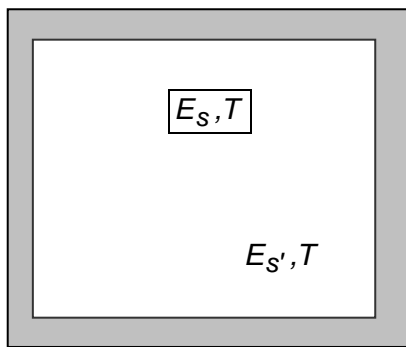


IV - ENSEMBLE CANONIQUE

L'ensemble microcanonique est particulièrement adapté pour l'étude des systèmes isolés caractérisés par les grandeurs N, V et E . Cependant il comporte de grandes difficultés mathématiques pour le calcul du nombre de configurations W . De plus, le système isolé n'est pas le cas le plus général de système : il existe des systèmes dont l'énergie est variable, par exemple les systèmes thermostatés (gardés à la même température par un contact thermique avec un réservoir de chaleur). C'est pourquoi nous allons introduire un autre type d'ensemble : l'ensemble canonique. Il est adapté aux systèmes en contact thermique avec un réservoir de chaleur : la température T , le nombre de particules N et le volume V du système sont constants. L'énergie est variable ; sa valeur moyenne est identifiée avec la grandeur thermodynamique énergie interne.

1- Equilibre d'un système avec un réservoir de chaleur :

Considérons un système constitué d'un nombre de particules N , dans un volume V , en contact thermique avec un réservoir de chaleur à la température T ; il a une énergie E_s , qui peut varier. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, le système que nous considérons est aussi à la température T . L'ensemble (système + réservoir) est isolé. Le réservoir est beaucoup plus grand que le système qu'on étudie ; on a donc :



$$E_{s'} = E_0 - E_s$$

où l'énergie E_s de notre système est très petite devant l'énergie E_0 de l'ensemble.

Pour un état d'énergie E_s du système, l'état du réservoir peut être obtenu par un nombre

$$W(E_{s'}) = W(E_0 - E_s)$$

d'états microscopiques, tous équiprobables puisque l'ensemble est isolé. La probabilité p_s que le système ait l'énergie E_s (et donc que le réservoir ait l'énergie $E_{s'}$) est

proportionnelle à $W(E_{s'})$. On peut donc écrire

$$\text{Log}(p_s) \propto \text{Log}(W(E_0 - E_s))$$

En développant $\text{Log}(W(E_0 - E_s))$ en série de Taylor autour de E_0 et en se limitant au premier ordre, nous avons :

$$\text{Log}(p_s) \propto \text{Log}(W(E_0)) - E_s \left. \frac{\partial \text{Log}(W)}{\partial E_s} \right|_{E_s=0}$$

Sachant que :

$$\frac{\partial \text{Log}(W)}{\partial E} = \beta = \frac{1}{kT}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\text{Log}(p_s) \propto \text{Log}(W(E_0)) - \beta E_s$$

Ce qui nous permet de déduire que :

$$p_s \propto \exp(-\beta E_s)$$

En normalisant cette probabilité $\left(\sum_s p_s = 1 \right)$, nous avons :

$$p_s = \frac{1}{Q_N} \exp(-\beta E_s)$$

où Q_N est la fonction de partition du système, ou somme d'états ; elle est définie par la relation:

$$Q_N = \sum_s \exp(-\beta E_s)$$

la sommation étant effectuée sur tous les états accessibles au système. C'est une sommation pondérée qui favorise les états de basse énergie.

D'autre part, nous avons :

$$\frac{N_s}{N} = \frac{\exp(-\beta E_s)}{Q_N}$$

La fraction de particules dans l'état E_s est proportionnelle à sa contribution à la somme d'états Q_N .

2- Grandeurs thermodynamiques :

La fonction de partition Q_N étant déterminée, nous pouvons en déduire les grandeurs thermodynamiques liées à notre système . L'énergie moyenne (ou énergie interne) du système , que nous noterons simplement E , définie par :

$$E = \sum_s E_s p_s :$$

est donnée par:

$$E = \frac{\sum_s E_s \exp(-\beta E_s)}{\sum_s \exp(-\beta E_s)} = -\frac{\partial \text{Log}(Q_N)}{\partial \beta}$$

L'entropie S est donnée par la relation :

$$S = -k \sum_s p_s \text{Log}(p_s) = -k \sum_s p_s (-\beta E_s - \text{Log}(Q_N))$$

Elle s'écrit :

$$S = \frac{E}{T} + k \text{Log}(Q_N)$$

L'énergie libre de Helmholtz F a pour expression :

$$F = E - TS = -kT \text{Log}(Q_N)$$

Elle a une expression relativement simple ; c'est cette grandeur que nous prendrons comme fonction d'état de base.

Sachant que :

$$dF = -SdT + \mu dN - PdV$$

nous pouvons déterminer S, μ et P connaissant F , qui est la fonction thermodynamique pratique dans ce cas canonique:

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N,V} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} \quad P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N,T}$$

La chaleur spécifique à volume constant a pour expression :

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = k\beta^2 \frac{\partial^2 \text{Log}(Q_N)}{\partial \beta^2}$$

3- Fluctuations de l'énergie:

Considérons la fluctuation quadratique moyenne ΔE de l'énergie par rapport à la valeur moyenne E . En utilisant le fait que :

$$\overline{E^2} = \sum_s E_s^2 p_s = \frac{1}{Q_N} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (Q_N)$$

Nous avons :

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 = \frac{\partial^2 \text{Log}(Q_N)}{\partial \beta^2}$$

Cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$(\Delta E)^2 = -\frac{\partial E}{\partial \beta} = kT^2 C_V$$

La fluctuation relative est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{E}$$

Sachant que les grandeurs E et C_V sont toutes les deux des grandeurs extensives (donc proportionnelles au nombre de particules N du système) alors que la température T est intensive (indépendante de N) nous avons :

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

On voit donc que la fluctuation relative est très faible quand le nombre de particules est grand. Sachant que les nombres de particules que nous considérons sont de l'ordre de 10^{23} , nous avons :

$$\frac{\Delta E}{E} \propto 10^{-12}$$

Nous pouvons dire que l'énergie du système est sa valeur moyenne E avec une très bonne précision ; elle fluctue continuellement autour de E mais les écarts ont une amplitude relative négligeable.

4- Degrés de liberté indépendants :

Soit un système physique dont les niveaux d'énergie sont obtenus par la somme de termes dus à des degrés de liberté indépendants i, j, k, \dots :

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{ijkl} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots$$

La fonction de partition de ce système est :

$$Q = \sum_{ijkl} \exp(-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l \dots)) = Q_I Q_J Q_K Q_L \dots$$

La fonction de partition est le produit des fonctions de partition associées à chaque degré de liberté. Sachant que les grandeurs thermodynamiques sont déduites de $\text{Log}(Q)$, on voit que les grandeurs liées au système sont la somme des grandeurs liées aux différents degrés de liberté :

$$G = G_I + G_J + G_K + G_L \dots$$

Cette indépendance des niveaux d'énergie est aussi utilisée lorsqu'on étudie un système de particules sans interaction : l'énergie totale étant la somme des énergies individuelles, la fonction de partition totale est le produit des fonctions de partition individuelles, les grandeurs thermodynamiques sont les sommes des grandeurs individuelles.

5- Exemples :

1°) Gaz parfait :

Considérons un gaz parfait constitué de N particules dans un volume V , à la température T . La fonction de partition d'une particule dans ce gaz est :

$$Q_1 = \sum_s \exp(-\beta E_s)$$

L'énergie d'une particule d'un gaz parfait est formée uniquement de l'énergie cinétique (particule libre). Sachant que nous traitons des systèmes dans un volume macroscopique, les niveaux d'énergie sont très serrés ; nous pouvons donc remplacer la sommation par une intégration sur l'espace des phases permis, en comptant un état par volume h^3 de l'espace des phases. On a ainsi :

$$Q_1 = \iiint \frac{d^3 p d^3 r}{h^3} \exp(-\beta H(p, q))$$

Les particules d'un gaz parfait sont des particules libres ; leur hamiltonien $H(p, q)$ a la forme :

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m}$$

Ceci conduit à :

$$Q_1 = \iiint \frac{d^3 p d^3 r}{h^3} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) = \frac{V}{\lambda^3}$$

où :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

est la longueur d'onde thermique moyenne d'une particule. C'est la longueur d'onde de De Broglie d'une particule d'impulsion :

$$p = \sqrt{2\pi m k T}$$

et donc d'énergie cinétique :

$$E_C = \frac{p^2}{2m} = \pi k T$$

Cette énergie est proche de l'énergie cinétique moyenne d'une particule dans le gaz :

$$\bar{E}_C = \frac{3}{2} k T$$

La fonction de partition du système est égale au produit des fonctions de partition individuelles car les particules sont indépendantes (système sans interactions) :

$$Q_N = (Q_1)^N = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

Energie libre de Helmotlz :

$$F = -k T \text{Log} Q_N = -N k T \left(\text{Log} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) \right)$$

Energie interne :

$$E = -\frac{\partial \text{Log} Q_N}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k T$$

Pression :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k T}{V}$$

On retrouve ainsi l'équation d'état des gaz parfaits. L'entropie du système est donnée par :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k \left(\text{Log} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) + \frac{3}{2} \right)$$

Cette expression donne une entropie S qui n'est pas extensive; elle conduit au paradoxe de Gibbs : la variation d'entropie quand on mélange deux systèmes de particules identiques, dans les mêmes conditions (N_1, V_1, T) et (N_2, V_2, T) avec $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$ n'est pas nulle.

En effet :

Entropie du système 1 :

$$S_1 = N_1 k \left(\text{Log} \left(\frac{V_1}{\lambda^3} \right) + \frac{3}{2} \right)$$

Entropie du système 2 :

$$S_2 = N_2 k \left(\text{Log} \left(\frac{V_2}{\lambda^3} \right) + \frac{3}{2} \right)$$

Entropie de la réunion des deux systèmes :

$$S = S_1 + S_2 = (N_1 + N_2) k \left(\text{Log} \left(\frac{V_1 + V_2}{\lambda^3} \right) + \frac{3}{2} \right)$$

La variation d'entropie lors de cette réunion est :

$$\Delta S = S - (S_1 + S_2) = N_1 k \text{Log} \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + N_2 k \text{Log} \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

On constate que $\Delta S > 0$. Or, quand les particules sont identiques, la transformation est réversible ; on doit donc avoir $\Delta S = 0$. Pour obtenir ceci, Gibbs a proposé d'utiliser pour Q_N l'expression empirique suivante :

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

On ne peut pas comprendre classiquement la présence du terme $\frac{1}{N!}$. Il vient de l'indiscernabilité des particules, concept purement quantique (c'est le nombre de permutations que l'on peut effectuer sur N particules discernables ; on divise donc par $N!$ car les particules sont indiscernables). L'utilisation de cette dernière expression de Q_N conduit à :

$$F = -NkT \left[\text{Log} \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + 1 \right]$$

et à :

$$S = Nk \left[\text{Log} \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

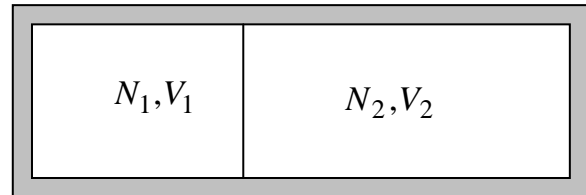
L'entropie est ainsi extensive. La variation d'entropie pour le mélange des deux gaz précédents est :

$$\Delta S = (N_1 + N_2) k \text{Log} \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) - N_1 k \text{Log} \left(\frac{V_1}{N_1} \right) - N_2 k \text{Log} \left(\frac{V_2}{N_2} \right) = 0$$

car les systèmes se trouvant dans les mêmes conditions, on a ::

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}$$

Le paradoxe de Gibbs est ainsi levé.



2°) Solide :

Dans une version simplifiée, on représente un solide par un réseau cubique d'atomes identiques, chaque atome étant un oscillateur harmonique à trois dimensions, de pulsation ω . (modèle d'Einstein). Ces atomes sont localisés ; ils ne se mélangent pas ; ils sont donc discernables. La fonction de partition d'un système de N atomes sans interactions est donnée par :

$$Q_N = Q_1^{3N}$$

où Q_1 est la fonction de partition d'un oscillateur à une dimension.

a) *calcul classique :*

La fonction de partition à une dimension s'écrit sous la forme :

$$Q_1 = \iiint \frac{dpdx}{h} e^{-\beta H(x,p)}$$

L'hamiltonien d'un oscillateur harmonique de masse m et de pulsation ω est :

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Ceci entraîne que :

$$Q_1 = \frac{1}{\beta \hbar \omega} = \frac{kT}{\hbar \omega}$$

On en déduit l'expression de l'énergie moyenne :

$$E = 3NkT$$

et de l'entropie :

$$S = 3Nk \left[\text{Log} \left(\frac{kT}{\hbar \omega} \right) + 1 \right]$$

La capacité calorifique à volume constant donnée par ce modèle est :

$$C_v = 3Nk$$

C'est la loi de Dulong et Petit. Elle est valable seulement à haute température .

b) *calcul quantique :*

Les énergies d'un oscillateur harmonique à une dimension sont, dans le cas quantique, données par :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

où l'indice n varie de 0 à l'infini, par pas de 1. Q_1 a pour expression :

$$Q_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) = \exp\left(-\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta \hbar \omega)$$

On a ainsi une progression géométrique dont la somme est :

$$Q_1 = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \text{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}$$

L'énergie libre de Helmholtz F vaut donc :

$$F = -kT \text{Log}(Q_N) = 3NkT \text{Log} \left(2 \text{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)$$

L'énergie moyenne du système est donnée par la relation :

$$E = -\frac{\partial \text{Log}(Q_N)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N \hbar \omega \frac{\exp\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega\right) + \exp\left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega\right)}{\exp\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega\right) - \exp\left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega\right)} = \frac{3}{2} N \hbar \omega \coth\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega\right)$$

Dans le cas des hautes températures, nous avons : $\beta \hbar \omega \ll 1$ et l'énergie devient :

$$E = 3NkT$$

et la chaleur spécifique :

$$C_V = 3Nk$$

qui est l'expression de Dulong et Petit, en accord avec l'expérience dans le cas de hautes températures.

A basse température, $\beta \hbar \omega \gg 1$, on a :

$$E \approx \frac{3}{2} N \hbar \omega (1 + 2 \exp(-\beta \hbar \omega))$$

La chaleur spécifique à volume constant a pour expression :

$$C_V = 3Nk(\beta \hbar \omega)^2 \exp(-\beta \hbar \omega)$$

que l'on peut écrire :

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{kT}\right)$$

Elle est en désaccord avec l'expérience (qui donne une variation en T^3). L'hypothèse qui consiste à considérer un solide comme un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants, vibrant tous à la même pulsation ω , est trop grossière pour refléter la réalité. On sait, en effet, que les atomes dans un solide sont couplés et que ce couplage induit tout un spectre de pulsations (et non pas une seule pulsation comme supposé dans le modèle précédent). Debye, en considérant des oscillateurs couplés dont la fréquence varie entre 0 et ω_D , a retrouvé l'accord de la théorie avec l'expérience.

6 – Intégrales de gaussiennes :

On part de l'intégrale suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$$

Avec un changement de variable approprié, on peut montrer facilement que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\pi \alpha}^{-1/2}$$

Par dérivations successives par rapport à α , nous avons :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \exp(-\alpha x^2) dx = \left(-\frac{d}{d\alpha}\right)^n (\sqrt{\pi \alpha}^{-1/2})$$

Avec le résultat général :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\pi} \frac{1 \times 3 \times 5 \dots}{2 \times 2 \times 2 \dots} \alpha^{-\frac{1}{2}-n} = \sqrt{\pi} \frac{(2n-1)!!}{2^n} \alpha^{-\frac{1}{2}-n}$$

Par exemple, pour $n = 2$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-5/2}$$

D'autre part, il est facile de voir que :

$$\int_0^{+\infty} x \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha}$$

Par dérivations successives, par rapport à α , nous avons :

$$\int_0^{+\infty} x^{2n+1} \exp(-\alpha x^2) dx = \left(-\frac{d}{d\alpha}\right)^n \left(\frac{1}{2\alpha}\right) = \frac{1}{2} \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

Par exemple, pour $n = 1$ nous avons :

$$\int_0^{+\infty} x^3 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

7 – Progression géométrique :

Soit à calculer la somme:

$$S_n = 1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i$$

Les termes de cette somme constituent une progression géométrique de raison x .

On voit facilement que :

$$S_n - S_n x = 1 - x^{n+1}$$

On en tire que :

$$S_n = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$$

Si $|x| < 1$, alors la limite : $n \rightarrow \infty$ conduit à :

$$S \rightarrow \frac{1}{1 - x}$$

car $x^{n+1} \rightarrow 0$