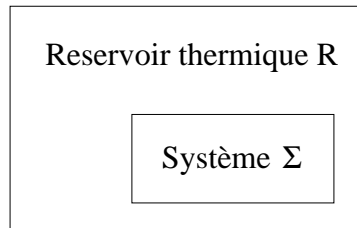


6 Ensemble canonique et distribution de Gibbs

6.1 Ensemble canonique

Dans l'ensemble *microcanonique*, l'énergie totale est fixée. Dans l'ensemble *canonique*, c'est la température qui est fixée. Ceci correspond à un ensemble mis en contact avec un réservoir thermique à température T , et qui est en équilibre thermique avec ce réservoir. L'énergie par contre n'est pas constante.



Définition : Un réservoir thermique (un thermostat) est un système très grand par rapport au système Σ , tel que son interaction avec ce dernier ne modifie pas sa température.

Exemple : une tasse de café qui s'équilibre thermiquement avec l'air d'une pièce. Si le volume de la pièce est suffisamment grand, sa température ne change pas lors de l'équilibration.

Le résultat (la distribution de Gibbs) : les probabilités d'états différents sont différentes; la probabilité d'un état caractérisé par l'énergie E_i est donnée par :

$$p_i = cte \cdot e^{-\frac{E_i}{T}}$$

où on a posé $k_B = 1$. Dans le cas continu, la densité de probabilité est donnée par

$$p(p, q) = cte \cdot e^{-\frac{H(p, q)}{T}}$$

(la probabilité est définie par $dP = p(p, q) d\Omega$).

Il y a plusieurs façons de dériver ce résultat :

1. A partir de l'énergie libre :

$F = E - TS$. La condition d'équilibre est donnée par le minimum de F ($\partial F = 0$). E est l'énergie moyenne, donc $E = \sum_i p_i E_i$ et $S = -\sum_i p_i \ln p_i$. Il faut donc minimiser $F = \sum_i (p_i E_i + T \cdot p_i \ln p_i)$ sous la contrainte $\sum_i p_i = 1$. On utilise le multiplicateur de Lagrange :

$$\frac{\partial F}{\partial p_i} + \lambda \frac{\partial}{\partial p_i} \left(\sum_j p_j \right) = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} \left(\sum_j (p_j E_j + T \cdot p_j \ln p_j) \right) = E_i + T \cdot (\ln p_i + 1)$$

On en tire que $E_i + T \cdot (\ln p_i + 1) + \lambda = 0$, donc

$$p_i = e^{-\frac{E_i}{T}} \underbrace{e^{-\frac{\lambda}{T}-1}}_{cte}$$

La constante dépend de la température mais pas de l'état i . Afin de la déterminer, il faut utiliser l'équation fournie par la contrainte, soit $\sum_i p_i = 1$.

2. A partir de l'ensemble microcanonique du système composé (système + réservoir) :

$E_{tot} = E_\Sigma + E_R = cte$. L'élément de volume de l'espace de phase total correspond au produit : $d\Omega = d\Omega_\Sigma d\Omega_R$. Soit $f(p, q)$ une fonction dans l'espace des phases du système Σ , calculons sa moyenne sur le système composé avec la densité de probabilité de l'ensemble microcanonique :

$$\begin{aligned} \langle f(p, q) \rangle &= cte \cdot \int \int d\Omega_\Sigma d\Omega_R \cdot f(p, q) \cdot \delta(E_{tot} - E_R - E_\Sigma) \cdot \Delta E_{tot} \\ &= \int d\Omega_\Sigma \cdot f(p, q) \cdot \underbrace{\int d\Omega_R \cdot cte \cdot \delta(E_{tot} - E_R - E_\Sigma) \cdot \Delta E_{tot}}_{p(E_\Sigma)} \end{aligned}$$

où $p(E_\Sigma)$ est la densité de probabilité de l'ensemble canonique cherchée (la dépendance en R disparaît car on intègre sur l'espace des phases du réservoir), et ΔE_{tot} est l'incertitude d'énergie totale dans l'ensemble microcanonique.

A un facteur de normalisation près, $p(E_\Sigma)$ est donnée par la densité d'états du réservoir à l'énergie $E_{tot} - E_\Sigma$:

$$p(E_\Sigma) = cte \cdot \rho_R(E_{tot} - E_\Sigma) = cte \cdot \int d\Omega_R \cdot \delta(E_{tot} - E_R - E_\Sigma) = cte \cdot e^{S_R(E_{tot} - E_\Sigma)}$$

où

$$S_R(E_R) = \ln \rho_R(E_R) + cte$$

est l'entropie du réservoir.

La densité d'états $\rho_R(E_{tot} - E_\Sigma)$, et par suite $p(E_\Sigma)$, varie de façon exponentielle par rapport à la variation de E (on omettra l'indice Σ à partir d'ici). Par contre, l'entropie S_R est extensive et peut être linéarisée en $E \ll E_{tot}$:

$$S_R(E_{tot} - E) = S_R(E_{tot}) - E \left. \frac{\partial S_R}{\partial E} \right|_{E=E_{tot}}$$

Remarquons que

$$\frac{\partial E}{\partial S_R} = T$$

par définition de la température du réservoir. Donc $\frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{T}$, et on retrouve la dépendance exponentielle de l'énergie:

$$p(E) = cte \cdot e^{-E/T}$$

6.2 Fonction de partition

Considerons la normalisation de la distribution de Gibbs, $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$ où $\beta = \frac{1}{T}$. Z est nommée *la fonction de partition* (Zustandssumme). La condition $\sum_i p_i = 1$ permet de calculer Z :

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

dans le cas discret. Dans le cas continu,

$$Z = \int d\Omega \cdot e^{-\beta H(p,q)} = \int dE \cdot \rho(E) \cdot e^{-\beta E}$$

La fonction $Z(T)$ contient l'information complète sur la thermodynamique du système. Par exemple :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \cdot e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_i}) = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

$$S = -\sum p_i \ln p_i = \sum \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} (\ln(Z) + \beta E_i) = \ln Z + \beta \cdot \langle E \rangle = \ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

Pour l'énergie libre on obtient donc

$$F = E - TS = -T \ln Z$$

Cette relation fournit une expression microscopique pour le potentiel thermodynamique $F(T)$. Une fois que $F(T)$ est connue, les autres grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues à partir de celle-ci:

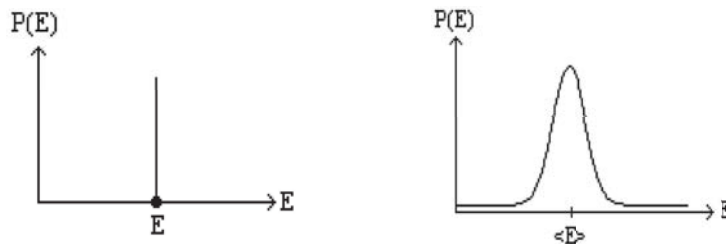
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad \dots$$

6.3 Equivalence entre ensembles microcanonique et canonique

L'ensemble *microcanonique* est caractérisé par une énergie E constante. La distribution de probabilité pour l'énergie est une distribution delta de Dirac. L'ensemble *canonique* par contre est caractérisé par une température constante T . La distribution de probabilité P_E de son énergie est centrée en $\langle E \rangle$, l'énergie moyenne, et la largeur à mi-hauteur correspond aux fluctuations de l'énergie autour de sa valeur moyenne. Elle est donnée par le produit de la distribution de Gibbs $p(E)$ et de la densité d'états $\rho(E)$:

$$P_E(E) = \langle \delta(H(p, q) - E) \rangle_c = p(E) \cdot \rho(E)$$

où $p(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$.



Par la suite on va prouver que dans la limite thermodynamique (le volume $V \rightarrow \infty$, $\rho = \frac{N}{V}$ constante), les fluctuations de l'énergie rapportés à l'énergie moyenne deviennent de plus en plus petites, et la distribution de l'ensemble canonique devient de plus en plus piquée, et tend donc vers une distribution de Dirac. On peut donc voir qu'il y a une équivalence entre les ensembles canonique et microcanonique dans la limite thermodynamique. Notamment, on va prouver que, dans cette limite, les deux ensembles donnent les mêmes grandeurs extensives $S, F, etc...$ par particule (ou par volume).

Exemple : l'équivalence de l'entropie par particule dans les deux ensembles :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S_c(N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S_{mic}(N)$$

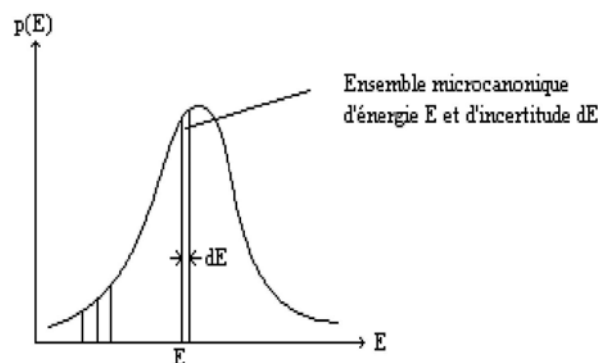
Une version de cette preuve sera faite en exercice (N systèmes identiques dans l'ensemble microcanonique avec $N \rightarrow \infty$, on intègre sur tous les systèmes sauf un seul. L'état du système qui reste est donné par l'ensemble canonique à une température T telle que $\langle E \rangle_T = E_{mic}$).

Ci-dessous, on va faire la preuve dans le sens opposé : on prendra la distribution canonique pour le système et on montrera que dans la limite thermodynamique, les valeurs des grandeurs extensives par particule sont identiques (au premier terme dominant en N qui tend vers ∞).

Pour la preuve, on représente l'ensemble canonique comme plusieurs ensembles microcanoniques d'énergie E prises avec les probabilités $P_E(E)$:

$$\begin{aligned} \langle f(p, q) \rangle_c &= \int d\Omega f(p, q) \cdot p(H(p, q)) = \int d\Omega \int dE \delta(H(p, q) - E) \cdot f(p, q) \cdot p(H(p, q)) \\ &= \int dE \langle f(p, q) \rangle_{mic} \cdot \rho(E) \cdot p(E) = \int dE \langle f(p, q) \rangle_{mic} \cdot P_E(E) \end{aligned}$$

où $P_E(E) = \rho(E)p(E)$.



Considérons une grandeur extensive A (par exemple S, F, etc). Dans chaque ensemble microcanonique, on a la valeur $A_{mic}(E, N)$, et la moyenne de ces grandeurs sur tous les ensembles microcanoniques nous donne la valeur de $A_c(N, T)$ dans l'ensemble canonique total. Dans la suite, ces grandeurs divisées par le nombre de particules seront notées en

minuscule. Dans la limite thermodynamique (prise dans l'ensemble canonique),

$$\begin{aligned} a_c(T) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \cdot A_c(N, T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot P_E(E) \cdot A_{mic}(N, E) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{Z} \cdot \int dE \cdot \rho(E) \cdot e^{-E/T} \cdot a_{mic}(N, E) \end{aligned}$$

où $a_{mic}(N, E) = A_{mic}(N, E)/N$ est la valeur de A par particule, dans l'ensemble microcanonique. Si on pose $\varepsilon = \frac{E}{N}$ l'énergie par particule, on trouve

$$a_c(T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{Z} \cdot \int d\varepsilon \cdot \rho(E) \cdot e^{-N\varepsilon/T} \cdot a_{mic}(N, \varepsilon)$$

Mais $\rho(E)$ est une grandeur exponentielle :

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\Delta E} e^{Ns_{mic}(N, \varepsilon)}$$

où ΔE est une incertitude en énergie arbitraire et $s_{mic}(N, \varepsilon)$ est l'entropie par particule, dans l'ensemble microcanonique.

Finalement on exprime Z comme une intégrale de la même forme et obtient

$$a_c(T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\int d\varepsilon e^{N(s_{mic}(N, \varepsilon) - \frac{\varepsilon}{T})} \cdot a_{mic}(N, \varepsilon)}{\int d\varepsilon e^{N(s_{mic}(N, \varepsilon) - \frac{\varepsilon}{T})}}$$

N est très grand, donc les deux intégrales sont calculées par l'approximation du point-selle. Le point-selle est le même pour les deux intégrales, déterminé par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(s_{mic}(\varepsilon) - \frac{\varepsilon}{T} \right) = 0$$

Tous les facteurs de normalisation s'annulent dans le numérateur est dans le dénominateur, et on trouve

$$a_c(T) = a_{mic}(\varepsilon)$$

où ε est déterminée par l'équation du point-selle ci-dessus. (Ici on a remplacé $a_{mic}(N, \varepsilon)$ et $s_{mic}(N, \varepsilon)$ par leurs valeurs respectives dans la limite thermodynamique).

Remarquons que l'équation du point-selle

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} s_{mic}(\varepsilon) = \frac{1}{T}$$

correspond à notre définition de la température.

Conclusion :

Les ensembles microcanonique et canoniques donnent les mêmes résultats pour des grandeurs extensives par particule, dans la limite thermodynamique, si on considère les valeurs T et E correspondantes :

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} s_{mic}(\varepsilon) = \frac{1}{T} \quad \text{ou} \quad E_{mic} = \langle E \rangle_c$$