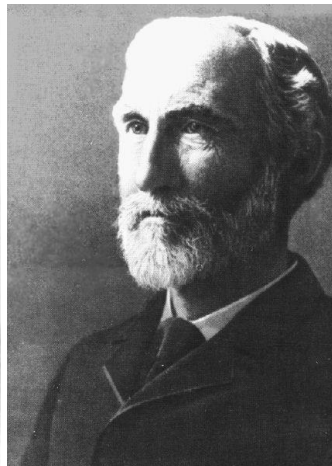
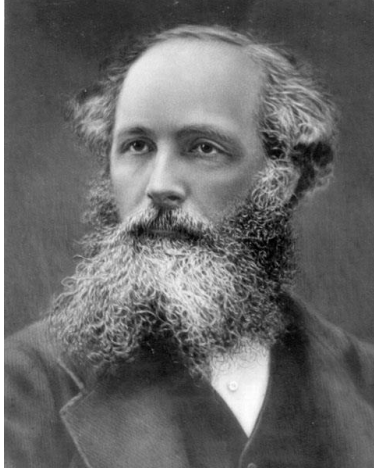
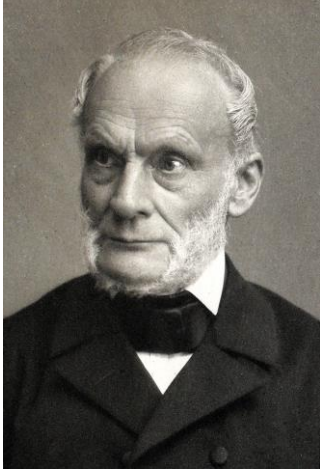




- **para que sirve la física estadística?**

fundada en la segunda mitad del siglo XIX (Clausius, Maxwell, Boltzmann, Gibbs)

“permite deducir, por la utilización de métodos probabilísticos, propiedades de sistemas a escala macroscópica a partir de las leyes que gobiernan los constituyentes elementales”

Ludwig Boltzmann (1872) propone que la entropía, concepto macroscópico, resulta de la distribución estadística de las configuraciones moleculares microscópicas: se reemplaza un calculo detallado por probabilidades.

Podemos hablar de mecánica estadística puramente clásica y cuántica (la indistinguibilidad de partículas y el nombramiento de estados son nociones cuánticas, estadísticas de Fermi-Dirac y Bose-Einstein).

La física estadística de ahora toca nuevos dominios de la ciencia, ejemplos:

- elasticidad del ADN

- percolación
- estudio (cuántico de la mezcla de He 3 y 4)
- energía de las estrellas, etc.

ejemplos típicos:

1. propiedades termodinámica de gases y fluidos
2. física de sólidos (vibraciones de átomos en cristales, dinámica de electrones, defectos y aleaciones, propiedades magnéticas)
3. termodinámica de la radiación en una estrella
4. materia suave (polímeros, cristales líquidos, micelas, etc)
5. física de plasmas
6. termoquímica
7. biofísica
8. información
9. modelos socio-económicos
10. redes neuronales
11. etc.

Descripción de un estado

1. Descripción clásica: por el conjunto de posiciones y momentos lineales de las partículas, i.e., es un punto en el espacio de fases:

$(r_1, \dots, r_N; p_1, \dots, p_N) \equiv \Gamma$ espacio de fases

La evolución del sistema consiste en determinar la trayectoria $\Gamma(t)$ resolviendo las ecuaciones de movimiento.

$\rho(\Gamma) d^{6N}\Gamma$ es la probabilidad de encontrar al sistema en el elemento de volumen $d^{6N}\Gamma$ alrededor de Γ .

Satisface la condición de normalización $\int \rho(\Gamma) d^{6N}\Gamma = 1$

• **escala microscópica**

la descripción de la materia pierde el carácter continuo, adquiere carácter discreto

históricamente la física estadística se desarrolla para construir una teoría cinética de los gases

• Descripción de un sistema

microestados, información y entropía estadística

sistema físico: conjunto de cuerpos materiales (partículas, átomos, moléculas)

sistema aislado: no puede intercambiar nada con el exterior (materia o energía)

sistema cerrado: si solo puede intercambiar energía

sistema abierto: si puede intercambiar materia y energía.

El estado macroscópico de un sistema es aquel donde los parámetros físicos correspondientes están fijos en un momento dado.

El conjunto de estados microscópicos de un sistema que conducen al mismo estado microscópico se denomina conjunto de estados accesibles del sistema.

2. Descripción cuántica: es un vector de estado, elemento del espacio de estados cuánticos (espacio de Hilbert $\mathcal{H}$)

$$|\psi_l\rangle \in \mathcal{H}$$

donde l denota al conjunto de números cuánticos

La noción de macroestados corresponde a dar el conjunto de probabilidades de ocupación de los microestados: $\{P_l\}$ con $\sum_l P_l = 1$

3. Contar microestados: densidad de estados

La probabilidad de ocupación de un microestado l es una función de su energía.

Densidad de estados: $\rho(E) dE = \#$ de microestados en $[E, E+dE]$

$$\rho(E) = \sum_l \delta(E - E_l)$$

- **relación con la termodinámica**

Ésta es una teoría fenomenológica, ej. gas ideal,

Ejemplo: se tienen relaciones entre los coeficientes calorimétricos, pero en física estadística se puede calcular en función de los parámetros.

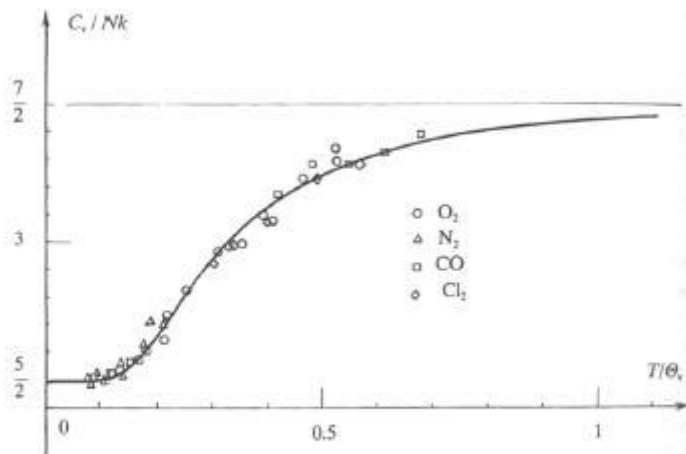


Fig. 8.4. Specific heats of some diatomic gases

Utilizando la mecánica clásica se podría pensar que el estado de un sistema está determinado por la posición y velocidad de las partículas(determinismo).

pero esto no es posible: # de partículas -# Avogadro (6.02×10^{23})

Una necesidad de principio: caos, perturbaciones exteriores y mecánica cuántica.

- elemental es diferente a fundamental. La física estadística pulveriza el mito reduccionista: cada escala requiere su propio nivel de análisis.
- fenómenos colectivos y auto-organización

A escala macroscópica, hay emergencia de fenómenos colectivos, que no se pueden prever con el solo conocimiento de las leyes microscópicas

UNIVERSALIDAD

Ejemplos: diagramas de fase líquido-gas-sólido y para-ferromagnético, puntos críticos.

Transition	liquide-gaz	para-ferro
Chaleur spécifique	$C(T) \sim t ^{-\alpha}$ CO ₂ $\alpha = 0.111(1)$	$C(T) \sim t ^{-\alpha}$ FeF ₂ $\alpha = 0.11(3)$
Paramètre d'ordre	densité $\rho(T) - \rho_c \sim (-t)^\beta$ CO ₂ $\beta = 0.324(2)$	aimantation $m(T, 0) \sim (-t)^\beta$ FeF ₂ $\beta = 0.325(2)$
Susceptibilité	Compressibilité $\kappa_T(T) \sim t ^{-\gamma}$ Xe $\gamma = 1.246(10)$	Susceptibilité $\chi(T) \sim t ^{-\gamma}$ FeF ₂ $\gamma = 1.25(1)$

- **aproximación probabilística**

Utilizando la mecánica clásica se podría pensar que el estado de un sistema está determinado por la posición y velocidad de las partículas

(determinismo), pero esto no es posible: # de partículas $\sim$ # Avogadro (6.02×10^{23})

lo que justifica abandonar la evolución de cada constituyente y de seguir una aproximación probabilística.

Para un sistema con $N = \#$ avogadro se necesitaría una memoria (3 coord, espacio, 3 coord, de velocidad para c/u)

Memoria $\sim N \ln(p^3 N) 2 \ln 2$

Con una precisión de $p = 3 \rightarrow$ memoria $\sim 10^{21}$ octetos (1 octeto = 8 bits)

O sea, 10^{10} discos duros de 100 G c/u.

En dinámica molecular se puede hoy realizar simulaciones con varios miles de partículas.

- Una necesidad de principio: caos, perturbaciones exteriores y mecánica cuántica.

ENTROPIA

Tres interpretaciones:

1. Máquinas térmicas. Cuantifica la irreversibilidad de procesos de transformación (2da. Ley)
2. Termodinámica: la entropía es la variable conjugada de la temperatura y mide por tanto la agitación molecular.
3. Teoría de la información. Al dar un conjunto de probabilidades de ocupación $\{P_l\}$ de los microestados implica una pérdida de información sobre el estado del sistema. La entropía estadística (Gibbs-Shannon) permite cuantificar esta información:

$$S(\{P_l\}) = -k_B \sum_l P_l \ln P_l$$

- El valor mínimo $S_{\min}=0$, corresponde al caso donde el sistema se encuentra en un microestado bien determinado.
- Si el número de microestados es fijo, $l=1,2,\dots,\Omega$, la distribución que contiene menos información es la distribución uniforme, $P_l = 1/\Omega \forall l$, que corresponde a la entropía máxima, $S_{\max} = k_B \ln \Omega$

DESARROLLO HISTÓRICO:

Los primeros intentos de construcción de una teoría cinética de los gases son debidos a Daniel Bernoulli, John Herapath y James Prescott Joule.

Se considera a los verdaderos “padres” de la física estadística a:

- Rudolf J.E. Clausius
- James Clerk Maxwell
- Ludwig Eduard Boltzmann
- Josiah Willard Gibbs

- 1727 : travaux précurseurs de Bernouilli qui propose une interprétation cinétique de la pression, due aux chocs des molécules.
- 1820 : La théorie cinétique se développe avec les travaux de Herapath et Joule (1821).
- 1847 : 1er principe de la thermodynamique, i.e. équivalence travail-chaleur, établie par Joule.
- 1854 : 2ème principe de la thermodynamique. Clausius montre que $\oint \frac{dQ}{T} \geq 0$ pour tout cycle de transformations (nul s'il s'agit d'un cycle de transformations réversibles $\oint \frac{dQ^{rev}}{T} = 0$; Par conséquent $dS = dQ^{rev}/T$ est la différentielle d'une fonction d'état, appelée l'entropie).
- 1857 : Clausius retrouve la loi des gaz parfaits à partir de l'image microscopique de particules en mouvement à l'aide de concepts statistiques; il discute l'effet des collisions (et introduit la notion de libre parcours moyen élastique), ce qui jouera un rôle important dans le travail de Boltzmann.
- 1860 : le mémoire de Maxwell sur la théorie cinétique des gaz dans lequel il dérive la célèbre distribution des vitesses.
- 1866 : Influencé par les idées de Maxwell, Boltzmann comprend qu'il faut introduire des concepts statistiques.
- 1867 : Paradoxe du démon de Maxwell.
- 1868-1871 : Boltzmann développe la théorie cinétique, généralisant les résultats de Maxwell. Il introduit le théorème d'équipartition.
- 1872 : Boltzmann propose son équation et démontre son célèbre théorème H , qui étend la notion d'entropie à une situation hors équilibre et donne une fondation microscopique au second principe de la thermodynamique. L'idée d'irréversibilité est introduite sur de solides bases (travaux violemment critiqués par Loschmidt, Zermelo). En particulier Boltzmann montre que la distribution de Maxwell-Boltzmann est la seule distribution stable sous l'effet des collisions, vers laquelle toute autre distribution converge. Boltzmann subit également des critiques des énergétistes (en faveur de la thermodynamique et d'une vision purement continue de la matière, Mach, Duhem, Ostwald).
- 1874-1876 : Paradoxe de l'irréversibilité (Thomson & Loschmidt) : comment des équations microscopiques réversibles peuvent donner naissance à l'irréversibilité macroscopique ? Cf. § V.
- 1875 : Paradoxe de Gibbs (problème de l'indiscernabilité, cf. § VI.B).
- 1900 : Planck propose la loi éponyme décrivant la thermodynamique du rayonnement (cf. § III.C). Il résout une difficulté majeure de la physique classique. Le problème est à l'intersection de plusieurs théories fondamentales : physique statistique, électrodynamique, et signe l'acte de naissance de la théorie quantique.
- 1902 : Gibbs propose la théorie des ensembles dans son ouvrage « *Elementary principles of statistical mechanics*

- 1900-1927 : développement de la mécanique quantique.
- 1907 : Einstein développe une première théorie de la chaleur spécifique des solides (cf. § II.B).
- 1912 : Debye améliore la théorie d'Einstein et explique les comportements de basse température de la chaleur spécifique des solides $C_V^{\text{vib}} \propto T^3$ (cf. § II.B).
- 1912 : Smoluchowski lève le paradoxe du démon de Maxwell pour un démon automatique.
- 1912 : Otto Sackur (1880-1914) et Hugo Tetrode (1895-1931) proposent (indépendamment) une formule pour l'entropie du gaz monoatomique. ⁵ La physique statistique classique permettait d'aboutir (en tenant du paradoxe de Gibbs) à $S(E, V, N) = Nk_B \left[\ln(V/N) + \frac{3}{2} \ln(E/N) + s_0 \right]$ où s_0 est une constante indéterminée. En utilisant des arguments théoriques et des données expérimentales sur la vapeur de Mercure, ils introduisent la constante de Planck ⁶ afin de discrétiser le problème du comptage des microétats accessibles, ce qui fixe la constante s_0 (cf. § III.B).
- Années 1910 : premières théories des milieux magnétiques : (expériences de Curie), Weiss, Langevin, Brillouin (plus tard).
- 1924 : Statistique de Bose-Einstein pour des particules indiscernables de nature bosonique (dont la fonction d'onde est symétrique sous l'échange de particules).
- 1925 : Einstein applique ces idées aux gaz atomiques et prédit la possible condensation de Bose-Einstein (qui sera proposée comme explication du phénomène de supraconductivité par London en 1938). Cf. § II et II.
- 1926 : Suivant les idées de Pauli (principe de Pauli), Fermi et Dirac proposent (indépendamment) la statistique de Fermi-Dirac pour des particules indiscernables de nature fermionique (dont la fonction d'onde est antisymétrique sous l'échange). Cf. § II.
- 1927 : Landau et von Neumann introduisent la notion de matrice densité, l'équivalent quantique de la notion de distribution dans l'espace des phases classique.
- 1928 : Sommerfeld produit sa théorie des électrons dans les métaux (théorie de Drude-Sommerfeld). Cf. § III.
- 1937 : Théorie phénoménologique de Landau des transitions de phases du second ordre.
- Fin des années 1930 : théorie de la superfluidité par Landau (qui lui vaudra le prix Nobel en 1962).
- 1939 : Théorème spin-statistique (Pauli, Fierz et Belinfante) : les propriétés de permutabilité de la fonction d'onde de particules identiques sont contrôlées par le spin de celles-ci (entier ou demi-entier).
- 1944 : Lars Onsager (prix Nobel de chimie 1968) obtient la solution exacte pour le modèle d'Ising bidimensionnel en champ magnétique nul (calcul de $Z(T, B = 0)$).
- 1948 : Théorie de l'information (Shannon & Weaver).
- Années 1950 : formulation du problème à N corps. Stimulera la recherche de nouveaux états de la matière.
- 1957 : théorie de la supraconductivité par John Bardeen, Leon Neil Cooper et John Robert Schrieffer (prix Nobel 1972).
- Années 1970 : théorie des phénomènes critiques.