

## 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,  $N_R \gg N, E_R \gg E, C_V, R \gg C_V$ .

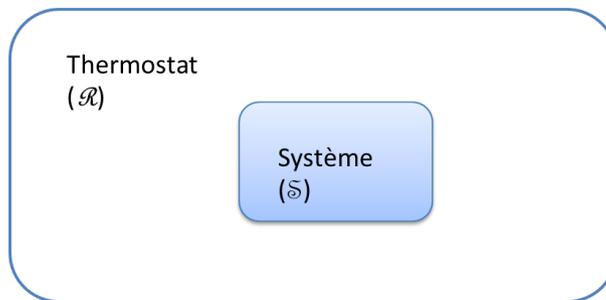


FIGURE 3.1: Système en équilibre thermique avec un thermostat

### 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  $\lambda_E$ , 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 :

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

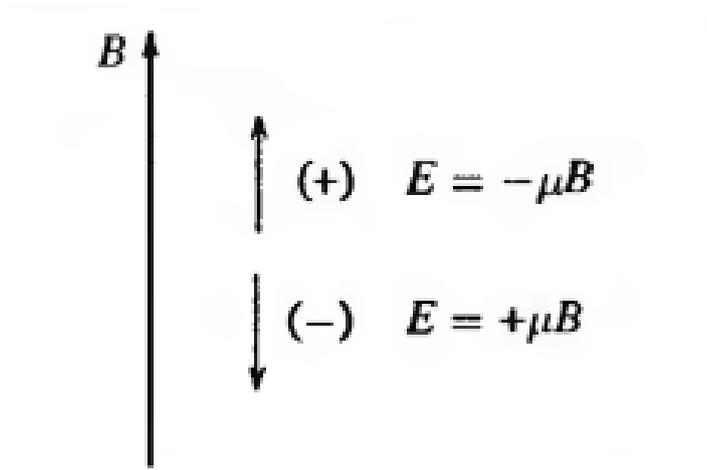


FIGURE 3.2: Etats d'énergie possible d'une particule de spin  $\frac{1}{2}$  placée dans un champ magnétique uniforme  $\vec{B}$

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 ;

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