

Condensé de mécanique statistique

➤ La mécanique statistique permet de déterminer le **macro-état** d'un système (décrit par ses **coordonnées thermodynamiques** (CT)) à partir de ses **micro-états**, décrits par des coordonnées microscopiques. Une CT A peut toujours être calculée comme la moyenne statistique d'une observable macroscopique \mathcal{A} sur les micro-états \mathcal{C} :

$$A = \langle \mathcal{A} \rangle = \sum_{\mathcal{C}} \mathcal{A}(\mathcal{C}) \mathbb{P}(\mathcal{C}). \quad (1)$$

➤ Exemple très important : l'**entropie**

$$S = -k_B \langle \log \mathbb{P} \rangle = -k_B \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \log \mathbb{P}(\mathcal{C}). \quad (2)$$

L'entropie vérifie l'**identité thermodynamique fondamentale** :

$$dU = TdS + \sum_i J_i dX_i = TdS - PdV + \mu dN. \quad (3)$$

On a aussi la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$U = TS + \sum_i J_i X_i = TS - PV + \mu N. \quad (4)$$

➤ L'ensemble des micro-états accessibles et les probabilités associées dépendent des CT fixées par l'environnement (contraintes imposées au système). Différents jeux de contraintes définissent différents **ensembles statistiques**. Dans chaque ensemble statistique, on définit le **potentiel thermodynamique**, qui est la CT qui décroît toujours lors d'une évolution spontanée.

➤ Conséquence : **condition d'équilibre**. Si deux systèmes, dont le potentiel thermodynamique est A , sont mis en contact de façon à ce qu'ils puissent échanger X , alors dans le nouvel état d'équilibre les quantités $\partial A / \partial X$ s'égalisent entre les deux systèmes. Par exemple le potentiel chimique s'égale à l'équilibre entre deux systèmes qui s'échangent des particules.

➤ Souvent, on calcule les **CT d'intérêt** comme des dérivées partielles du potentiel thermodynamique (grâce à son expression thermodynamique et Eq. (3)). Mais on peut toujours utiliser Eq. (1).

➤ Dans la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$) on utilisera très souvent l'**approximation de Stirling** :

$$\log N! = N \log N - N + O(\log N). \quad (5)$$

Ensemble microcanonique

➤ Contrainte : $(U, V, N) \equiv (U, \mathbf{X})$.

➤ Probabilité et fonction de partition :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{1}{\Omega}, \quad \Omega = \sum_{\mathcal{C}} 1. \quad (6)$$

➤ Potentiel thermodynamique : $-S$, avec

$$S = k_B \log \Omega \quad (7)$$

Ensemble canonique

- Contrainte : $(T, V, N) \equiv (T, \mathbf{X})$.
- Probabilité et fonction de partition :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta E(\mathcal{C})}}{Z}, \quad Z = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta E(\mathcal{C})} \quad (8)$$

- Potentiel thermodynamique : énergie libre

$$F = -k_B T \log Z = U - TS. \quad (9)$$

Ensemble grand canonique

- Contrainte : $(T, \mu, V) \equiv (T, \mu, \mathbf{X})$.
- Probabilité et fonction de partition :

$$\mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C}))}}{\Xi}, \quad \Xi = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta(E(\mathcal{C}) - \mu N(\mathcal{C}))} \quad (10)$$

- Potentiel thermodynamique : grand potentiel

$$Y = -k_B T \log \Xi = U - TS - \mu N. \quad (11)$$

Gaz parfait

- Fonction de partition canonique d'un gaz parfait monoatomique classique :

$$Z = \int \frac{\prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{N! h^{3N}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_T^3} \right)^N, \quad (12)$$

avec la **longueur d'onde de de Broglie thermique**

$$\Lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}. \quad (13)$$

- Pour un gaz parfait de molécules avec des degrés de liberté internes, on a

$$Z = \frac{z^N}{N!}, \quad (14)$$

où z est la fonction de partition d'un gaz de 1 molécule. On peut la décomposer en produit de la fonction de partition translationnelle et de la fonction de partition interne :

$$z = z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{int}} = \frac{V}{\Lambda_T^3} z_{\text{int}}. \quad (15)$$

Pour un gaz monoatomique $z_{\text{int}} = 1$.

➤ On retiendra pour le **potentiel chimique du gaz parfait**

$$\mu = k_B T \log(N/z) = k_B T \log(c/c^\circ), \quad (16)$$

avec $c = N/V$ et $c^\circ = z_{\text{int}}/\Lambda_T^3$.

➤ **Loi des gaz parfaits :**

$$PV = Nk_B T \quad (17)$$

➤ **Théorème d'équipartition :** un degré de liberté quadratique *classique* contribue $k_B T/2$ à l'énergie moyenne par particule.

➤ La modélisation du gaz parfait s'applique également aux **solutions diluées**. L'analogue de la loi des gaz parfaits est alors la loi de van't Hoff pour la pression osmotique :

$$\Pi = k_B T c. \quad (18)$$

Elle traduit le fait que le solvant joue le rôle de "volume disponible pour le soluté".

➤ Points importants à retenir sur le **gaz parfait quantique** :

- Calcul de la fonction de partition à une particule à partir des niveaux d'énergie d'une particule dans une boîte pour retrouver le facteur $1/h^3$ postulé dans le cas classique.
- Calcul de la fonction de partition à N particules dans l'ensemble grand canonique, en utilisant la représentation des nombres d'occupation.
- Nombre d'occupation moyen d'un état d'énergie ϵ . Pour les fermions,

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad (\text{distribution de Fermi-Dirac}) \quad (19)$$

Pour les bosons,

$$n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \quad (\text{distribution de Bose-Einstein}) \quad (20)$$

- Comportements à basse température : formation d'une **mer de Fermi** pour les fermions et **condensation de Bose-Einstein** pour les bosons.

Réactions chimiques

Pour une réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$, la constante d'équilibre s'exprime en fonction des fonctions de partition moléculaires z_i des espèces en présence :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \Rightarrow \prod_i c_i^{\nu_i} = \prod_i (z_i/V)^{\nu_i} = K^\circ. \quad (21)$$

Adsorption

➤ Modèle de **Langmuir** : une seule molécule adsorbée par site. L'isotherme $\theta(P)$ sature à haute pression :

$$\theta(P) = \frac{K_L P}{1 + K_L P}. \quad (22)$$

➤ Modèle **BET** : nombre illimité de molécules adsorbées par site. L'isotherme $\theta(P)$ diverge à la pression P_0 où il y a condensation sur l'adsorbant.

Tension de surface

➤ Définition thermodynamique :

$$\gamma = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{N,V,T}. \quad (23)$$

➤ Interprétation mécanique : une interface "tire" sur ses bords avec une force par unité de longueur γ (orientée selon la normale au bord).

➤ **Loi de Young-Dupré** pour l'angle de contact d'une goutte de liquide (à savoir retrouver avec le dessin) :

$$\gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}. \quad (24)$$

➤ Longueur capillaire :

$$\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}. \quad (25)$$

Une goutte plus grande que la longueur capillaire est aplatie par la gravité.

➤ La tension de surface peut être modulée par des **tensioactifs**. Isotherme de Gibbs :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \log c_s} = -\Gamma_s, \quad (26)$$

avec c_s la concentration de tensioactif *libre* en solution et Γ_s l'excès de surface du tensioactif (défini pour une position de la séparatrice de Gibbs telle que l'excès de surface du solvant est nul). La concentration de tensioactif libre en solution est limitée par la **concentration micellaire critique**.

Systèmes en interaction

➤ Méthodes de résolution : développement perturbatif, approximation de champ moyen, solution exacte, simulations numériques.

➤ **Condensation en champ moyen** : on étudie un gaz réel de particules en interaction. On remplace l'interaction par une interaction moyenne en supposant le système homogène. On trouve que pour certaines densités le système homogène est instable. Il se sépare alors en deux phases, liquide et gaz.

- Il n'y a instabilité que si la température est inférieure à une **température critique**.
- S'il y a coexistence des deux phases, la pression est fixée à une température donnée, peu importe la composition du système. Il y a donc une **chaleur latente**.

⇒ La condensation est une transition de phase du **premier ordre**.

➤ **Modèle d'Ising** :

$$E(\{S_i\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i, \quad (27)$$

où $S_i = \pm 1$ et la première somme porte sur les paires de proches voisins.

- **Solution en champ moyen** – on suppose que les fluctuations de spin sont petites : $\delta S_i = S_i - \langle S_i \rangle \ll 1$. Cela revient à supposer que chaque spin est soumis au champ moyen de ses voisins : $h_{\text{loc}} = h + Jqm$ où q est le nombre de voisins d'un spin et $m = \langle S_i \rangle$. On trouve alors une équation autocohérente pour m :

$$m = \tanh(\beta(Jqm + h)). \quad (28)$$

Cette équation a une solution stable non-nulle pour $T < T_c = Jq/k_B$: le système acquiert une aimantation spontanée. L'aimantation est continue à la transition mais la susceptibilité magnétique diverge.

⇒ Le modèle d'Ising en champ moyen a une transition de phase du **second ordre**.

- Solution exacte pour un réseau 1D – on écrit la fonction de partition en termes de la **matrice de transfert** \mathbb{T} :

$$Z = \text{Tr}(\mathbb{T}^N) \underset{N \rightarrow \infty}{=} \lambda_+^N, \quad (29)$$

où λ_+ est la plus grande valeur propre de \mathbb{T} . On trouve que le système n'a pas d'aimantation spontanée quelle que soit la température.

⇒ Le modèle d'Ising 1D n'a pas de transition de phase.

On aurait une transition de phase avec une solution exacte en dimension plus grande (2D et plus).