des paramètres extérieurs.

Postulat Pour un système isolé à l'équilibre macroscopique, tous les états accessibles ont la même probabilité.

Soit E l'énergie du système (fixée) et δE l'incertitude macroscopique associée.

Les états microscopique accessibles (ℓ) sont ceux qui vérifient toutes les autres contraintes extérieures.

L'ensemble constitué de systèmes isolés identique est appelé ensemble microcanonique. Dans cet ensemble seuls apparaissent les états (ℓ) accessibles et ils apparaissent avec la même fréquence dans la limite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$, postulat fondamental \equiv principe du "désordre maximum" :

La distribution microcanonique est celle qui maximise l'entropie statistique (On parle de désordre mais ça représente plutôt le manque d'information).

On associe une entropie appelée entropie microcanonique à la distribution microcanonique

Définition Entropie microcanonique :

Les micro-états étant équiprobables, l'entropie microcanonique est :

$$S^* = k_B \ln \Omega$$

Avec Ω le nombre d'états accessibles.

$$\Omega(E, x, \delta E) = \rho(E, x) \delta E$$

$$\ln \Omega = \ln \rho(E, x) + \ln \delta E$$

$$S^*(E, x) = k_B \ln \rho(E, x) \text{ et aussi } S^*(E, x) = k_B \ln \Phi(E)$$

CM6 (2021-02-09)

L'entropie S^* est une valeur extensive

Temperature T^* Définie par

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

Pression P^* Définie par

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

Potentiel chimique μ^* Définie par

$$\frac{\mu^*}{T^*} = \left(\frac{\partial S^*}{\partial N} \right)_{E,V}$$

On a donc :

$$dS^* = \frac{dE}{T^*} + \frac{p^*}{T^*} dV + \frac{\mu^*}{T^*} dN$$

On s'intéresse aux changements d'états d'équilibre d'un système isolé.

On prend un gaz isolé dans un volume V , on ouvre une enceinte vide de volume ΔV , plus d'état son possible, et donc l'entropie va augmenter.

La modification de contrainte extérieures augmente l'entropie et le prochain état d'équilibre correspond au nouveau maximum de son entropie.

Exemple Volume séparé en deux parties séparé par une paroi isolante qui devient diatherme. À l'équilibre final on aura l'état à l'entropie maximal, une température égal dans les deux parties du volume.

L'énergie du système est de $E = E_1 + E_2$

Initialement E_1 et E_2 sont des paramètres extérieurs mais après changement de la paroi, E_1 et E_2 deviennent des variables internes

$$w(E_1) = \frac{\omega(E, V, N, E_1) \delta E_1}{\Omega(E, V, N)}$$

Avec $\omega(E, V, N, E_1)$, le nombre d'états accessible au système tels que l'énergie de la zone 1 soit égale à E_1 (à δE_1 près) et $\Omega(E, V, N)$ le nombre d'états accessibles.

À l'équilibre \tilde{E}_1 maximise $s^*(E_1) = S_1^*(E_1) + S_2^*(E - E_1)$

$$\frac{\partial s^*}{\partial E_1}(E_1 = \tilde{E}_1) = 0 = \frac{\partial S_1^*}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2^*}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1}$$

On a $E_2 = E - E_1$, donc :

$$\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1 \text{ et } \frac{\partial S_1^*}{\partial E_1}(E_1 = \tilde{E}_1) - \frac{\partial S_2^*}{\partial E_2}(E_2 = E - \tilde{E}_1) = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_2^*}$$

$$\Leftrightarrow T_1^* = T_2^*$$

CM7 (2021-02-))**