6.4 Fluctuations d'énergie dans l'ensemble canonique

On a vu que la densité de probabilité de trouver le système à l'énergie E dans l'ensemble canonique est donnée par

$$P_E(E) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E}{T}} \rho(E)$$

où $\rho(E)$ est la densité d'état. L'énergie moyenne est donc donnée par :

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E \cdot P_E(E) \cdot dE = N\varepsilon$$

(ε est l'énergie moyenne par particule), et les fluctuations (l'écart-type) par

$$\sigma = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$$

L'énergie moyenne peut être exprimée à partir de la fonction de partition Z :

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z)$$

De même, on a

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

$$= \langle E \rangle^2 - \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle$$

On en tire que

$$\sigma^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = T^2 \cdot \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = T^2 \cdot C_v$$

où $C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$ est la chaleur spécifique, une grandeur extensive proportionnelle à N. En effet, $C_v = N \cdot c_v$ où $c_v = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$, donc $\sigma^2 \propto N$ et les fluctuations rapportées à l'énergie moyenne :

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

Quand $N \to \infty$, la distribution devient donc de plus en plus piquée. Suivant la procédure standard, on peut montrer qu'elle tend vers la loi normale :

$$P_E(E) = e^{\ln P_E(E)}$$

où

$$\ln P_E(E) = \ln \left[\rho(E) e^{-\beta E} \right] + cte = \ln [\rho(E)] - \frac{E}{T} + cte = S(E) - \frac{E}{T} + cte$$

On développe S autour de $\langle E \rangle$;

$$S(E) = S_0 + \Delta E \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\langle E \rangle} + \frac{1}{2} (\Delta E)^2 \cdot \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\langle E \rangle} + O\left(\Delta E^3\right)$$

où $\Delta E = E - \langle E \rangle$. Les coefficients du développement sont

$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{\langle E \rangle} = \frac{1}{T}$$

$$\left.\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right|_{\langle E \rangle} = \left.\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T}\right)\right|_{\langle E \rangle} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)^{-1} = -\frac{1}{T^2 \cdot C_v}$$

Dans le developpement de $\ln P_E(E)$, les termes linéaires s'annulent (par la condition du point selle: $\partial S / \partial E = 1/T$), et on obtient au deuxième ordre :

$$P_E(E) = cte \cdot \exp\left(-\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{2 \cdot T^2 \cdot C_v}\right)$$

On retrouve la loi nomale centrée en $\langle E \rangle$, et de variance $\sigma^2 = T^2 \cdot C_v$.

6.5 Exemple 1 : gaz parfait monoatomique dans l'ensemble canonique

Le hamiltonien :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

La fonction de partition :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \frac{d^3p_1 \cdots d^3p_N \cdot d^3q_1 \cdots d^3q_N}{h^{3N}} e^{-\frac{H}{T}} \\
&= \frac{1}{h^{3N}} \cdot \left(\int d^3q\right)^N \cdot \left(\int \prod_{i=1}^{N} d^3p_i \cdot \exp\left(-\frac{\vec{p}_i^2}{2mT}\right)\right) \\
&= \frac{1}{h^{3N}} \cdot V^N \cdot \left(\int dp \cdot e^{-\frac{p^2}{2mT}}\right)^{3N} = \left(\frac{V\,(2\pi mT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\right)^N
\end{aligned}$$

L'énergie libre, l'entropie, l'énergie totale :

$$\begin{aligned}
F &= -T \ln Z = -N(T \ln V + \frac{3}{2} T \ln T + T \cdot cte) \\
S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = N\left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T + cte\right) \\
\langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3}{2} NT
\end{aligned}$$

Pour la pression, on obtient :

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V}$$

et donc on retrouve la loi du gaz parfait $PV = NT$.

Notons juste que S ainsi que F ne sont pas extensives à cause du facteur $N \ln V$ (particules discernables!). Il faut encore introduire le facteur correctif de Gibbs :

$$\begin{aligned}
Z &\rightarrow \frac{1}{N!}Z \\
F &\rightarrow F + T\ln(N!) \simeq F + TN(\ln N - 1) \\
S &\rightarrow S + N(1 - \ln N) \\
\langle E \rangle &\rightarrow \langle E \rangle \\
p &\rightarrow p
\end{aligned}$$

Ce facteur n'a aucune conséquence sur la loi des gaz parfaits. Plus généralement, il n'a pas de conséquences sur toutes les grandeurs calculées à N constant.

6.6 Exemple 2 : Paramagnétisme d'un dipôle magnétique

En général, on distingue deux comportements de la matière lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique extérieur :

1. Paramagnétisme : les atomes de nombreuses substances possèdent un moment magnétique permanent $\vec{\mu}$. Si une telle substance est soumise à un champ magnétique extérieur $\vec{H}$, les dipôles ont tendance à s'aligner dans la direction de $\vec{H}$ de telle sorte que l'énergie potentielle de chaque dipôle $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ soit minimale.

2. Diamagnétisme : c'est un effet quantique faible (sauf pour les supraconducteurs); le moment magnétique induit s'oppose à $\vec{H}$.

Modèle : N dipôles indépendants de même intensité sur lesquels on applique un champ $\vec{H}$ suivant l'axe z.

Le Hamiltonien (d'un dipôle) :

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

Le moment magnétique moyen (l'aimantation) :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \vec{M}\left(\vec{H}, T\right)$$

Pour écrire la fonction de partition on intègre sur les configurations possibles du système :

$$Z = \int d\Omega \cdot e^{-\beta E}$$

où l'intégrale est prise sur toutes les directions du moment $\vec{\mu}$. Soit $\theta = \angle\left(\vec{H}, \vec{\mu}\right) \Rightarrow d\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$, donc

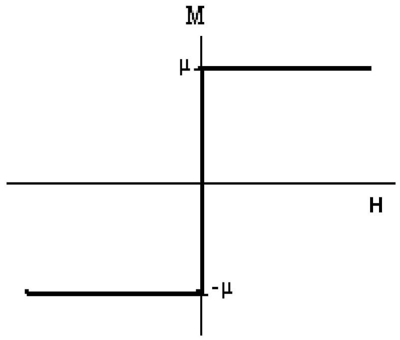
$$Z = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \cdot \sin\theta \cdot e^{-\beta H\mu \cdot \cos\theta} = \frac{4\pi}{\alpha} \cdot \sinh\alpha$$

où $\alpha = \frac{H\mu}{T}$.

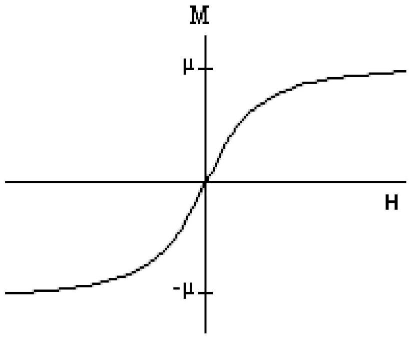
$$\begin{aligned} F &= -T\ln Z = T\ln\left(\frac{\alpha}{4\pi}\right) - T\ln(\sinh\alpha) \\ \langle E\rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = -H\mu\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(-\ln\alpha + \ln(\sinh\alpha)\right) \\ &= H\mu\left(\frac{1}{\alpha} - \coth\alpha\right) \end{aligned}$$

Or $\langle E\rangle = -\vec{H}\cdot\langle\vec{\mu}\rangle$, donc

$$M = \mu \cdot \underbrace{\left[\coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}\right]}_{\left\langle \cos\angle\left(\vec{M},\vec{H}\right)\right\rangle}$$



T nulle



T non nulle

On remarque que $M \sim \mu$ (l'aimantation sature dans la direction de $\vec{H}$) à partir de $\alpha \sim 1$, i.e. pour $\mu H \gtrsim T$.

7 Théorèmes du viriel et de l'équipartition

7.1 Théorème du viriel

7.1.1 Théoréme :

De façon très générale, on peut énoncer le théorème suivant (théorème du viriel) :

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\right\rangle_{canonique} = T\delta_{ij} \tag{1}$$

où H est le hamiltonien et les x_i sont des coordonnées dans l'espace des phases (des positions ou des impulsions).

7.1.2 Preuve :

$$\begin{aligned} Z \cdot \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\frac{H}{T}} d\Omega = -T \int x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left(e^{-\frac{H}{T}} \right) d\Omega \\ &= \text{(par parties)} = T \int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\frac{H}{T}} d\Omega = T \cdot \delta_{ij} \int e^{-\frac{H}{T}} d\Omega \end{aligned}$$

On a fait l'hypothèse que $\lim\limits_{x_j \to bord} H \to \infty$.

7.1.3 Application : gaz avec interaction

$$H = \underbrace{\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}}_{E_{cin}} + \underbrace{\sum_{i<j} U\left(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|\right)}_{\text{interaction}} + \underbrace{\sum_i \Psi\left(\vec{q}_i\right)}_{\text{confinement}}$$

$$\left\langle p_{i,\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i,\alpha}} \right\rangle = \frac{1}{m} \left\langle p_{i,\alpha}^2 \right\rangle = T$$

où $\alpha = x, y, z$.

On en tire que l'énergie cinétique par particule est

$$\langle \varepsilon_{cin} \rangle = \sum_\alpha \frac{1}{2m} \left\langle p_{i,\alpha}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} T \tag{2}$$

Remarquons qu'on trouve le même résultat que pour le gaz parfait!

La force $\vec{F} = -\vec{\nabla}_q\,(potentiel)$, mais l'énergie cinétique ne dépend pas des positions q, donc

$$F_{i,\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial q_{i,\alpha}}$$

et par le théorème (1)

$$-\frac{1}{2} \left\langle \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = \frac{3}{2} T \tag{3}$$

Les deux expressions (2) et (3) constituent le théorème du viriel pour un gaz en interaction.

Remarque: on peut comparer cette formulation avec le théorème du viriel de la mécanique classique:

$$\langle \varepsilon_{cin} \rangle_t = -\frac{1}{2} \langle \vec{q} \cdot \vec{F} \rangle_t \tag{4}$$

où $\langle \ldots \rangle_t$ est la moyenne temporelle.

Dans le cas particuler du gaz sans interactions, ces relations nous donnent la loi du gaz parfait :

le potentiel d'interaction $U = 0$, et le potentiel de confinement garde les particules dans un volume V. Les forces sur les particules ne sont donc causées que par les parois du volume V.

$$\begin{aligned}\sum_i \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i &= -\int_{\partial V} \vec{q} \cdot p \cdot d\vec{S} \\ &= -p \int_V div\left(\vec{q}\right) \cdot dV = -3pV\end{aligned}$$

où p est la pression (identique sur toute la surface de la paroi) et $d\vec{S}$ est l'élément de surface orienté vers l'extérieur (d'où le signe moins puisque $\vec{F}$ est orienté vers l'intérieur : confinement).

Par le théorème du viriel, on a

$$\sum_i \vec{q}_i \cdot \vec{F}_i = -3NT$$

Donc on retrouve

$$pV = NT$$

7.2 Théorème d'équipartition

En moyenne, chaque "degré de liberté" d'un système à température T possède l'énergie $T/2$.

Attention : Ici par "degré de liberté" on désigne **les termes quadratiques du hamiltonien**, et ce théorème n'est valable que pour des hamiltoniens quadratiques.

Exemple : N particules sans interaction dans un potentiel quadratique.

$$\begin{aligned}H &= \sum_{\nu=1}^{3N}\left(A_\nu p_\nu^2 + B_\nu q_\nu^2\right) \\ \langle H\rangle &= \sum_{\nu=1}^{3N}\left[\left\langle A_\nu p_\nu^2\right\rangle + \left\langle B_\nu q_\nu^2\right\rangle\right] = \frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{3N}\left[\left\langle p_\nu \frac{\partial H}{\partial p_\nu}\right\rangle + \left\langle q_\nu \frac{\partial H}{\partial q_\nu}\right\rangle\right] \\ &= \frac{1}{2}\cdot f \cdot T\end{aligned}$$

où $f = 6N$ est le nombre de termes quadratiques du hamiltonien.