
L'ensemble canonique : le facteur de Boltzmann et la fonction de partition

Objectifs :

- définir la probabilité d'occupation d'un microétat dans l'ensemble canonique
- utiliser la fonction de partition

Nous allons maintenant étudier un ensemble **de systèmes identiques mais qui peuvent échanger de l'énergie avec un thermostat**. Ainsi, à l'équilibre, la température de chaque photocopie du système est identique. Un tel ensemble est un ensemble dit canonique.

Dans ce cas, tous les microétats ne sont pas équiprobables, nous allons montrer que les photocopies du système qui sont dans un état de plus basse énergie sont plus nombreuses que les photocopies de plus haute énergie.

Étant donné l'équivalence entre moyenne d'ensemble et moyenne temporelle, **l'ensemble canonique permet de déterminer les grandeurs macroscopiques d'un système en contact avec un thermostat qui fixe la température du système**.

Ainsi, au cours de la mesure, le système va explorer plus souvent des microétats de basse énergie que des microétats de haute énergie. Autrement dit, contrairement au cas microcanonique, l'énergie du système n'est plus fixée mais fluctue autour d'une valeur moyenne.

En raisonnant sur l'ensemble des systèmes identiques, nous pouvons dire que les systèmes ont des énergies différentes mais que l'énergie totale de tous les systèmes est fixée puisque l'ensemble des systèmes et du thermostat est isolé et l'énergie du thermostat ne varie par par définition d'un thermostat.

Or l'énergie totale des systèmes a pour expression $E = \sum_{i=1}^N E_i$ tandis que la valeur moyenne de l'énergie d'un système a pour expression $\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_i$ d'où $\langle E \rangle = \frac{E}{N}$. Ainsi, la valeur moyenne de l'énergie d'un système en contact avec un thermostat est fixé par les conditions expérimentales.

☞ La somme porte sur chaque photocopie du système et chaque photocopie est dans un microétat différent. Il est possible que plusieurs microétats différents aient le même niveau d'énergie. Nous pouvons également sommer sur les niveaux d'énergie, il faut alors tenir compte du nombre de microétats dans chaque niveau d'énergie : c'est le facteur de dégénérescence.

Autrement dit, **c'est la valeur moyenne de l'énergie du système qui est fixée dans l'ensemble canonique**. D'un point de vue macroscopique, **la valeur moyenne de l'énergie s'identifie avec la valeur de l'énergie interne du système** si nous pouvions la mesurer. Nous pouvons donc noter $\langle E \rangle = U$ dans la suite.

Utiliser l'ensemble canonique va nous permettre d'étudier des systèmes pour lesquelles l'approche combinatoire utilisée dans le chapitre précédent est trop complexe mathématiquement.

8.1 Probabilité d'occupation d'un microétat dans l'ensemble canonique

Nous pouvons raisonner sur un petit système s en contact et en équilibre avec un thermostat qui fixe la température du système. L'ensemble {thermostat + système} est isolé avec une énergie totale E_{tot} . Le thermostat et le système échangent de l'énergie, ainsi si nous notons E_l l'énergie du microétat l du système alors l'énergie du thermostat est $E_{tot} - E_l$. Le thermostat est un réservoir d'énergie, nous avons donc $E_l \ll E_{tot}$.

La probabilité que le système soit dans le microétat l est donc :

$$P_l = \frac{1 \times \Omega_T(E_{tot} - E_l)}{\Omega_{tot}}$$

où Ω_{tot} est le nombre total de microétats du système total, $\Omega_T(E_{tot} - E_l)$ est le nombre de microétats du thermostat et 1 représente le nombre de configuration d'être dans un microétat donné l .

Le nombre de microétats varie très fortement avec l'énergie, nous allons donc faire un développement de Taylor de $\ln \Omega_T(E_{tot} - E_l)$ au premier ordre. Nous prenons donc :

$$\begin{aligned} \ln P_l &= \ln \Omega_T(E_{tot} - E_l) - \ln \Omega_{tot} \\ &= \ln \Omega_T(E_{tot} - E_l) - \ln \Omega_{tot} \\ &= \ln \Omega_T(E_{tot}) - E_l \frac{d \ln \Omega_T}{d E_l} - \ln \Omega_{tot} \\ &= \ln C - E_s \frac{1}{k_B T_l} \end{aligned}$$

Notons que les termes d'ordres supérieurs du développement de Taylor sont nulles puisque la température est fixée par le thermostat. Nous notons T cette température et nous avons donc $T_l = T$. Nous obtenons ainsi $P_l = C e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$. Nous normalisons cette probabilité pour obtenir **la probabilité que le système s soit dans le microétat l** :

$$P_s = \frac{e^{-\frac{E_l}{k_B T}}}{\sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}} \quad (8.1)$$

Exemple

L'énergie mécanique associée au mouvement de vibration de la molécule de monoxyde de carbone est quantifiée et donnée par $E_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$. Le rapport $\frac{P_1}{P_0}$ a donc pour expression $\frac{P_1}{P_0} = \frac{e^{-\frac{3\beta \hbar \omega}{2}}}{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}} = e^{-\beta \hbar \omega}$. A température ambiante, nous avons $k_B T \simeq 0.02 \text{ eV}$ ce qui

correspond à une longueur d'onde dans le vide de $\lambda \simeq 50 \mu\text{m}$. Les transitions vibrationnelles permettent donc à un gaz d'absorber la lumière dans le domaine infrarouge.

8.2 La fonction de partition

Le facteur de normalisation Z introduit dans la section précédente porte le nom de **fonction de partition** et est donc définie par :

$$Z = \sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}} \quad (8.2)$$

Nous pouvons également sommer sur les niveaux d'énergie E_i . Il peut exister plusieurs microétats qui correspondent à un niveau d'énergie E_i . Ce nombre est appelé le facteur de dégénérescence du niveau d'énergie et noté $g(E_i)$. La probabilité que le système soit dans le niveau d'énergie E_i est alors donnée par :

$$P_i = \frac{1}{Z} g(E_i) e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (8.3)$$

Si nous réfléchissons en utilisant le point de vue microcanonique, le facteur de dégénérescence est le nombre de microétats accessibles à l'énergie E_i , ce nombre est lié à l'entropie du système à l'énergie E_i par $g(E_i) = e^{\frac{S(E_i)}{k_B}}$, la probabilité que le système est une énergie E_i a donc pour expression :

$$\begin{aligned} P(E_i) &= \frac{e^{\frac{S(E_i)}{k_B}}}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i - TS(E_i)}{k_B T}} \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{F_i}{k_B T}} \end{aligned}$$

où F_i est la fonction énergie libre pour l'énergie E_i . Cette expression montre que **l'état d'énergie le plus probable minimise la fonction énergie libre**.

La connaissance de la fonction de partition permet de déterminer toutes les grandeurs thermodynamiques du système. Nous allons notamment montrer que la fonction de partition est directement relié à l'énergie libre.

Nous avons en effet déjà montré que l'entropie du système a pour expression $S = k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln Z = \frac{U}{T} + k_B \ln Z$. L'énergie libre, qui est défini par $F = U - TS$, a donc pour expression :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (8.4)$$

8.3 Fonction de partition pour un système de N particules indépendantes et discernables

C'est le cas de N particules sur un réseau qui n'ont pas d'interaction entre elles. Dans ce cas, nous pouvons écrire $Z = \sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}} = \prod_{i=1}^N \sum_{\lambda_i} e^{-\frac{E_{\lambda_i}}{k_B T}} = z^N$ où λ_i sont les microétats de la particule 1.

8.4 Valeur moyenne de l'énergie, écart-type et capacité thermique dans l'ensemble canonique

La valeur moyenne de l'énergie a pour expression :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_s e^{-\beta E_s} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\end{aligned}$$

La variance a pour expression :

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= \frac{1}{Z} \sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}\end{aligned}$$

Or, la variance est une quantité positive, nous devons donc avoir $\ln Z$ qui est une fonction concave de β :

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \geq 0 \quad (8.5)$$

d'où :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \beta^2} \leq 0 \quad (8.6)$$

La capacité thermique à volume constant a pour expression :

$$\begin{aligned}C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \\ &= -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right)\end{aligned}$$

La comparaison entre les deux expressions précédentes montrent que :

$$C_V = \frac{\sigma^2}{k_B T^2} \quad (8.7)$$

Nous avons donc relié une quantité thermodynamique (la capacité thermique) aux fluctuations statistiques de l'énergie interne. C'est un cas particulier d'un ensemble de relations qui composent le théorème de fluctuation dissipation.

Par ailleurs, nous avons montré que la capacité thermique d'un système est positive pour un système thermodynamique à l'équilibre.

☞ Un système hors équilibre peut avoir une capacité thermique négative, c'est le cas d'une étoile.

Exemple

On considère un atome d'un système à la température T qui peut prendre uniquement deux niveaux d'énergie $-\varepsilon$ et ε . La probabilité $P(\varepsilon)$ que l'atome soit dans le niveau d'énergie ε est donnée par $P(\varepsilon) = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}}$ tandis que la probabilité $P(-\varepsilon)$ que l'atome soit dans le niveau d'énergie $-\varepsilon$ est donnée par $P(-\varepsilon) = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon}}$. La valeur moyenne de l'énergie a donc pour expression :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= -\varepsilon \left(\frac{e^{\beta\varepsilon} - e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}} \right) \\ &= -\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon)\end{aligned}$$

La variance a pour expression :

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \varepsilon^2 - \varepsilon^2 \tanh^2(\beta\varepsilon) \\ &= \varepsilon^2 \left(\frac{\cosh^2(\beta\varepsilon) - \sinh^2(\beta\varepsilon)}{\cosh^2(\beta\varepsilon)} \right) \\ &= \frac{\varepsilon^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon)}\end{aligned}$$

La capacité thermique est donnée par :

$$\begin{aligned}C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \\ &= -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \frac{\varepsilon^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon)}\end{aligned}$$

Nous voyons avec cet exemple que la capacité thermique est reliée à la variance comme nous l'avons démontré précédemment.