

Partie 5

Fluctuations et équivalence des ensembles statistiques

- I. Fluctuations dans les ensembles
- II. La limite thermodynamique et l'équivalence des ensembles statistiques
- III. Illustration de l'équivalence des ensembles statistiques

Introduction et Objectifs

- Postulat de la thermodynamique statistique :

$$\bar{X} = \sum_m \mathcal{P}_m X_m$$

- La valeur de la grandeur thermodynamique \bar{X} est fixée indirectement par les paramètres externes
 - U fixé dans l'ensemble canonique, par la donnée de (N, V, T)
- En pratique :
 - Mesure sur un temps fini (échantillon des microétats du système) : valeur mesurée de \bar{X} devrait être chaque fois (un peu) différente
 - Pourtant on néglige ces fluctuations en thermodynamique...
- Objectifs de cette partie :
 - Calcul des fluctuations des grandeurs moyennes
 - Conséquences macroscopiques

Partie 5

Fluctuations et équivalence des ensembles statistiques

- I. Fluctuations dans les ensembles
- II. La limite thermodynamique et l'équivalence des ensembles statistiques
- III. Illustration de l'équivalence des ensembles statistiques

I-1) Caractérisation des fluctuations des variables internes

- Ensemble canonique :

- N, V, T sont fixés par les conditions extérieures
- L'énergie ε est une variable fluctuante

- Caractérisation statistique d'une variable fluctuante :

- Moyenne :

$$U = \bar{\varepsilon}$$

- Variance ou écart-type :

$$\sigma_{\varepsilon}^2 = \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{\varepsilon^2} - (\bar{\varepsilon})^2$$

- Fluctuations de U et incertitude de mesure sur U :

- Si on fait M mesures (non corrélées) de U :

- ✦ les fluctuations sont données par la variance de U : $\sigma_U^2 = \sigma_{\varepsilon}^2 / M$

- ✦ Incertitude sur U : $\sigma_U = \frac{\sigma_{\varepsilon}}{\sqrt{M}}$

- En pratique, pour un système thermodynamique, on peut considérer U fixé : pourquoi ?

I-2) Calcul des fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique

- Energie interne dans l'ensemble canonique :

$$\bar{\varepsilon} = U = \sum_m \mathcal{P}_m \varepsilon_m = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

- Capacité calorifique à volume constant :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m \left(\frac{\varepsilon_m}{k_B T^2} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right) - \frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N}}{Q(N, V, T)^2} \sum_m \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$



$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right)_{V, N} = \sum_m \frac{\varepsilon_m}{k_B T^2} e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m^2 e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right) - \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} \right)^2$$

I-2) Calcul des fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique

- Expressions de l'énergie interne U et de la capacité calorifique à volume constant C_V :

$$U = \bar{\varepsilon} = \frac{1}{Q(N, V, T)} \sum_m \varepsilon_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}}$$

$$C_V = \frac{\overline{\varepsilon^2} - (\bar{\varepsilon})^2}{k_B T^2} = \frac{\sigma_\varepsilon^2}{k_B T^2} \quad \Rightarrow \quad \sigma_\varepsilon^2 = k_B T^2 C_V$$

- Commentaires :
 - Capacité calorifique positive : critère de stabilité d'un système thermodynamique
 - Relation de fluctuation-dissipation :
 - ✦ La **fluctuation à l'équilibre** d'une variable fluctuante (U) est reliée à la réponse du système à une **perturbation** (ici de température)
 - ✦ Information sur les propriétés hors-équilibre d'un système à partir de grandeurs définies à l'équilibre

I-3) Généralisation

Les fluctuations d'une grandeur mécanique (énergie, volume, nombre de particules) sont proportionnelles à la dérivée de la grandeur thermodynamique associée par rapport à sa variable conjuguée.

Ensemble statistique	Grandeur fluctuante et variable thermodynamique associée	Variable conjuguée	Coefficient calorimétrique ou thermoélastique	Relation de fluctuation-dissipation
(N, V, T)	Energie ε_m / U	T	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$	$\sigma_\varepsilon^2 = k_B T^2 C_V$
(N, p, T)	Volume V_m / V	p	$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T}$	$\sigma_V^2 = k_B T V \kappa$
(μ, V, T)	Nombre de particules N_m / N	μ	$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T}$	$\sigma_N^2 = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T}$

Partie 5

Fluctuations et équivalence des ensembles statistiques

- I. Fluctuations dans les ensembles
- II. La limite thermodynamique et l'équivalence des ensembles statistiques
- III. Illustration de l'équivalence des ensembles statistiques

II-1) Fluctuations à la limite thermodynamique

- Fluctuations relatives de l'énergie interne :

$$\sigma_{\varepsilon}^2 = k_B T^2 C_V \quad \Rightarrow \quad \frac{\sigma_{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{U}$$

- Application au GP monoatomique :

- $U = 3Nk_B T/2$
- $C_V = 3Nk_B/2$

$$\frac{\sigma_{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}} = \frac{\sqrt{k_B T^2 \frac{3}{2} N k_B}}{\frac{3}{2} N k_B T} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

A la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$), les fluctuations deviennent négligeables.

II-2) Equivalence des ensembles statistiques

- Fonction de partition dans l'ensemble canonique :

$$Q(N, V, T) = \sum_{\varepsilon} g(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

- Limite thermodynamique : on considère $\varepsilon = \bar{\varepsilon}$

$$Q(N, V, T) \simeq g(\bar{\varepsilon}) e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{k_B T}}$$

- Entropie :

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q = k_B \ln g(\bar{\varepsilon}) = k_B \ln \Omega(N, V, \bar{\varepsilon})$$

On retrouve la formule de Boltzmann dans l'ensemble canonique **à la limite thermodynamique**

II-2) Equivalence des ensembles statistiques

- Equivalence des ensembles statistiques :

A la limite des grands nombres de particules, les valeurs des variables thermodynamiques ne dépendent pas de l'ensemble statistique utilisé. On dit que ***les ensembles statistiques sont équivalents à la limite thermodynamique.***

- Conséquences et remarques :

- Si on n'est intéressé qu'aux grandeurs moyennes, on peut choisir l'ensemble statistique indépendamment de la situation « réelle »
- L'équivalence ne s'applique que sur les grandeurs moyennes des variables thermodynamiques, pas sur les fluctuations (et donc sur les capacités calorifiques par exemple)
- Ceci n'est en principe valable qu'à la limite thermodynamique
- Si les fluctuations sont trop importantes, cela ne fonctionne plus : notamment proche des points critiques

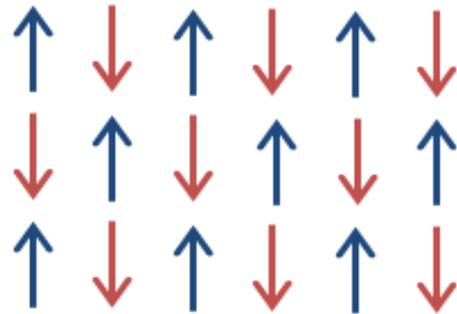
Partie 5

Fluctuations et équivalence des ensembles statistiques

- I. Fluctuations dans les ensembles
- II. La limite thermodynamique et l'équivalence des ensembles statistiques
- III. Illustration de l'équivalence des ensembles statistiques

III-1) Modèle de cristal paramagnétique dans un champ magnétique

$$\uparrow \quad \vec{B}_z = B \vec{u}_z$$



- Cristal paramagnétique :

- N atomes portant un spin $S = 1/2$

- Moment magnétique porté par un atome i :

$$\vec{m}_i = \gamma \vec{S}_i \quad \text{et} \quad m_{i,z} = \pm \frac{\gamma \hbar}{2} = \pm m$$

- Moment magnétique total :

$$\vec{\mathcal{M}} = \sum_{i=1}^N \vec{m}_i \quad \text{et} \quad \mathcal{M}_z = \sum_{i=1}^N m_{i,z}$$

- Pas d'interaction entre les moments magnétiques

- Interaction avec un champ magnétique selon z :

$$E = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} = -\mathcal{M}_z \cdot B = -\left(\sum_{i=1}^N m_{i,z} \right) B = \sum_{i=1}^N -m_{i,z} B \quad E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (\text{avec } \varepsilon_i = \pm mB)$$

- Différentielle de l'énergie interne :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN - \overline{\mathcal{M}_z} \cdot dB$$

- Objectif : déterminer l'aimantation $\overline{\mathcal{M}_z}$ à l'équilibre

III-2) Traitement dans l'ensemble canonique (N, T, B)

- Fonction de partition particulière :

- 2 états possibles :

- ✦ Spin parallèle à \vec{B} : $\varepsilon_+ = -m \cdot B$

- ✦ Spin antiparallèle à \vec{B} : $\varepsilon_- = m \cdot B$

- Fonction de partition canonique :

$$q(T, B) = e^{-\frac{mB}{k_B T}} + e^{\frac{mB}{k_B T}}$$

- Fonction de partition totale :

$$Q(N, T, B) = q(T, B)^N = \left(e^{-\frac{mB}{k_B T}} + e^{\frac{mB}{k_B T}} \right)^N = \left[2 \cosh \left(\frac{mB}{k_B T} \right) \right]^N$$

III-2) Traitement dans l'ensemble canonique (N, T, B)

- Potentiel thermodynamique :

$$F = U - TS = -k_B T \ln Q(N, T, B)$$

- Différentielle de l'énergie libre :

$$Q(N, T, B) = \left(e^{-\frac{mB}{k_B T}} + e^{\frac{mB}{k_B T}} \right)^N$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN - \overline{\mathcal{M}}_z \cdot dB$$

- Moment magnétique :

$$\overline{\mathcal{M}}_z = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{N, T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial B} \right)_{N, T} = Nm \tanh \left(\frac{mB}{k_B T} \right)$$

$$\overline{\mathcal{M}}_z = Nm \frac{e^{\frac{mB}{k_B T}} - e^{-\frac{mB}{k_B T}}}{e^{\frac{mB}{k_B T}} + e^{-\frac{mB}{k_B T}}}$$

III-2) Traitement dans l'ensemble canonique (N, T, B)

$$\overline{\mathcal{M}_z} = Nm \frac{e^{\frac{mB}{k_B T}} - e^{-\frac{mB}{k_B T}}}{e^{\frac{mB}{k_B T}} + e^{-\frac{mB}{k_B T}}}$$

- Basse température ou champ fort :

$$\overline{\mathcal{M}_z} \rightarrow Nm$$

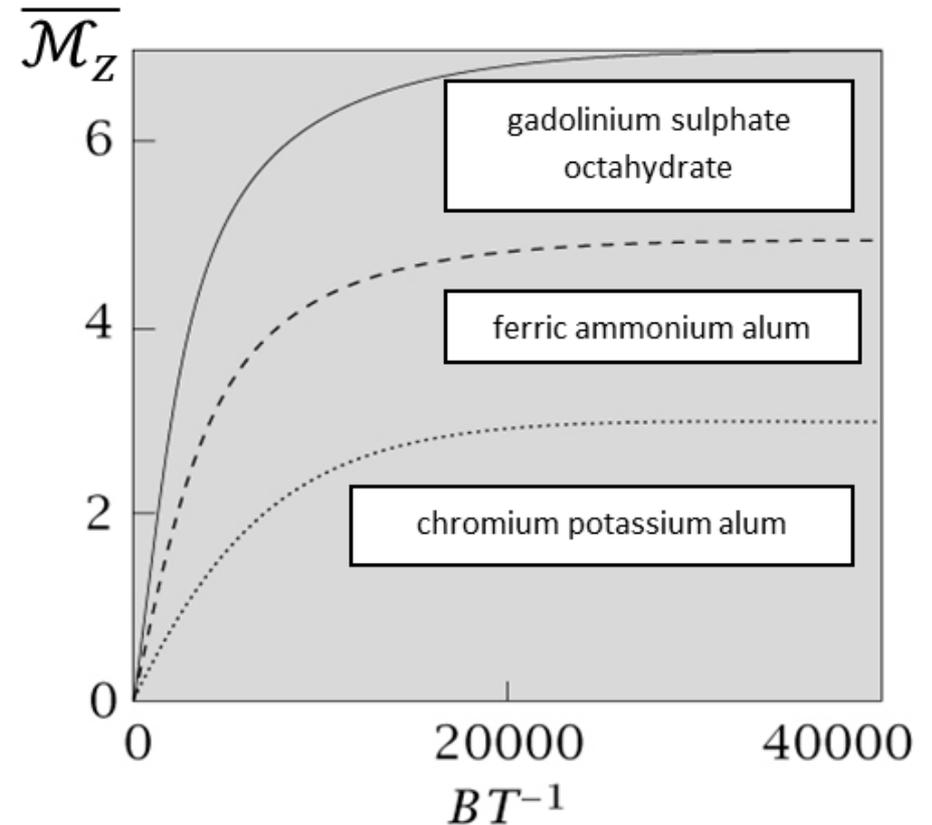
- Tous les moments parallèles au champ magnétique :
- Etat d'énergie la plus basse

- Haute température ou champ faible :

- $mB \ll k_B T \Rightarrow e^{\pm \frac{mB}{k_B T}} \simeq 1 \pm \frac{mB}{k_B T}$

- Loi de Curie :

$$\overline{\mathcal{M}_z} \rightarrow \frac{Nm^2 B}{k_B T}$$



III-3) Etude dans l'ensemble microcanonique (N, E, B)

- On suppose fixée l'énergie E
- Nombre de spins « up » (N^+) et « down » (N^-) fixés tels que :

$$\circ N^+ + N^- = N$$

$$\circ E = N^+(-mB) + N^-(mB) = mB(N^- - N^+)$$

$$\begin{cases} N^+ = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{mB} \right) \\ N^- = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{mB} \right) \end{cases}$$

- Nombre de microétats :

$$\Omega(N, E, B) = \binom{N}{N^+} = \frac{N!}{N^+! (N - N^+)!} = \frac{N!}{N^+! N^-!}$$

- Potentiel thermodynamique :

$$S = k_B \ln \Omega(N, E, B) = k_B [\ln N! - \ln N^+! - \ln N^-!]$$

$$S = k_B [N \ln N - N^+ \ln N^+ - N^- \ln N^-]$$

III-3) Etude dans l'ensemble microcanonique (N, E, B)

- Expression de N^+ et N^- en fonction de N , m , et B :

$$\begin{cases} N^+ = \frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{mB} \right) \\ N^- = \frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{mB} \right) \end{cases} \longrightarrow S = k_B \left[N \ln N - \left(\frac{N + E/mB}{2} \right) \ln \left(\frac{N + E/mB}{2} \right) - \left(\frac{N - E/mB}{2} \right) \ln \left(\frac{N - E/mB}{2} \right) \right]$$

- Différentielle de l'entropie :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \frac{\overline{\mathcal{M}_z}}{T} dB$$

$$\downarrow$$

$$\frac{\overline{\mathcal{M}_z}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_{E,N}$$

III-3) Etude dans l'ensemble microcanonique (N, E, B)

$$\overline{\mathcal{M}_z} = \frac{k_B T E}{2mB^2} \ln \left(\frac{N + E/mB}{N - E/mB} \right)$$



$$E = -\overline{\mathcal{M}_z} \cdot B$$

$$\overline{\mathcal{M}_z} = Nm \frac{e^{mB/k_B T} - e^{-mB/k_B T}}{e^{-mB/k_B T} + e^{mB/k_B T}} = Nm \tanh \left(\frac{mB}{k_B T} \right)$$

- Même résultat que dans l'ensemble canonique
- Où a été utilisée la limite thermodynamique ?

Formule de Stirling : N grand !

Ensemble canonique :

$$\overline{\mathcal{M}_z} = Nm \frac{e^{\frac{mB}{k_B T}} - e^{-\frac{mB}{k_B T}}}{e^{\frac{mB}{k_B T}} + e^{-\frac{mB}{k_B T}}}$$

Bilan / à retenir

- **Fluctuations des variables internes :**
 - Reliées à des coefficients calorifiques et thermoélastiques
 - Conditions de stabilité sur le signe de ces coefficients
 - Fluctuations relatives proportionnelles à $1/\sqrt{N}$ donc tendent vers 0 à la limite thermodynamique

- **Equivalence des ensembles statistiques :**
 - On peut choisir l'ensemble d'étude facilitant la résolution pour le calcul des grandeurs moyennes
 - Valable en toute rigueur à la limite thermodynamique