

5. SITUATION D'ÉQUILIBRE À TEMPÉRATURE FINIE

Je m'intéresse ici à ce que l'on appelle la mécanique statistique en situation canonique. Un système est dit en situation canonique lorsqu'il est inclus dans un autre système bien plus grand avec lequel il échange de la chaleur et, aussi, de manière à ce que ce grand système l'incluant lui impose sa température. En d'autres termes, l'énergie du système étudié n'est pas fixée mais sa température l'est : T est un paramètre extérieur contrôlé par l'expérimentateur. Dans le cadre de la théorie de la mécanique statistique à l'équilibre, l'agitation thermique et son aspect aléatoire sont modélisés par une distribution de probabilité pour les configurations du système à l'équilibre. J'introduis dans cette section les fondements de cette théorie et les outils généraux tels que la fonction de partition du système, son énergie libre ou encore son entropie statistique ; ces derniers permettant de caractériser l'état d'équilibre du système pour une température quelconque.

Maxime Baczyk, 2023

On considère désormais que le système est plongé dans un autre système bien plus grand, c'est à dire, avec un nombre de degrés de liberté bien supérieur à N , le nombre de spins. Ce grand système extérieur est appelé thermostat. Par échange de chaleur, le thermostat impose sa température T au système étudié ; l'ensemble total étant isolé.^A

Dans cette configuration qui est appelée situation canonique, la température du système T peut être vue comme un paramètre extérieur contrôlé par l'expérimentateur. On définit couramment la température inverse comme

$$(1) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

où k_B est la constante de BOLTZMANN.^B

Une température non nulle signifie une agitation thermique au sein du système. En mécanique statistique, cette dernière est modélisée par du désordre et par une distribution de probabilité pour les spins à l'équilibre ; ceux-ci sont donc des variables aléatoires. Les bases de la mécanique statistique à l'équilibre sont

^AUn système isolé possède des parois adiabatiques, imperméables et indéformables de telle sorte que son énergie, son nombre de particules et son volume soient constants. Au contraire, la paroi entre le système de spins étudié et le thermostat est diatherme ; des échanges de chaleur peuvent avoir lieu et l'énergie n'est plus un paramètre constant.

^B k_B est une constante fondamentale microscopique initialement introduite par BOLTZMANN pour mesurer l'entropie d'un système. Sa valeur exacte est $k_B = 1,360649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et celle-ci peut s'interpréter comme le coefficient de proportionnalité entre la température et l'énergie microscopique. En effet, $k_B T$ représente l'ordre de grandeur de l'énergie apportée par un degré de liberté du système.

brèvement exposées et résumées dans la note suivante. En situation canonique, il est alors possible de justifier l'utilisation de la distribution de BOLTZMANN : la probabilité d'une configuration à l'équilibre s'identifie, dans ce cas, à^C

$$(2) \quad \mathbb{P}(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\mathcal{C})}}{\mathcal{Z}}$$

\mathcal{Z} est simplement la constante qui vient normaliser la mesure de probabilité. Autrement dit, elle est définie par la condition de normalisation :

$$(3) \quad \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) = 1$$

Ce qui donne immédiatement

$$(4) \quad \mathcal{Z} = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathcal{C})}$$

Cette grandeur a une importance de tout premier plan dans le domaine de la mécanique statistique à l'équilibre et s'appelle la fonction de partition du système. La somme de l'Eq. (4) porte donc sur les 2^N configurations du système et les termes $\exp(-\beta\mathcal{H})$ sont dits poids de BOLTZMANN. La fonction de partition permet, en principe, d'obtenir toutes les caractéristiques physiques macroscopiques du système. Son calcul est, cependant, souvent très difficile.

La somme intervenant dans l'expression de \mathcal{Z} porte sur toutes les configurations du système, c'est à dire, sur toutes les valeurs possibles de tous les spins. On a, en effet,

$$(5) \quad \sum_{\mathcal{C}} = \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_N=\pm 1}$$

Néanmoins, comme les termes de la somme ne dépendent des configurations qu'à travers l'énergie $\mathcal{H}(\mathcal{C})$, on peut noter $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_{N_E-1}$ les N_E niveaux d'énergie possibles pour le système et ré-écrire \mathcal{Z} de la façon suivante :

$$(6) \quad \mathcal{Z} = \sum_{k=0}^{N_E-1} g_k e^{-\beta\mathcal{E}_k}$$

où g_k est la dégénérescence du niveau d'énergie \mathcal{E}_k , c'est à dire, le nombre de configurations ayant exactement pour énergie \mathcal{E}_k .

Les observables^D qui dépendent des spins comme, par exemple, l'énergie sont donc également des variables aléatoires ; on parle de variables internes. En particulier, la moyenne de l'énergie qui est définie par

$$(7) \quad \mathcal{E} = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \mathcal{H}(\mathcal{C})$$

^COn s'attachera à démontrer cette expression pour la probabilité d'une configuration dans la note 6.

^DOn appelle observable toute grandeur physique mesurable.

est directement reliée à la fonction de partition :

$$(8) \quad \mathcal{E} = -\partial_\beta \ln \mathcal{Z}$$

où $\partial_\beta = \partial/(\partial\beta)$ dénote la dérivée partielle par rapport au paramètre β . On souligne que la relation ci-dessus est indépendante de la forme du hamiltonien et valable pour tout système en situation canonique.^E

Le logarithme de la fonction de partition est également beaucoup utilisé. Il est égal, à un facteur près, à un autre grandeur très importante en mécanique statistique : l'énergie libre du système. Cette dernière est, en effet, définie comme suit

$$(9) \quad \mathcal{F} = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}$$

De la même façon que la fonction de partition représente la fonction statistique caractéristique du système, l'énergie libre en est la fonction thermodynamique caractéristique principale.

On peut aussi introduire l'entropie statistique canonique qui mesure le désordre dans le système.

$$(10) \quad \mathcal{S} = -k_B \sum_{\mathcal{C}} \mathbb{P}(\mathcal{C}) \ln \mathbb{P}(\mathcal{C})$$

Cette grandeur est effectivement nulle lorsque l'une des configurations a une probabilité de 1 et maximale pour une distribution des configurations uniforme.

Pour un système quelconque en situation canonique, on peut déduire des définitions précédentes la relation suivante^F

$$(11) \quad \mathcal{F} = \mathcal{E} - T\mathcal{S}$$

et l'on vérifie, au passage, l'identité

$$(12) \quad \mathcal{S} = -\partial_T \mathcal{F}$$

Comme cela sera démontré dans le cours suivant, un système à température finie atteint sa position d'équilibre en minimisant son énergie libre. D'après l'Eq. (11), ceci traduit donc une compétition entre la minimisation de l'énergie

^ELa variance de l'énergie peut également s'obtenir par une dérivée de la fonction de partition. Celle-ci est définie par

$$\Delta \mathcal{E}^2 = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2$$

On peut, en effet, facilement montrer que

$$\Delta \mathcal{E}^2 = \partial_\beta^2 \ln \mathcal{Z}$$

où ∂_β^2 est la dérivée partielle seconde par rapport à β .

^FLa démonstration de cette identité sera détaillée dans la note de cours qui suit.

et la maximisation de l'entropie. La composante énergétique domine à basse température alors que c'est le terme entropique qui est prédominant à température élevée. Ceci est en accord avec la transition de phases que l'on cherche à décrire : alors que l'ordre domine dans la phase ferromagnétique à basse température, c'est le désordre qui joue le rôle le plus important à haute température.

On montrera dans les prochains cours que cette compétition entre ordre et désordre entraîne bel et bien une transition de phase et que celle-ci est, en effet, décrite par le modèle d'ISING en dimension d'espace $d \geq 2$. Ses propriétés seront alors étudiées en détails.

Aussi, on définit d'une façon générale la capacité calorifique ou capacité thermique du système. Elle s'identifie à la variation d'énergie moyenne par rapport à une variation de température.^G

$$(13) \quad C_V = \partial_T \mathcal{E}$$

En utilisant les relations (11) et (12), on aboutit à l'expression ci-dessous

$$(14) \quad C_V = T \partial_T \mathcal{S} = -T \partial_T^2 \mathcal{F}$$

Dans cette section, les bases de la mécanique statistique à l'équilibre en situation canonique ont été données en considérant l'exemple du système de spins d'ISING. Les grandeurs fondamentales comme la fonction de partition, l'énergie libre, ou encore, l'entropie statistique ont été introduites et ces dernières constituent les outils principaux pour étudier les systèmes macroscopiques à l'équilibre.

Annexe : État fondamental et physique à température nulle

L'importance de l'état fondamental a déjà été soulignée lors des cours précédents : seul celui-ci est significatif lorsque la température tend vers 0. On s'attache ici à expliquer ce résultat.

On considère une température quasi-nulle, c'est à dire,

$$(15) \quad \beta \rightarrow +\infty$$

En reprenant l'expression (6) de la fonction de partition et en écrivant explicitement les premiers termes de la somme, on a

$$(16) \quad \mathcal{Z} = g_0 e^{-\beta \mathcal{E}_0} + g_1 e^{-\beta \mathcal{E}_1} + g_2 e^{-\beta \mathcal{E}_2} + \dots$$

^GOn parle de chaleur spécifique molaire pour la capacité calorifique lorsque le nombre de degrés de liberté N avoisine le nombre d'AVOGADRO : $N \simeq \mathcal{N}_A \simeq 6,02 \times 10^{23}$.

On peut alors remarquer que tous les termes associés aux états excités sont négligeables par rapport au premier terme, celui de l'état fondamental. En effet, pour $k \geq 1$,

$$(17) \quad \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \frac{g_k e^{-\beta \mathcal{E}_k}}{g_0 e^{-\beta \mathcal{E}_0}} = \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \left(\frac{g_k}{g_0} \right) e^{\beta(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_k)} = 0$$

Puisque $\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_k < 0$. Cela prouve la prépondérance du premier terme dans le développement (16) ; on peut ainsi écrire

$$(18) \quad \mathcal{Z} \simeq g_0 e^{-\beta \mathcal{E}_0}$$

et donc

$$(19) \quad \mathbb{P}(\mathcal{C}_0) = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_0}}{\mathcal{Z}} = \frac{1}{g_0}$$

où \mathcal{C}_0 est une configuration qui minimise l'énergie.

Par conséquent, seules les configurations associées à la plus basse énergie jouent un rôle à température nulle. Par exemple, si l'état fondamental est dégénéré deux fois,^H les deux configurations fondamentales ont chacune une probabilité de 1/2 à l'équilibre tandis que toutes les autres sont de probabilité nulle.

^HC'est le cas du modèle d'ISING en champ magnétique nul $h = 0$.