

Polycopié de cours

# PHYSIQUE STATISTIQUE

Master 1 Physique des Matériaux  
Master 1 Physique Energétique et Energies Renouvelables

Université Ziane Achour – Djelfa



# CHAPITRE V

## ENSEMBLE CANONIQUE

I.	<a href="#">INTRODUCTION</a> .....	2
II.	<a href="#">LOI DE PROBABILITÉ ET FONCTION DE PARTITION</a> .....	3
III.	<a href="#">ÉNERGIE INTERNE</a> .....	4
IV.	<a href="#">ÉNERGIE LIBRE</a> .....	6
V.	<a href="#">ENTROPIE CANONIQUE</a> .....	7
VI.	<a href="#">FACTORISATION DE LA FONCTION DE PARTITION</a> .....	8
VII.	<a href="#">ÉTATS GELÉS ET ACTIVATION THERMIQUE</a> .....	10
VIII.	<a href="#">EXEMPLES</a> .....	11

# ENSEMBLE CANONIQUE

## I. INTRODUCTION

Dans l'approche de l'ensemble microcanonique, un système donné est défini en fonction des variables  $(E, V, N)$ . Ce qui correspond à un système à l'équilibre thermodynamique avec une énergie, un volume et un nombre de particules fixés (système isolé).

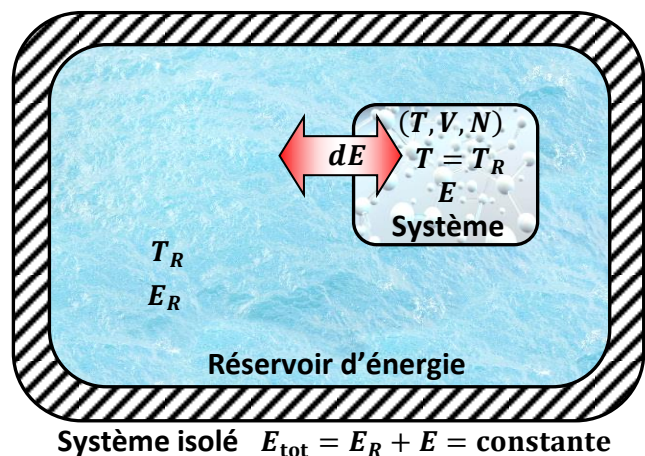
Dans l'approche utilisant un ensemble dit canonique, le système est défini en fonction des variables  $(T, V, N)$ . Ce qui correspond à un système à l'équilibre thermodynamique avec une température, un volume et un nombre de particules fixés (système fermé).

L'approche microcanonique et canonique permettent de retrouver les mêmes propriétés d'un système en utilisant des variables (situations) différentes. Cependant l'approche utilisant l'ensemble canonique s'avère, d'un point de vue mathématique, beaucoup plus facile, grâce à la factorisation (que ne verrons plus tard) des systèmes ayant des particules pouvant avoir un grand nombre d'états microscopiques chacune.

En pratique, fixer la température d'un système revient à placer le système en question dans un réservoir de chaleur (ou réservoir d'énergie) également appelé « thermostat ». Utiliser un contenant à parois étanches, rigides et qui autorisent les échanges thermiques, permet de fixer le volume et le nombre de particules, et le système ne peut échanger d'énergie avec le réservoir que sous forme de chaleur.

Dans ce cas, le réservoir de chaleur doit avoir une très grande capacité calorifique. En effet, comme  $Q = C_R \cdot \Delta T$ , donc pour une énergie échangée finie (sous forme thermique) la variation de température du réservoir est quasiment nulle ( $\Delta T \approx 0$ ) pour ( $C_R \rightarrow \infty$ ).

La température  $T_R$  du réservoir reste inchangée, ce qui impose au système à étudier une température donnée  $T = T_R$ . L'ensemble (système, thermostat) étant considéré comme isolé.



Un exemple communément utilisé pour illustrer la notion de réservoir thermique, consiste en une bouteille à parois rigides (en verre), contenant un fluide et plongé dans une grande piscine. Sous certaines conditions (piscine couverte, temps de l'expérience limité), nous pourrions considérer l'ensemble (bouteille, piscine) comme isolé (bien qu'il ne le soit pas en toute rigueur). Il est clair que la température du fluide à l'intérieur de la bouteille influe peu sur la température de la piscine, et qu'en finalité, quand l'équilibre thermodynamique sera atteint, cette dernière (la piscine) va imposer sa température au fluide.

## II. LOI DE PROBABILITÉ ET FONCTION DE PARTITION

Soit, comme nous l'avons décrit plus haut, un système  $A$  plongé dans un thermostat  $R$ . Le système peut échanger de l'énergie sous forme de chaleur avec le thermostat, mais ne peut changer ni de volume  $V$ , ni de nombre de particules  $N$ .

L'ensemble (système, thermostat) est considéré comme isolé et son énergie notée  $E_{\text{tot}}$  est constante.

$$E_{\text{tot}} = E_R + E_A = \text{constante}$$

Ou

$$dE_R = -dE_A = -dE$$

Le système étant à l'équilibre thermodynamique, son entropie est maximale.

$$dS_{\text{tot}} = dS_R + dS_A = 0$$

Donc

$$dS_R = -dS_A$$

Ou

$$\frac{\partial S_R}{\partial E} = -\frac{\partial S_A}{\partial E}$$

Comme

$$\frac{\partial S_R}{\partial E} = -\frac{\partial S_R}{\partial E_R} = -\frac{1}{T_R}$$

Et

$$\frac{\partial S_A}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

Il vient que

$$T = T_R$$

Calculons la probabilité pour que le système soit dans un micro-état (configuration) noté  $\sigma$ , ayant une énergie  $E_\sigma$ .

Si le système  $A$  est dans une configuration bien définie, le réservoir est dans un état macroscopique d'énergie  $E_R = E_{\text{tot}} - E_\sigma$  auquel correspond un grand nombre d'états microscopiques noté  $\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma)$ . Et la probabilité de trouver le système  $A$  dans la configuration  $\sigma$  est donnée par

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{\Omega_A(\sigma) \times \Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})}$$

Comme nous avons un état microscopique bien défini (unique) du système  $A$ .

$$\Omega_A(\sigma) = 1$$

Donc

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})}$$

L'entropie du réservoir est donnée par le postulat microcanonique.

$$S_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma) = k_B \cdot \ln(\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma))$$

Dans le cas où l'énergie du système soit très inférieure devant l'énergie totale ( $E_\sigma \ll E_{\text{tot}}$ ), (c'est le cas d'un système très petit par rapport au réservoir d'énergie), nous pouvons faire un développement limité au premier ordre de l'entropie  $S_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma)$  au voisinage de 0.

$$S_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma) \approx S_R(E_{\text{tot}}) + E_\sigma \left. \frac{\partial S_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma)}{\partial E_\sigma} \right|_{E_\sigma=0} + \mathcal{O}(E_\sigma^2)$$

Comme

$$\left. \frac{\partial S_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma)}{\partial E_\sigma} \right|_{E_\sigma=0} = - \left. \frac{\partial S_R(E_R)}{\partial E_R} \right|_{E_R=E_{\text{tot}}} = - \frac{1}{T_R}$$

Et comme nous avons  $T = T_R$ . Il vient que :

$$k_B \cdot \ln(\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma)) = S_R(E_{\text{tot}}) - \frac{E_\sigma}{T}$$

Donc

$$\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_\sigma) = \text{Constante} \cdot \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right)$$

En posant

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Nous écrivons alors la loi de probabilité canonique sous la forme :

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_\sigma)$$

Tel que  $Z$  est un facteur de proportionnalité, appelé **fonction de partition canonique**, que nous trouvons à partir de la condition de normalisation

$$\sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) = 1$$

Ce qui donne

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_\sigma}$$

### III. ÉNERGIE INTERNE

Comme dans le cas de l'ensemble microcanonique, on utilise l'hypothèse ergodique. C'est-à-dire que nous considérons qu'en évoluant durant un temps assez long, le système passe par tous les micro-états qui lui sont permis par les contraintes imposées, et que la moyenne dans le temps des grandeurs macroscopiques sont équivalentes aux moyennes sur un ensemble de copies du même système dans les différents micro-états, d'où l'appellation « ensemble canonique ». Rappelons seulement que les micro-états de l'ensemble canonique, contrairement aux micro-états représentant l'ensemble microcanonique, ne sont pas équiprobables (probabilité canonique).

L'énergie moyenne du système est alors donnée par :

$$\langle E \rangle = \sum_{\sigma} E_\sigma \cdot \text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} E_\sigma \cdot \exp(-\beta E_\sigma)$$

Comme le terme  $E_\sigma \cdot \exp(-\beta E_\sigma)$  peut s'écrire

$$E_\sigma \cdot e^{-\beta E_\sigma} = - \frac{\partial e^{-\beta E_\sigma}}{\partial \beta}$$

Alors

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \sum_{\sigma} \frac{\partial e^{-\beta E_{\sigma}}}{\partial \beta}$$

Et

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} \right)$$

Or

$$\sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = Z$$

Donc

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

Ou encore

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

Calculons maintenant la fluctuation de l'énergie autour de cette valeur moyenne. Autrement dit, nous voulons calculer la variance de  $E$ .

$$\text{Var}(E) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{\sigma} E_{\sigma}^2 \cdot \text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} E_{\sigma}^2 \cdot \exp(-\beta E_{\sigma})$$

Ou

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} \frac{\partial^2 e^{-\beta E_{\sigma}}}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

Et la variance

$$\text{Var}(E) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

Donc

$$\text{Var}(E) = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$$

En définissant la capacité calorifique à volume constant du système par :

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_{V,N}$$

Nous avons alors

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

Donc

$$C_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2(\ln(Z))}{\partial \beta^2}$$

La variance de l'énergie peut être reliée à cette capacité calorifique.

$$\text{Var}(E) = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

Comme

$$\frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B \beta^2} = -k_B T^2$$

Donc

$$\text{Var}(E) = k_B T^2 C_V$$

Cette relation est importante, car elle nous informe que la valeur moyenne de l'énergie est proportionnelle à la taille du système ( $\langle E \rangle \propto N$ ), et il en est de même pour la capacité calorifique ( $C_V \propto N$ ). Par contre, la fluctuation de l'énergie autour de cette valeur moyenne est donnée par l'écart quadratique moyen qui est proportionnel à la racine carrée du nombre de particules.

$$\Delta E = \sqrt{\text{Var}(E)} \propto \sqrt{N}$$

Et

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

Donc, dans le cas de systèmes à très grand nombre de particules (de l'ordre du nombre d'Avogadro), la fluctuation est négligeable autour de la valeur moyenne, d'où cette dernière à une probabilité quasiment égale à l'unité et peut être assimilée à l'énergie interne du système.

$$\langle E \rangle = E_{\text{plus probable}} = U$$

Et nous pouvons écrire directement :

$$U = -\frac{\partial(\ln(Z))}{\partial\beta}$$

#### IV. ÉNERGIE LIBRE

Calculons la probabilité pour que le système soit dans un état donné d'énergie  $E$ . Cette probabilité que nous noterons  $\text{Proba}(E)$  ne doit pas être confondue avec la probabilité  $\text{Proba}(\sigma)$  pour que le système soit dans un micro-état  $\sigma$ . En effet, plusieurs états microscopiques peuvent avoir une énergie  $E_\sigma = E$ .

Donc, la probabilité de l'état (macroscopique) ayant une énergie  $E$  est égale à :

$$\text{Proba}(E) = \text{Proba}(\sigma) \times \Omega(E) = \frac{1}{Z} \Omega(E) \cdot e^{-\beta E}$$

Tel que  $\Omega(E)$  est le nombre de micro-états, ou de configurations, ayant toutes la même énergie  $E_\sigma = E$ , et donc la même probabilité.

En prenant le logarithme népérien de l'expression précédente.

$$\ln(\text{Proba}(E)) = -\ln Z + \ln(\Omega(E)) - \beta E$$

Comme  $S(E) = k_B \cdot \ln(\Omega(E))$  est l'entropie microcanonique du système d'énergie  $E$ . Alors,

$$k_B \cdot \ln(\text{Proba}(E)) = -k_B \cdot \ln Z + S(E) - \frac{1}{T} E$$

Ou

$$k_B T \cdot \ln(\text{Proba}(E)) = -k_B T \cdot \ln Z + T \cdot S(E) - E$$

Dans le cas où ( $E = \langle E \rangle = U$ ), on sait que la probabilité de trouver le système dans cet état d'énergie est quasiment égal à l'unité. Donc, nous pouvons poser :

$$-k_B T \cdot \ln Z + T \cdot S - U = 0$$



Or d'après la définition thermodynamique de l'énergie libre du système

$$F = U - T.S$$

Nous trouvons

$$F = -k_B T. \ln Z$$

Ou encore

$$Z = e^{-\beta F}$$

A partir de l'énergie libre nous pouvons trouver d'autres variables thermodynamiques.

$$dF = dU - T. dS - S. dT$$

Avec

$$dU = T. dS - p. dV + \mu. dN$$

Donc

$$dF = -S. dT - p. dV + \mu. dN$$

D'où, l'entropie, la pression et le potentiel chimique du système définis par les variables  $(T, V, N)$ .

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

$$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}$$

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

## V. ENTROPIE CANONIQUE

En utilisant l'expression de l'énergie libre nous pouvons déduire l'entropie directement (sans passer par la dérivée).

$$F = U - T.S$$

Donc

$$S = \frac{U - F}{T}$$

Ou

$$S = \frac{1}{T} U + k_B. \ln Z$$

En utilisant

$$U = \langle E \rangle = \sum_{\sigma} E_{\sigma}. \text{Proba}(\sigma)$$

$$S = \frac{1}{T} \sum_{\sigma} E_{\sigma}. \text{Proba}(\sigma) + k_B. \ln Z$$

Comme

$$\sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) = 1$$

$$S = k_B \sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma). \left( \frac{E_{\sigma}}{k_B T} + \ln Z \right)$$

$$S = -k_B \sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma). \ln \left( \frac{e^{-\beta E_{\sigma}}}{Z} \right)$$

Or

$$\frac{e^{-\beta E_{\sigma}}}{Z} = \text{Proba}(\sigma)$$

Nous obtenons donc la relation

$$S = -k_B \sum_{\sigma} \text{Proba}(\sigma) \cdot \ln(\text{Proba}(\sigma))$$

Appelée entropie statistique dans l'ensemble canonique, ou tout simplement entropie canonique.

**Remarque :**

Dans le cas microcanonique (énergie  $E$  du système fixée) tous les micro-états sont équiprobables

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{\Omega(E)}$$

Donc

$$S = -k_B \sum_{\sigma=1}^{\Omega(E)} \frac{1}{\Omega(E)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Omega(E)}\right) = -k_B \frac{\Omega(E)}{\Omega(E)} \cdot \ln\left(\frac{1}{\Omega(E)}\right)$$

On retrouve bien l'entropie microcanonique

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega(E))$$

## VI. FACTORISATION DE LA FONCTION DE PARTITION

Pour calculer la fonction de partition à partir de la relation

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}}$$

Il nous faut connaître l'énergie de chaque micro-état du système dans sa globalité. Or, dans le cas de systèmes à grands nombres de particules, ce calcul est pratiquement impossible à faire de façon directe.

Donc, pour calculer la fonction de partition du système il nous faut passer par les états microscopiques de chaque particule séparément. En notant :

- $\tau_i$  les micro-états (configurations) possibles de la particule ( $i$ ).
- $\epsilon_i(\tau_i)$  l'énergie de la particule ( $i$ ) dans un micro-état  $\tau_i$ .
- $z_i = \sum_{\tau_i} e^{-\beta \epsilon_i}$  la fonction de partition de la particule ( $i$ ).

Dans le cas d'un **système de  $N$  particules sans interaction**, l'énergie du système est une somme des énergies de chaque particule :

$$E_{\sigma} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

Et le terme exponentiel peut être écrit sous la forme d'un produit

$$e^{-\beta E_{\sigma}} = e^{-\beta(\sum_i \epsilon_i)} = \prod_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon_i}$$

La fonction de partition est obtenue en faisant la somme sur tous les micro-états possibles du système, donc sur tous les micro-états des particules, en considérant que ces dernières

sont **discernables**. C'est-à-dire que nous considérons que l'état microscopique (configuration) du système, dans sa globalité, est changé par la permutation de deux particules ayant des micro-états différents. Dans ce cas, nous pouvons écrire :

$$Z = \sum_{\tau_1} \sum_{\tau_2} \dots \sum_{\tau_N} (e^{-\beta\epsilon_1} \times e^{-\beta\epsilon_2} \times \dots \times e^{-\beta\epsilon_N})$$

En prenant les facteurs en communs

$$Z = \left( \sum_{\tau_1} e^{-\beta\epsilon_1} \right) \times \left( \sum_{\tau_2} e^{-\beta\epsilon_2} \right) \times \dots \times \left( \sum_{\tau_N} e^{-\beta\epsilon_N} \right)$$

Et donc

$$Z = z_1 \times z_2 \times \dots \times z_N = \prod_{i=1}^N z_i$$

Et si les  $N$  particules sont **identiques (sans interaction et discernables)** ayant chacune la fonction de partition notée  $z$ .

$$Z = z^N$$

Avec

$$z = \sum_{\tau} e^{-\beta\epsilon_{\tau}}$$

$\epsilon_{\tau}$  étant l'énergie d'une particule dans l'état microscopique  $\tau$ . La somme se faisant sur tous les états microscopiques possibles de la particule.

Ce qui donne

$$U = -N \frac{\partial(\ln z)}{\partial \beta}$$

$$F = -Nk_B T \cdot \ln z$$

Dans le cas où les  $N$  particules sont **identiques, sans interaction mais indiscernables**, et dans l'approximation d'un grand nombre de particules se trouvant dans des états différents, ce qui est le cas des hautes températures (voir la remarque ci-dessous), les termes du produit obtenu dans la fonction de partition sont répétés, donc il faut diviser par le nombre de permutations possibles entre les particules ( $N!$ ).

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

Ce qui donne (dans l'approximation de Stirling pour  $F$ )

$$U = -N \frac{\partial(\ln z)}{\partial \beta}$$

$$F = -Nk_B T \cdot \left( \ln \left( \frac{z}{N} \right) + 1 \right)$$

### Généralisation de la Factorisation

Le principe de la factorisation peut être étendu même à la fonction de partition  $z$  d'une particule (particules identiques). Dans le cas où l'énergie  $\epsilon$  de la particule peut être écrite sous la forme d'une somme d'énergies provenant de différentes contributions indépendantes

$$\epsilon = \sum_k \epsilon(k)$$

Dans ce cas

$$z = \prod_k z(k)$$

Si nous prenons à titre d'exemple un gaz parfait, dont l'interaction entre molécules est négligeable. Si l'énergie de chaque molécule peut s'écrire, en première approximation, sous la forme

$$\epsilon = \epsilon_{\text{translation}} + \epsilon_{\text{rotation}} + \epsilon_{\text{vibration}} + \epsilon_{\text{torsion}}$$

Dans ce cas, la fonction de partition pour une molécule est donnée par :

$$Z = Z_{\text{translation}} \times Z_{\text{rotation}} \times Z_{\text{vibration}} \times Z_{\text{torsion}}$$

## VII. ÉTATS GELÉS ET ACTIVATION THERMIQUE

Dans l'approche microcanonique nous avons pris pour postulat que tous les micro-états accessibles au système étaient équiprobables. Or, d'après la loi de probabilité que nous avons trouvée dans l'approche canonique, ce n'est plus le cas. La probabilité d'un micro-état dépend de l'énergie du système dans cette configuration, et cette énergie n'est pas la même pour tous les états microscopique.

En raison de la loi exponentielle, Les configurations (micro-états) les plus probables du système sont celles ayant l'énergie  $E_\sigma$  la plus faible en comparaison à l'énergie  $k_B T$  qui joue le rôle d'énergie caractéristique. Autrement dit, les configurations ayant une énergie supérieure à  $k_B T$  ont des probabilités  $\text{Proba}(\sigma)$  presque nulles.

- En diminuant suffisamment la température ( $k_B T \ll$ ), quasiment tous les micro-états ont une énergie très grande par rapport à  $k_B T$  et donc la probabilité de trouver le système dans un de ces micro-états est quasiment nulle. Dans ce cas de figure, l'état ayant la plus basse énergie, dit état fondamental ( $\sigma_{\text{fond}}$ ) a une probabilité proche de l'unité. On parle alors de « micro-états gelés » ou de « système gelé ».

$$E_\sigma - E_{\text{fond}} \gg k_B T \Rightarrow \text{Proba}(\sigma) \approx 0 \quad \text{et} \quad \text{Proba}(\sigma_{\text{fond}}) \approx 1$$

- A haute températures ( $k_B T \gg$ ), tous les micro-états qui ont une énergie inférieure à  $k_B T$  ont une probabilité non nulle. On dit que ces états ont été « activés ». En particulier, les micro-états ayant une énergie proche de l'énergie de l'état fondamental sont équiprobables.

$$E_\sigma - E_{\text{fond}} \ll k_B T \Rightarrow \text{Proba}(\sigma) \approx \text{Proba}(\sigma_{\text{fond}})$$

La factorisation permet d'écrire la probabilité  $\text{Proba}(\sigma)$  liée au système comme un produit des probabilités  $\text{Proba}(\tau_i)$  de trouver chaque particule ( $i$ ) dans un micro-état  $\tau_i$  donné.

$$e^{-\beta E_\sigma} = \prod_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon_i} \Rightarrow \text{Proba}(\sigma) = \prod_{i=1}^N \text{Proba}(\tau_i) \quad \text{avec} \quad \text{Proba}(\tau_i) = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta \epsilon_i}$$

Là aussi, la probabilité de trouver **une particule** dans un état  $\tau_i$  d'énergie  $\epsilon_i(\tau_i)$  est plus grande quand le facteur  $\epsilon_i/k_B T$  diminue.

Pour des particules identiques (même spectre d'énergie), le nombre de particules dans le même état d'énergie  $\epsilon_\tau$  est proportionnel à la probabilité  $\text{Proba}(\tau)$  de trouver une particule dans cet état, et dépend donc aussi du terme  $\epsilon_\tau/k_B T$ . Les états les plus peuplés sont donc les états de plus basses énergie.

A basses températures, presque toutes les particules se trouvent dans leur état fondamental noté  $\tau_{\text{fond}}$  et d'énergie  $\epsilon_{\text{fond}}$ .

Pour les hautes températures, les états d'énergies inférieures à  $k_B T$  sont thermiquement activés. En particulier, les états d'énergies proches du fondamental ( $\epsilon - \epsilon_{\text{fond}} \ll k_B T$ ) sont équiprobables ( $\text{Proba}(\tau) \approx \text{Proba}(\tau_{\text{fond}})$ ), donc ils comptent le même nombre de particules.

Pour donner un ordre de grandeur, à  $T = 300 \text{ K}$  l'énergie  $k_B T = 2,585 \times 10^{-2} \text{ eV}$ . Dans un gaz l'énergie typique liée à la rotation des molécules se situe entre  $10^{-5} \text{ eV}$  et  $10^{-3} \text{ eV}$ , et les énergies liées à la vibration dans les molécules sont de l'ordre de  $0,01 \text{ eV}$  à  $0,1 \text{ eV}$ . Donc, à  $T = 300 \text{ K}$  les états liés à la rotation sont thermiquement activés (un grand nombre de particules sont en état de rotation). Par contre, les états de vibrations ne sont pas tous activés (peu de molécules vibrent).

## VIII. EXEMPLES

### Ensemble de $N$ dipôles magnétiques

Reprenons l'exemple de l'ensemble de  $N$  dipôles magnétiques identiques, formant un solide paramagnétique, donné dans le chapitre IV (Ensemble microcanonique).

En présence d'un champ magnétique externe  $\vec{B}$ , chaque dipôle peut avoir deux états possibles ; il peut s'aligner suivant la direction et dans le sens de  $\vec{B}$ , dans ce cas il est dans un état de spin « up ». Ou bien, il peut s'aligner dans la direction de  $\vec{B}$  mais dans le sens opposé à ce dernier, le dipôle est alors dans un état de spin « down ». Le moment magnétique du dipôle dans chaque cas est noté :

$$\mu_\uparrow = +\mu \quad ; \quad \mu_\downarrow = -\mu$$

Comme l'énergie d'un dipôle dans un champ magnétique externe est égale à :

$$\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Chaque dipôle possède deux états énergétiques possibles

$$\epsilon_\uparrow = -\mu B \quad ; \quad \epsilon_\downarrow = +\mu B$$

Dans l'approche canonique, la fonction de partition d'un dipôle est donnée par :

$$z = \sum_\tau e^{-\beta \epsilon_\tau} = e^{-\beta \epsilon_\uparrow} + e^{-\beta \epsilon_\downarrow}$$

$$z = e^{+\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cdot \cosh(\beta \mu B)$$

Les dipôles sont considérés comme indépendants et discernables, dans la mesure où l'interaction entre les dipôles est négligeable, et que ces derniers sont localisés. Dans ce cas de figure, la fonction de partition de l'ensemble des  $N$  dipôles s'écrit :

$$Z = z^N = (2 \cdot \cosh(\beta \mu B))^N$$

L'énergie interne se déduit directement de la fonction de partition

$$U = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta} = -N\frac{\partial(\ln z)}{\partial\beta}$$

Nous retrouvons le résultat du chapitre IV (mais plus facilement) :

$$U = -N\mu B \cdot \tanh(\beta\mu B)$$

La capacité calorifique.

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial U}{\partial\beta} \right|_{V,N} \cdot \left( \frac{\partial\beta}{\partial T} \right)$$

$$C_V = -N\mu B \frac{\mu B}{\cosh^2(\mu B/k_B T)} \left( -\frac{1}{k_B T^2} \right)$$

Et donc

$$C_V = -Nk_B \frac{(\mu B/k_B T)^2}{\cosh^2(\mu B/k_B T)}$$

### Ensemble de $N$ oscillateurs harmoniques à une dimension

Un autre exemple utile est celui d'un ensemble formé de  $N$  oscillateurs harmoniques quantiques à une dimension. Ces oscillateurs sont identiques, indépendants et discernables (disposés sur les nœuds d'un réseau cristallins par exemple).

L'énergie d'un oscillateur harmonique, dans un état défini par le nombre quantique  $n$ , est :

$$\epsilon_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

$\hbar = h/2\pi$  est la constante réduite de Planck et  $\omega$  est une constante définie par l'énergie potentielle de la particule.

La fonction de partition canonique  $z$  d'un seul oscillateur.

$$z = \sum_{\tau} e^{-\beta\epsilon_n} = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}$$

$$z = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \left( \sum_n (e^{-\beta\hbar\omega})^n \right)$$

En utilisant la somme d'une suite géométrique

$$1 + x + \dots + x^n = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} \quad \text{avec} \quad x = e^{-\beta\hbar\omega}$$

$$z = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \left( \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} \right)$$

Comme la somme se fait sur tous les entiers naturels :

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^{n+1} = \lim_{n \rightarrow +\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1)} = 0$$

Donc

$$z = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right) \quad \text{ou} \quad z = \frac{1}{2 \cdot \sinh(\beta \hbar\omega/2)}$$

La fonction de partition canonique  $Z$  correspondant à  $N$  oscillateurs discernables.

$$Z = z^N = (2 \cdot \sinh(\beta \hbar\omega/2))^{-N}$$

L'énergie interne du système  $U$ .

$$U = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial\beta} = -N\frac{\partial(\ln z)}{\partial\beta}$$

Donc

$$U = N\frac{\hbar\omega}{2}\left(\tanh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)\right)^{-1}$$

Ce qui donne la capacité calorifique à volume constant.

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = \left.\frac{\partial U}{\partial\beta}\right|_V \frac{\partial\beta}{\partial T} = N\frac{\hbar\omega}{2} \frac{-(\hbar\omega/2)}{\cosh^2(\beta\hbar\omega/2)} \frac{1}{\tanh^2(\beta\hbar\omega/2)} \left(-\frac{1}{k_B T^2}\right)$$

$$C_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2(\hbar\omega/2k_B T)}$$

L'énergie libre est donnée par :

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln z$$

Donc

$$F = Nk_B T \ln(2 \cdot \sinh(\beta\hbar\omega/2))$$

Et l'entropie d'un tel système

$$S = \frac{U - F}{T} = Nk_B \left( \frac{\beta\hbar\omega/2}{\tanh(\beta\hbar\omega/2)} - \ln(2 \cdot \sinh(\beta\hbar\omega/2)) \right)$$