

CHAPITRE

3

ENSEMBLE CANONIQUE

Introduction

Le chapitre précédent était consacré à l'étude d'un système isolé en équilibre. Nous avons introduit l'ensemble microcanonique pour décrire les propriétés thermodynamiques de ce système à partir de données microscopiques. Nous allons maintenant considérer un système (\mathcal{S}) en équilibre thermique avec un thermostat (\mathcal{R}) de chaleur (un réservoir). Ce dernier est un système macroscopique dont la température, T est constante malgré d'éventuels échanges de chaleur avec (\mathcal{S}). Cela implique que la capacité calorifique (C_V, R) soit bien supérieure à celle du système (\mathcal{S}) étudié. Par exemple, \mathcal{S} peut être une bouteille immergée dans une piscine qui joue le rôle de réservoir thermique (\mathcal{R}). Notre objectif est de décrire les propriétés thermodynamiques du système (\mathcal{S}). Donc, $N_R \gg N, E_R \gg E, C_V, R \gg C_V$.

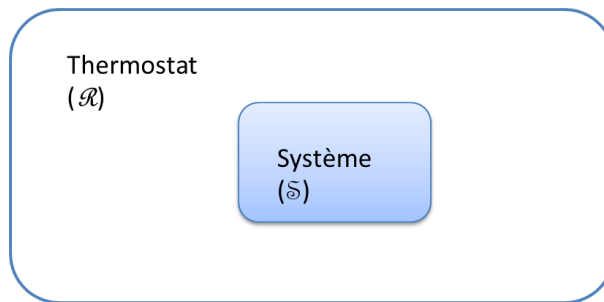


FIGURE 3.1: Système en équilibre thermique avec un thermostat

3.1 Définition d'ensemble canonique :

Un ensemble statistique canonique est par définition un système qui peut échanger de l'énergie avec l'univers extérieur. On peut le schématiser par un volume V qui contient un certain nombre N de constituants (particules, atomes, etc...) qui se trouve dans un volume extérieur plus grand.

On suppose que la valeur moyenne de l'énergie du système (\mathcal{S}) est statistiquement par :

$$\sum_m P(m)E(m) = \langle E \rangle = \bar{E}$$

3.2 Distribution et fonction de partition canoniques :

Pour qualifier la situation canonique, on considère les deux contraintes suivantes : $\sum_m P(m) = 1$ et $\sum_m P(m)E(m) = \bar{E}$. Le maximum de l'entropie est atteint lorsque cette dernière vérifie en considérant les deux contraintes avec les multiplicateurs de Lagrange :

$$\frac{\partial}{\partial P(m)} \left[-\lambda \sum_m P(m) \ln P(m) + \lambda' \left(\sum_m P(m) - 1 \right) + \lambda_E \left(\sum_m P(m)E(m) - \bar{E} \right) \right] = 0 \quad (3.1)$$

La résolution de cette équation, nous permet d'écrire : $P(m) = \exp \left\{ -1 + \frac{\lambda'}{\lambda} + \frac{\lambda_E}{\lambda} E(m) \right\}$. Rappelons-le facteur $\lambda = k_B$ en physique statistique.

La condition de normalisation permet d'écrire :

$$\exp \left\{ -1 + \frac{\lambda'}{\lambda} \right\} = \frac{1}{\sum_m \exp \left\{ \frac{\lambda_E}{\lambda} E(m) \right\}}$$

D'où l'expression de la probabilité :

$$P(m) = \frac{\exp \left\{ \frac{\lambda_E}{\lambda} E(m) \right\}}{\sum_m \exp \left\{ \frac{\lambda_E}{\lambda} E(m) \right\}} \quad (3.2)$$

Où on peut reconnaître la constante de normalisation qui correspond à la définition de la fonction de partition particulier Q_1 :

$$Q_1(\lambda_E, E(m)) = \sum_m \exp \left\{ \frac{\lambda_E}{\lambda} E(m) \right\} = \sum_m \exp \left\{ \frac{\lambda_E}{k_B} E(m) \right\} \quad (3.3)$$

Il reste à déterminer le coefficient λ_E , ce que nous ferons dans la prochaine section quand on déterminera l'entropie statistique d'un ensemble canonique.

3.3 Entropie statistique canonique

D'après la définition de l'entropie d'une manière générale :

$$S = -k_B \sum_m P(m) \ln P(m)$$

Ceci nous permet d'écrire, sachant que S_c est une somme constante :

$$S_c = k_B \ln Q_1 - \lambda_E \bar{E} \quad (3.4)$$

Sachant que la seconde contrainte permet d'écrire :

$$\sum_m P(m) E(m) = \bar{E} \Rightarrow \bar{E} = k_B \frac{\partial \ln Q_1(\lambda_E)}{\partial \lambda_E}$$

De même avec l'expression de S_c , on peut écrire que :

$$\lambda_E = -\frac{\partial S_c}{\partial \bar{E}} = -\frac{1}{T}$$

donc

$$\lambda_E = T$$

Finalement, la fonction de partition canonique peut s'écrire comme, appelée distribution Gibbs-Boltzmann :

$$Q_1(T, E(m)) = \sum_m e^{-\frac{E(m)}{k_B T}} = \sum_m e^{-\beta E(m)} \quad (3.5)$$

avec

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

La probabilité dans ce cas, s'écrit :

$$P(m) = \frac{e^{-\beta E(m)}}{Q_1(\beta)}$$

On peut constater qu'à température constante, les états microscopiques les plus probables sont les états de basse énergie.

3.4 Systèmes classiques :

3.4.1 Fonction de partition canonique des systèmes classiques :

En passant d'une distribution discrète à une distribution continue, on retrouve la formule générale d'une fonction de partition canonique dans un espace des phases classique \vec{r}, \vec{p} : $\sum_m \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}}$ selon la nature des particules si elles sont discernables ou non.

$$Q_N(\beta, N) = \frac{1}{N!} \int \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}} e^{-\beta H(r,p)} \quad (3.6)$$

avec $H(r, p)$ est Hamiltonia du système (énergie totale) s'écrivant :

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}^N)$$

Où U_N représente l'énergie potentielle d'interaction entre les particules et/ou avec un champ extérieur. Dans ce cas la fonction de partition peut s'écrire :

$$Q_N(\beta, N) = \frac{1}{N!} \left[\int_{R^{3N}} \frac{d\vec{p}^N}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \right] \left[\int_V d\vec{r}^N e^{-\beta U_N(\vec{r}^N)} \right] \quad (3.7)$$

avec V est le volume physique où les particules sont libres L' integrale sur les impulsions put etre caluler de façon cela resulte les propriétés factorisation de l'exponentielles ; $e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} = \prod_{i=1}^N e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}}$ et des integrales gaussiennes :

$$\begin{aligned} \int_{R^{3N}} \frac{d\vec{p}^N}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} &= \prod_{i=1}^N \int_{R^{3N}} \frac{d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \\ &= \left(\int_{R^{3N}} \frac{d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right)^N \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \left(\int_{R^{3N}} dp_x e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \right)^N \left(\int_{R^{3N}} dp_y e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} \right)^N \left(\int_{R^{3N}} dp_z e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} \right)^N \\ &= \left(\frac{2\pi m}{\beta H^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \\ &= \Lambda^{-3N} \end{aligned}$$

avec $\Lambda = \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$ est longueur d'onde thermique du Broglie.

On obtient finalement Q_N sous la forme :

Remarque : Cas de gaz parfait les particules sont libres (sans interaction). L'énergie d'interaction est nulle ; donc la fonction de partition (??) devient :

$$Q_N(\beta, N) = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} = \frac{Q_1^N}{N!} \quad (3.8)$$

avec $Q_1 = \frac{V}{\Lambda^3}$

3.5 Potentiels thermodynamiques :

Ceci introduit la quantité qu'on appelle énergie libre qui va constituer un potentiel thermodynamique dans le cas d'un ensemble statistique canonique :

$$F = \bar{E} - TS = -k_B T \ln Q_N \quad (3.9)$$

avec

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} \right)_{N,V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Ceci nous ramène à réécrire l'entropie S également comme suit :

$$S_C = k_B \ln Q_N + \frac{\bar{E}}{T} = k_B \left(\frac{\partial (T \ln Q_N)}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Dans le cas plus général, la variation de l'énergie libre d'un système canonique s'écrit :

$dF = -SdT - pdV + \mu dN$ Avec ;

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}; p = -\frac{\partial F}{\partial V}; \mu = \frac{\partial F}{\partial N}$$

3.6 Approche quantique : cas de particules de spin 1/2

Supposons un ensemble de N particules indépendantes ayant chacune un moment magnétique $\vec{\mu}_B$. supposons, de plus, que chaque particule possède deux états possibles : l'état d'énergie $(-\mu_B B)$ où $\vec{\mu}_B$ est parallèle à \vec{B} , et l'état d'énergie $(+\mu_B B)$ où $\vec{\mu}_B$ est antiparallèle à \vec{B} figure (??). Nous allons traiter le problème d'abord dans le cadre de l'ensemble canonique, puis dans le cadre de l'ensemble microcanonique.

Ensemble canonique

La probabilité qu'une particule ait un spin parallèle à \vec{B} est donné par :

$$P_+ = \frac{e^{\beta \mu_B B}}{e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B}} \quad (3.10)$$

De même La probabilité qu'une particule ait un spin antiparallèle à \vec{B} est donné par :

$$P_- = \frac{e^{-\beta \mu_B B}}{e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B}} \quad (3.11)$$

Le moment magnétique moyen par particule s'en déduit simplement :

$$\bar{\mu}_B = \mu_B P_+ - \mu_B P_- = \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \quad (3.12)$$

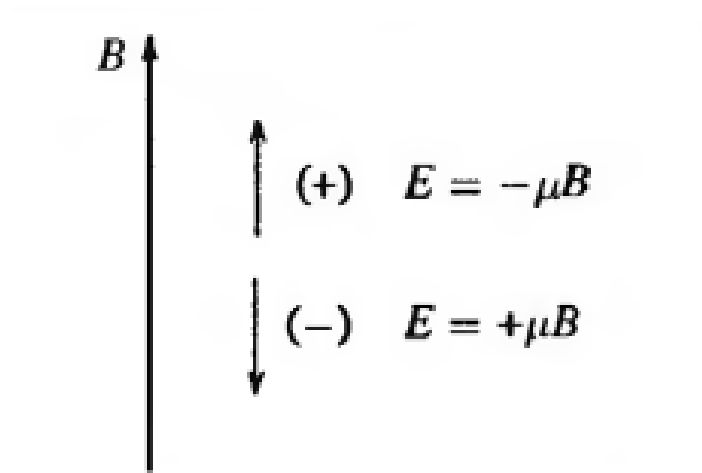


FIGURE 3.2: Etats d'énergie possible d'une particule de spin $\frac{1}{2}$ placée dans un champ magnétique uniforme \vec{B}

Le moment magnétique de l'ensemble de N particules s'écrit :

$$\mathbb{M} = N\bar{\mu}_B$$

soit :

$$\mathbb{M} = N\mu_B \text{th} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \quad (3.13)$$

L'énergie moyenne du système est :

$$\bar{E} = -\mathbb{M}B = -N\mu_B B \text{th} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \quad (3.14)$$

Dans la limite des faibles champs magnétiques (énergie magnétique que faible comparée à l'énergie thermique), $\mu_B B \ll k_B T$, d'où :

$$\text{th} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \simeq \frac{\mu_B B}{k_B T} \text{ et } \mathbb{M} \simeq N \frac{\mu_B^2 B}{k_B T} \quad (3.15)$$

Dans la limite des forts champs magnétiques (énergie magnétique que forte comparée à l'énergie thermique), $\mu_B B \gg k_B T$, d'où :

$$\text{th} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \rightarrow 1 \text{ et } \mathbb{M} \simeq N\mu_B \quad (3.16)$$

Ensemble microcanonique

Les resultat précédents peuvent se retrouver dans le cadre de l'approche microcanonique. soit n_+ le nombre de particules de spin parallèle à \vec{B} et $n_- = N - n_+$ le nombre de particules de spin antiparallèle à \vec{B} . L'énergie du système s'écrit :

$$E = (n_- - n_+)\mu_B B = (N - 2n_+)\mu_B B = (2n_- - N)\mu_B B \quad (3.17)$$

Elle peut donc varier entre $N\mu_B B$ et $-N\mu_B B$. Le nombre de particules dans chacun des deux états est :

$$n_+ = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\mu_B B} \right) \quad \text{et} \quad n_- = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\mu_B B} \right) \quad (3.18)$$

Le nombre correspondant d'états accessibles s'écrit :

$$\Omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (3.19)$$

L'entropie du système a pour expression :

$$S(n) = k_B \ln \Omega(n)$$

soit, en utilisant l'approximation de Stirling :

$$S(n) = k_B [N \ln N - N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)] \quad (3.20)$$

On déduit la température microcanonique ;

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) = \frac{k_B}{2\mu_B B} \ln \frac{N-n}{n} \quad (3.21)$$