

Cours de Physique Statistique Avancée

Professeur Mabrouk Benhamou
Faculté des Sciences à Meknès

Public cible
Étudiants de Licence SMP
Semestre 6

Année académique 2020

Chapitre 2

Rappels des fondements de la Physique Statistique

Contenu du Chapitre 2

- 1. Description des systèmes quantiques.**
- 2. Description des systèmes classiques.**
- 3. Distribution de Boltzmann-Gibbs.**
- 4. Ensembles statistiques.**

1. Description des systèmes quantiques.

1.1. Mélange statistique.

- Les systèmes macroscopiques sont de nature statistique.
- Le **manque d'information** sur ces systèmes fait que leurs états $\{|\psi_\lambda\rangle\}$ sont **aléatoires**, de **probabilités** $\{p_\lambda\}$, avec la condition $\sum_\lambda p_\lambda = 1$.

Mélange statistique ou macroétat : $\{|\psi_\lambda\rangle; p_\lambda\}$.

$$|\psi_\lambda\rangle \in \mathcal{E}_H ; \quad i\hbar \frac{d|\psi_\lambda\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi_\lambda\rangle ; \quad \hat{H}^\dagger = \hat{H}$$

N.B. : On a deux types d'aléatoires : Un caractère probabiliste lié à la Mécanique Quantique, à travers les kets $\{|\psi_\lambda\rangle\}$, et un aléatoire lié au manque d'information sur le système, à travers les probabilités $\{p_\lambda\}$.

1.2. Opérateur densité.

Définition :

$$\hat{D} = \sum_{\lambda} p_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle\langle\psi_{\lambda}|$$

\hat{D} agit alors sur l'espace de Hilbert \mathcal{E}_H .

Représentation diagonale :

Soit une base $\{|m\rangle\}$ qui diagonalise \hat{D} :

$$\hat{D}|m\rangle = p_m|m\rangle$$

D'où la représentation :

$$\hat{D} = \sum_m p_m |m\rangle\langle m|$$

$\{|m\rangle; p_m\}$: **Mélange statistique**; p_m est la probabilité d'occupation de l'état $|m\rangle$; avec

$$\sum_m p_m = 1$$

Propriétés :

On démontre que (voir Polycopié ou TD Série 1):

Propriété 1 :

\hat{D} est de trace unité : $\text{Tr}\hat{D} = 1$.

Propriété 2 :

\hat{D} est un hermitien : $\hat{D}^\dagger = \hat{D}$.

Propriété 3 :

\hat{D} est un positif : $\langle \varphi | \hat{D} | \varphi \rangle \geq 0$, $\forall |\varphi\rangle \in \mathcal{E}_H$.

Propriété 4 :

\hat{D} est invariant sous le groupe unitaire :

$$U(1) = \{e^{i\theta} ; 0 \leq \theta < 2\pi\}$$

$$|\psi_\lambda\rangle \rightarrow e^{i\theta} |\psi_\lambda\rangle , \langle\psi_\lambda| \rightarrow e^{-i\theta} \langle\psi_\lambda| , \quad \hat{D} \rightarrow \hat{D}$$

Propriété 5 :

\hat{D} n'est pas un projecteur : $\hat{D}^2 \neq \hat{D}$,
contrairement à l'opérateur densité d'un état pur.

Équation d'évolution :

On utilise le fait que les kets $\{|\psi_\lambda\rangle\}$ sont solution de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d|\psi_\lambda\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi_\lambda\rangle, \quad i\hbar \frac{d\langle\psi_\lambda|}{dt} = -\langle\psi_\lambda|\hat{H}$$

et le fait que les probabilités $\{p_\lambda\}$ sont indépendantes du temps (systèmes en marche vers l'équilibre) : $\frac{dp_\lambda}{dt} = 0$, l'on trouve :

$$i\hbar \frac{d\hat{D}}{dt} = [\hat{H}, \hat{D}]$$

C'est l'équation de **Liouville-von Neumann**.

Solution :

Si \hat{H} ne dépend pas du temps (systèmes conservatifs), la solution est *exacte* :

$$\hat{D}(t) = \hat{U}(t) \hat{D}(0) \hat{U}^\dagger(t)$$

$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$: Opérateur évolution, solution

de : $i\hbar \frac{d\hat{U}}{dt} = \hat{H}\hat{U}$.

Soit $\{|u_n\rangle\}$ une base qui diagonalise \hat{H} :

$$\hat{H}|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle, \quad \hat{U}|u_n\rangle = e^{-iE_n t/\hbar}|u_n\rangle$$

L'on désigne par :

$\langle u_n | \hat{D} | u_p \rangle \equiv D_{np}(t)$: éléments de matrice de \hat{D} .

On trouve :

$$D_{np}(t) = D_{np}(0) e^{-i(E_n - E_p)t/\hbar}$$

Populations : $D_{nn}(t) = D_{nn}(0)$ sont indépendantes du temps.

Cohérences : $D_{np}(t)$ ($n \neq p$) sont dépendantes du temps et leur dépendance est simplement une phase.

Valeurs moyennes des observables :

Soit \hat{A} une observable physique agissant sur l'espace de Hilbert \mathcal{E}_H .

Par définition, sa **valeur moyenne** est :

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\lambda} p_{\lambda} \langle \psi_{\lambda} | \hat{A} | \psi_{\lambda} \rangle$$

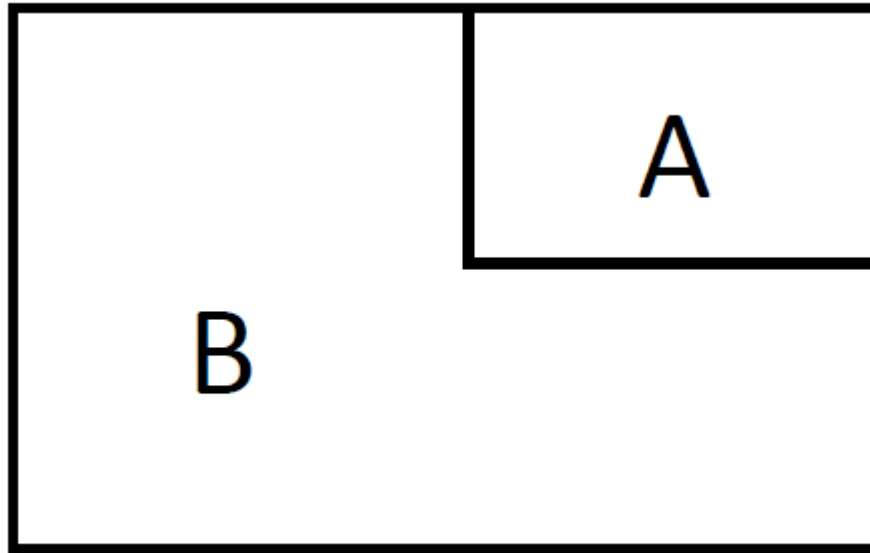
On peut montrer que cette **valeur moyenne** peut se mettre sous la forme (voir Polycopié) :

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{A})$$

D'où le rôle crucial de l'opérateur densité \hat{D} .

1.3. Opérateur densité partiel.

Soit un système physique formé de deux parties A (*sous-système*) et B (*environnement*), et l'on s'intéresse, particulièrement, à A , en présence de B .



$A \rightarrow \mathcal{E}_H^A$, de base $\{|a\rangle\}$,

$B \rightarrow \mathcal{E}_H^B$, de base $\{|b\rangle\}$.

$A + B \rightarrow \mathcal{E}_H = \mathcal{E}_H^A \otimes \mathcal{E}_H^B$, de base tensorielle $\{|a, b\rangle = |a\rangle \otimes |b\rangle\}$.

• Soit \hat{A}_a une observable quelconque attachée au sous-système A. Sa valeur moyenne est :

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}_a \rangle &= \text{Tr}[\hat{D} \cdot (\hat{A}_a \otimes \hat{I}_b)] \\ &= \sum_{a,b} \langle a, b | \hat{D} \cdot (\hat{A}_a \otimes \hat{I}_b) | a, b \rangle = \sum_a \langle a | \hat{D}_a | a \rangle\end{aligned}$$

$$\langle \hat{A}_a \rangle = \text{Tr}_a(\hat{D}_a \cdot \hat{A}_a)$$

\hat{D}_a : **Opérateur densité partiel**, d'éléments de matrice

$$\langle a | \hat{D}_a | a' \rangle = \sum_b \langle a, b | \hat{D} | a', b \rangle$$

- L'opérateur densité partiel s'obtient alors, à partir de \hat{D} , en sommant sur tous les degrés de liberté de B.

- **Pour B :**

$$\langle \hat{B}_b \rangle = \text{Tr}_b(\hat{D}_b \cdot \hat{B}_b) , \quad \langle b | \hat{D}_b | b' \rangle = \sum_a \langle a, b | \hat{D} | a, b' \rangle$$

- On montre que l'opérateur densité partiel est bien un opérateur densité, en ce sens qu'il vérifie les propriétés 1 à 5 satisfaites par l'opérateur densité global (voir Polycopié ou TD Série 1).

Remarque : Si les parties A et B sont statistiquement indépendantes, alors l'opérateur densité global est simplement le produit tensoriel des opérateurs densité partiels :

$$\hat{D} = \hat{D}_a \otimes \hat{D}_b$$

1.4. Entropie statistique.

Définition :

- Elle a été introduite par Shannon et Weaver, dans le cadre de la **Théorie de l'Information**.
- C'est la mesure de degré de désordre ou la quantité d'information manquante.
- Cette notion a été étendue à la Physique par Léon Brillouin.

- L'entropie statistique est définie par :

$$S = -k_B \sum_{\lambda} p_{\lambda} \text{Log} p_{\lambda}$$

$k_B > 0$: Constante physique identifiée plus loin.

- Dans la représentation diagonale :

$$S = -k_B \sum_m p_m \text{Log} p_m$$

Sous forme compacte :

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{D} \text{Log} \hat{D})$$

Propriétés :

On montre les propriétés suivantes (voir Polycopié ou TD Série 1) :

Propriété 1 : Positivité.

$$S \geq 0$$

Propriété 2 : Minimum.

$$S = 0 , \text{ état pur}$$

Propriété 3 : Maximum.

Si tous les W états accessibles sont équiprobables, alors l'entropie est maximale et vaut :

$$S = k_B \text{Log}W$$

C'est la loi de Boltzmann, pour les systèmes en équilibre statistique.

Propriété 4 : Invariance.

On considère une transformation unitaire :

$$|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H \rightarrow \hat{U}|\psi\rangle \in \mathcal{E}_H$$
$$\hat{U} \cdot \hat{U}^\dagger = \hat{I}$$

Dans ce cas, \hat{D} se transforme comme :

$$\hat{D} \rightarrow \hat{D}_U = \hat{U} \cdot \hat{D} \cdot \hat{U}^\dagger$$

La propriété cyclique de la trace implique que l'entropie statistique est *invariante sous une transformation unitaire* :

$$S(\hat{D}) = S(\hat{D}_U)$$

Propriété 5 : Additivité.

Soit un système formé de deux parties A et B non corrélées, alors *l'entropie s'ajoute* :

$$S(\widehat{D}) = S(\widehat{D}_A) + S(\widehat{D}_B)$$

Propriété 6 : Corrélations.

Si les deux parties A et B sont corrélées :

$$S(\widehat{D}) < S(\widehat{D}_A) + S(\widehat{D}_B)$$

Il y a plus d'ordre dans un système si ses parties sont corrélées.

Propriété 7 : Concavité.

En tant que fonction de l'opérateur densité, l'entropie statistique est une *fonction concave* :

$$S(\lambda\hat{D}_1 + (1 - \lambda)\hat{D}_2) \geq \lambda S(\hat{D}_1) + (1 - \lambda)S(\hat{D}_2)$$

pour tous opérateurs densité \hat{D}_1 et \hat{D}_2 et pour tout nombre réel $\lambda \in]0,1[$. On a égalité si $\hat{D}_1 = \hat{D}_2$.

La réunion de deux mélanges statistiques en un seul augmente le degré de désordre.

Évolution de S :

Si \hat{H} ne dépend pas de t (*systemes en équilibre*), les $\{p_\lambda\}$ sont des constantes :

$$\frac{dS}{dt} = 0$$

Si \hat{H} dépend de t (*systemes hors équilibre*), alors les $\{p_\lambda\}$ ne sont plus des constantes, et S croît avec t : $S(t) = -k_B \mathcal{H}(t)$,

$$\frac{dS}{dt} > 0$$

2. Description des systèmes classiques.

2.1. Macroétat classique.

- Un état ou configuration du système classique est la donnée de s coordonnées généralisées et s moments conjugués : $(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$.
- L'ensemble des configurations constitue l'espace de phases : \mathcal{E}_P .
- Une configuration donnée est solution des équations de Hamilton (trajectoire) :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad 1 \leq i \leq s$$

- Vu que le système macroscopique est de nature statistique, les points qui le représentent dans \mathcal{E}_P sont distribués d'une manière aléatoire. Ces points constituent un **macroétat classique**.

2.2. Densité en phase.

Définition :

La probabilité élémentaire, dP , de trouver le point représentatif $(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$ du système dans l'élément de volume de l'espace de phases, $d\tau$, est :

$$dP = D(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) d\tau$$



Densité en phase $\leftrightarrow \hat{D}$

avec

$$d\tau = \eta_s \frac{1}{h^s} \prod_{i=1}^s [dq_i dp_i]$$

Ici η_s est un facteur de symétrie ($\eta_s = 1/N!$, pour un système à N particules).

Propriétés :

Propriété 1 :

$$\int_{\mathcal{E}_P} D(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) d\tau = 1 \iff \text{Tr} \hat{D} = 1$$

$$\int_{\mathcal{E}_P} d\tau \iff \text{Tr}$$

Propriété 2 :

$$D \text{ est réelle} \iff \hat{D}^\dagger = \hat{D}.$$

Propriété 3 :

$$D \text{ est positive} \iff \hat{D} \text{ est positif.}$$

Équation d'évolution :

Pour les systèmes classiques en équilibre :

$$\frac{d(dP)}{dt} = 0 \iff \frac{dp_\lambda}{dt} = 0$$
$$\frac{d(dP)}{dt} = \frac{dD}{dt} d\tau + D \frac{d(d\tau)}{dt} = 0$$

Or $\frac{d(d\tau)}{dt} = 0$, *théorème de Liouville*. Donc,

$$\frac{dD}{dt} = 0$$

La densité en phase reste constante le long des trajectoires de phase du système.

Explicitelement,

$$\frac{dD}{dt} = \{D, H\} + \frac{\partial D}{\partial t} = 0$$

ou encore

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \{H, D\} \leftrightarrow i\hbar \frac{d\hat{D}}{dt} = [\hat{H}, \hat{D}]$$

C'est l'équation de Liouville.

Valeurs moyennes des observables :

Soit $A(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t)$ une observable physique quelconque. Sa valeur moyenne est :

$$\langle A \rangle = \int_{\mathcal{E}_P} D(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) A(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) d\tau$$

qui est analogue à :

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{A})$$

2.3. Entropie statistique.

Définition :

$$S = -k_B \int_{\mathcal{E}_P} dP \text{Log}(dP) \leftrightarrow S = -k_B \sum_{\lambda} p_{\lambda} \text{Log} p_{\lambda}$$

$dP \rightarrow D\Delta\tau$, $\Delta\tau$ est le volume d'une cellule.

$$S(D) = -k_B \text{Log} \Delta\tau$$

$$-k_B \int_{\mathcal{E}_P} D(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) \cdot \text{Log} D(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s; t) d\tau$$

$$\leftrightarrow S(\hat{D}) = -k_B \text{Tr}(\hat{D} \text{Log} \hat{D})$$

S n'est pas définie d'une manière unique...

Propriétés :

L'entropie classique a les mêmes propriétés que l'entropie quantique. En particulier, si les états accessibles sont équiprobables, l'entropie est maximale :

$$S = k_B \text{Log} W, \quad \text{Loi de Boltzmann classique,}$$

avec le volume de l'espace de phases des états accessibles, \mathcal{E}_P^W :

$$W = \int_{\mathcal{E}_P^W} d\tau$$

3. Distribution de Boltzmann-Gibbs.

3.1. Données statistiques.

Données certaines : Spin et nature des particules, volume de la boîte, champ électrique, champ magnétique...

Données statistiques : Une suite d'observables physiques $\{\hat{A}_i\}$ qui sont connues en moyenne :

$$\text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{A}_i) = \langle \hat{A}_i \rangle, \quad (1)$$

$$\text{Tr} \hat{D} = 1, \quad (2)$$

La relation (2) est une contrainte naturelle.

3.2. Distribution quantique.

Expression :

L'opérateur densité \hat{D} est tel que l'entropie statistique, $S(\hat{D}) = -k_B \text{Tr}(\hat{D} \text{Log} \hat{D})$, est extrémale (voire maximale), avec les contraintes (1) et (2). On considère plutôt la fonction :

$$\begin{aligned} \tilde{S}(\hat{D}) = & S(\hat{D}) \\ & + \sum_i \beta_i (\text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{A}_i) - \langle \hat{A}_i \rangle) + \beta_0 (\text{Tr} \hat{D} - 1) \end{aligned}$$

$\{\beta_i\}$ et β_0 : **Multiplicateurs de Lagrange.**

En annulant la variation de $\tilde{S}(\hat{D})$, $\delta\tilde{S}(\hat{D}) = 0$,
l'on trouve l'expression de l'opérateur densité à
l'équilibre :

$$\hat{D} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_i \beta_i \hat{A}_i}$$

C'est la **distribution de Boltzmann-Gibbs**.

Fonction de partition :

La relation $\text{Tr}\hat{D} = 1$ donne :

$$Z(\{\beta_i\}) = \text{Tr}(e^{-\sum_i \beta_i \hat{A}_i})$$

La fonction de partition est fonction des $\{\beta_i\}$.

Factorisation de la fonction de partition :

Soit un système formé de M parties non corrélées, de fonctions de partition partielles $\{Z_i\}$. On démontre que la fonction de partition associée est (voir Polycopié) :

$$Z = \prod_{i=1}^M Z_i$$

C'est la propriété de factorisation de la fonction de partition.

Valeurs moyennes des observables :

De la relation $\langle \hat{A}_i \rangle = \text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{A}_i)$, l'on a :

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}_i \rangle &= \frac{1}{Z} \text{Tr}(\hat{A}_i e^{-\sum_j \beta_j \hat{A}_j}) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta_i} \left(\text{Tr} \left(e^{-\sum_j \beta_j \hat{A}_j} \right) \right)\end{aligned}$$

Donc,

$$\langle \hat{A}_i \rangle = -\frac{\partial \text{Log} Z(\{\beta_j\})}{\partial \beta_i}$$

D'où le rôle crucial de Z . Les $\{\beta_i\}$ sont des fonctions directes des grandeurs $\{\langle \hat{A}_i \rangle\}$.

Corrélations des observables :

Les grandeurs physiques sont généralement corrélées. La **fonction de corrélation** de deux observables \hat{A}_i et \hat{A}_j est :

$$\begin{aligned} G(\hat{A}_i, \hat{A}_j) &= \langle \hat{A}_i \cdot \hat{A}_j \rangle - \langle \hat{A}_i \rangle \langle \hat{A}_j \rangle \\ &= \langle [\hat{A}_i - \langle \hat{A}_i \rangle][\hat{A}_j - \langle \hat{A}_j \rangle] \rangle \end{aligned}$$

Il est aisé de montrer que : \swarrow Log

$$G(\hat{A}_i, \hat{A}_j) = \frac{\partial^2 Z(\{\beta_k\})}{\partial \beta_i \partial \beta_j}$$

D'où le rôle crucial joué par Z .

Fluctuations des observables :

Les grandeurs physiques fluctuent autour de leurs valeurs moyennes. Les **fluctuations** d'une observable \hat{A}_i est sa variance :

$$\sigma_{A_i}^2 = \langle \hat{A}_i^2 \rangle - \langle \hat{A}_i \rangle^2 = \langle [\hat{A}_i - \langle \hat{A}_i \rangle]^2 \rangle$$

Il est aisé de montrer que : Log

$$\sigma_{A_i}^2 = \frac{\partial^2 Z(\{\beta_k\})}{\partial \beta_i^2}$$

D'où le rôle crucial joué par Z .

Entropie statistique :

Les relations

$$S(\hat{D}) = -k_B \text{Tr}(\hat{D} \text{Log} \hat{D}), \quad \hat{D} = \frac{1}{Z} e^{-\sum_i \beta_i \hat{A}_i}$$

donnent :

$$S = k_B \text{Log} Z + k_B \sum_i \beta_i \langle \hat{A}_i \rangle$$

Lors d'un déplacement d'équilibre :

$$\langle \hat{A}_i \rangle \rightarrow \langle \hat{A}_i \rangle + d\langle \hat{A}_i \rangle$$

$$S \rightarrow S + dS$$

$$dS = k_B \sum_i \beta_i d\langle \hat{A}_i \rangle ; \quad k_B \beta_i = \frac{\partial S}{\partial \langle \hat{A}_i \rangle}$$

S est alors une fonction des valeurs moyennes $\{\langle \hat{A}_i \rangle\}$, où les $\{\beta_i\}$ et les $\{\langle \hat{A}_i \rangle\}$ sont des variables conjuguées.

N.B. : S est une fonction concave des variables $\{\langle \hat{A}_i \rangle\}$ (voir Polycopié ou TD Série 1).

3.3. Distribution classique.

Soit $\{A_i\}$ une suite d'observables physiques classiques, connues en moyenne.

Distribution de Boltzmann-Gibbs classique :

$$D(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-\sum_i \beta_i A_i(q, p)}$$

$$(q, p) \equiv (q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s).$$

avec la fonction de partition :

$$Z(\{\beta_j\}) = \int_{\mathcal{E}_P} e^{-\sum_i \beta_i A_i(q, p)} d\tau$$

N.B. : Les relations précédentes restent valables.

4. Ensembles statistiques.

4.1. Ensemble canonique.

On fixe le nombre de particules, N , et le volume, Ω , et l'on suppose que l'énergie est connue en moyenne. On dit que le système est au contact d'un thermostat.

Expression de la densité :

Donnée statistique :

$$\text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{H}_N) = \langle \hat{H}_N \rangle \equiv U \rightarrow \beta > 0$$

$$\hat{D}_c = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta \hat{H}_N}$$

C'est la **distribution canonique**. Le multiplicateur de Lagrange β est homogène à l'inverse d'une énergie.

Fonction de partition canonique :

$$Z_c(\beta, N, \Omega) = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}_N})$$

Soit $\{|m\rangle\}$ une base diagonalisant le Hamiltonien :

$$\hat{H}_N |m\rangle = E_m |m\rangle$$

$$Z_c(\beta, N, \Omega) = \sum_m \langle m | e^{-\beta \hat{H}_N} | m \rangle$$

Explicitement,

$$Z_c(\beta, N, \Omega) = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_{E_m} g(E_m) e^{-\beta E_m}$$

$g(E_m)$: Multiplicité du niveau d'énergie E_m .

- La dépendance de Z_c dans les variables (N, Ω) se trouve complètement dans les énergies $\{E_m\}$.

Au niveau classique :

La distribution canonique est :

$$D_c(q, p) = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta H_N(q, p)}$$

$$Z_c(\beta, N, \Omega) = \int_{\mathcal{E}_P} e^{-\beta H_N} d\tau_N$$

Grandeurs physiques :

Énergie :

$$U = - \frac{\partial \text{Log} Z_c(\beta, N, \Omega)}{\partial \beta}$$

Fluctuations de l'énergie :

$$\sigma_U^2 = \frac{\partial^2 \text{Log} Z_c(\beta, N, \Omega)}{\partial \beta^2}$$

Entropie :

$$S = k_B \text{Log} Z_c + k_B \beta U$$

$$dS = k_B \beta dU, \quad k_B \beta = \frac{\partial S}{\partial U}$$

- $\text{Log}Z_c$ est une fonction convexe de β .
- S est une fonction concave de U :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -k_B \frac{1}{\sigma_U^2} < 0$$

N.B. : Toutes les relations précédentes restent valables pour les systèmes classiques.

4.2. Ensemble grand canonique.

Le volume, Ω , est fixé, mais l'énergie et le nombre de particules sont connus en moyenne. Le système est au contact d'un réservoir.

Expression de la densité :

Données statistiques :

$$\text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{H}) = \langle \hat{H} \rangle \equiv U \rightarrow \beta > 0$$

$$\text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{N}) = \langle \hat{N} \rangle \rightarrow -\alpha, \quad \alpha > 0$$

\hat{H} : Hamiltonien, \hat{N} : Opérateur nombre de particules.

On a :

$$\hat{D}_G = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta\hat{H} + \alpha\hat{N}}$$

C'est la **distribution grand canonique**. Ici β est l'inverse d'une énergie et α est sans unité.

Fonction de partition grand canonique :

$$Z_G(\beta, \alpha, \Omega) = \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H} + \alpha\hat{N}})$$

Soient $\{|m_1, \dots, m_N\rangle\}$ les états à N particules :

$$\hat{H}|m_1, \dots, m_N\rangle = E_m^{(N)} |m_1, \dots, m_N\rangle$$

$$\hat{N}|m_1, \dots, m_N\rangle = N|m_1, \dots, m_N\rangle$$

On a :

$$Z_G(\beta, \alpha, \Omega) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m_1, \dots, m_N} \langle m_1, \dots, m_N | e^{-\beta \hat{H} + \alpha \hat{N}} | m_1, \dots, m_N \rangle$$

$$Z_G(\beta, \alpha, \Omega) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \underbrace{\sum_{m_1, \dots, m_N} e^{-\beta E_m^{(N)}}}_{Z_c}$$

On trouve :

$$Z_G(\beta, \alpha, \Omega) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} Z_c(\beta, N, \Omega)$$

Donc, Z_G est la transformée de Laplace de Z_c , où α et N sont les variables conjuguées de Laplace.

N.B. : Toutes les relations précédentes restent valables pour les systèmes classiques.

Grandeurs physiques :

Énergie :

$$U = - \frac{\partial \text{Log} Z_G(\beta, \alpha, \Omega)}{\partial \beta}$$

Nombre moyen de particules :

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \text{Log} Z_G(\beta, \alpha, \Omega)}{\partial \alpha}$$

Fluctuations de l'énergie :

$$\sigma_U^2 = \frac{\partial^2 \text{Log} Z_G(\beta, \alpha, \Omega)}{\partial \beta^2}$$

Fluctuations du nombre de particles :

$$\sigma_N^2 = \frac{\partial^2 \text{Log} Z_G(\beta, \alpha, \Omega)}{\partial \alpha^2}$$

Corrélations :

$$G(\hat{H}, \hat{N}) = \frac{\partial^2 \text{Log} Z_G(\beta, \alpha, \Omega)}{\partial \beta \partial \alpha}$$

Entropie :

$$S = k_B \text{Log} Z_G + k_B \beta U - k_B \alpha \langle N \rangle$$

$$dS = k_B \beta dU - k_B \alpha d\langle N \rangle,$$

$$k_B \beta = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad k_B \alpha = - \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle}$$

- $\text{Log} Z_c$ est une fonction convexe des variables β et α .
- S est une fonction concave de U et $\langle N \rangle$.

N.B. : Toutes les relations précédentes restent valables pour les systèmes classiques.

4.3. Ensemble isobare-isotherme.

Le nombre de particules, N , est fixé, mais l'énergie et le volume sont connus en moyenne. Cet ensemble est adopté par les ingénieurs chimistes et les thermiciens.

Expression de la densité :

Données statistiques :

$$\text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{H}) = \langle \hat{H} \rangle \equiv U \rightarrow \beta > 0$$

$$\text{Tr}(\hat{D} \cdot \hat{\Omega}) = \langle \hat{\Omega} \rangle \rightarrow \gamma > 0$$

\hat{H} : Hamiltonien, $\hat{\Omega}$: Opérateur volume.

On a :

$$\hat{D}_i = \frac{1}{Z_i} e^{-\beta \hat{H} - \gamma \hat{\Omega}}$$

C'est la **distribution isobare-isotherme**. Ici β est l'inverse d'une énergie et γ est le rapport d'une pression à une énergie.

Fonction de partition isobare-isotherme :

$$Z_i(\beta, \gamma, N) = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H} - \gamma \hat{\Omega}})$$

Soient $\{|m_\Omega\rangle\}$ les états à volume constant Ω :

$$\hat{H}|m_\Omega\rangle = E_m^{(\Omega)}|m_\Omega\rangle, \quad \hat{\Omega}|m_\Omega\rangle = \Omega|m_\Omega\rangle$$

$$Z_i(\beta, \gamma, N) = \int_0^\infty \sum_{m_\Omega} \langle m_\Omega | e^{-\beta \hat{H} - \gamma \hat{\Omega}} | m_\Omega \rangle d\Omega$$

$$Z_i(\beta, \gamma, N) = \int_0^\infty e^{-\gamma \Omega} \underbrace{\sum_{m_\Omega} e^{-\beta E_m^{(\Omega)}}}_{Z_c} d\Omega$$

$$Z_i(\beta, \gamma, N) = \int_0^\infty e^{-\gamma \Omega} Z_c(\beta, N, \Omega) d\Omega$$

Z_i est la transformée de Laplace de Z_c , où γ et Ω sont les variables conjuguées de Laplace.

N.B. : Toutes les relations précédentes restent valables pour les systèmes classiques

Grandeurs physiques :

Énergie :

$$U = - \frac{\partial \text{Log} Z_i(\beta, \gamma, N)}{\partial \beta}$$

Volume moyen :

$$\langle \Omega \rangle = - \frac{\partial \text{Log} Z_i(\beta, \gamma, N)}{\partial \gamma}$$

Fluctuations de l'énergie :

$$\sigma_U^2 = \frac{\partial^2 \text{Log} Z_i(\beta, \gamma, N)}{\partial \beta^2}$$

Fluctuations du volume :

$$\sigma_N^2 = \frac{\partial^2 \text{Log} Z_i(\beta, \gamma, N)}{\partial \gamma^2}$$

Corrélations :

$$G(\hat{H}, \hat{\Omega}) = \frac{\partial^2 \text{Log} Z_i(\beta, \gamma, N)}{\partial \beta \partial \gamma}$$

Entropie :

$$S = k_B \text{Log} Z_i + k_B \beta U + k_B \gamma \langle \Omega \rangle$$

$$dS = k_B \beta dU + k_B \gamma d\langle \Omega \rangle,$$

$$k_B \beta = \frac{\partial S}{\partial U}, \quad k_B \gamma = \frac{\partial S}{\partial \langle \Omega \rangle}$$

- $\text{Log} Z_i$ est une fonction convexe des variables β et γ .
- S est une fonction concave de U et $\langle \Omega \rangle$.

N.B. : Toutes les relations précédentes restent valables pour les systèmes classiques.

4.4. Ensemble microcanonique.

Cet ensemble est utilisé en simulation (Monte Carlo, Dynamique Moléculaire, Dynamique Brownienne...)

Expression de la densité :

Pas de données statistiques : $\beta_i = 0$.

$$\hat{D}_{mc} = \frac{1}{Z_{mc}} \hat{I}$$

C'est la **distribution microcanonique**, avec la **fonction de partition microcanonique** :

$$Z_{mc} = W(E)$$

$W(E)$: **Nombre d'états accessibles** dépendant de l'énergie, E , du nombre de particules, N , et du volume, Ω .

Systeme classique : La distribution microcanonique est :

$$D_c(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{\varpi(E)} , & (q, p) \in \mathcal{E}_P^W \\ 0 , & (q, p) \notin \mathcal{E}_P^W \end{cases}$$

$$\varpi(E) = \int_{\mathcal{E}_P^W} d\tau$$

Trois versions de la distribution microcanonique :

- (I) Énergie connue exactement et égale à E .
- (II) Énergie strictement inférieure à E .
- (III) Énergie connue avec incertitude, ΔE .

Distribution quantique :

Dans les trois cas figures, elle est définie par :

$$\hat{D}_{mc} = \frac{1}{Z_{mc}} \hat{I}, \quad Z_{mc} = W_I(E), W_{II}(E), W_{III}(E)$$

Remarque :

$$W_{III}(E) = W_{II}(E + \Delta E) - W_{II}(E)$$

Comme $\Delta E \ll E$,

$$W_{III}(E) \simeq \frac{dW_{II}(E)}{dE} \Delta E$$

Distribution classique :

Cas (i) : $H(q, p) = E$, hypersurface.

$$D_c(q, p) = \frac{1}{\varpi_I(E)} \delta[H(q, p) - E]$$

Ici $\delta(x)$ est la *distribution de Dirac*.

$$\varpi_I(E) = \int_{H=E} d\tau$$

Cas (ii) : $H(q, p) < E$, hypervolume.

$$D_c(q, p) = \frac{1}{\varpi_{II}(E)} \theta[E - H(q, p)]$$

Ici $\theta(x)$ est la *fonction saut de Heaviside* :

$\theta(x) = 0$, si $x < 0$, $\theta(x) = 1$, si $x > 0$.

$$\varpi_{II}(E) = \int_{H < E} d\tau$$

Cas (iii) : $E \leq H(q, p) < E + \Delta E$, couronne.

$$D_c(q, p) = \frac{1}{\varpi_{III}(E)} \theta[H(q, p) - E] \cdot \theta[E + \Delta E - H(q, p)]$$

$$\varpi_{III}(E) = \int_{E \leq H(q, p) < E + \Delta E} d\tau$$

De même, on a la relation :

$$\varpi_{III}(E) \simeq \frac{d\varpi_{II}}{dE} \Delta E$$

Entropie :

Dans tous les cas, l'on a :

$$S = k_B \text{Log} W(E) , \quad \text{cas quantique.}$$

$$S = k_B \text{Log} \varpi(E) , \quad \text{cas classique.}$$

L'on a la relation suivante définissant la température :

$$k_B \beta = \frac{\partial S}{\partial E}$$

4.5. Autres ensembles.

On se contente de les recenser (voir Polycopié) :

- Ensemble translation.
- Ensemble rotation.
- Ensemble diélectrique.
- Ensemble magnétique.

4.6. Equivalence entre ensembles.

Dans la limite thermodynamique, tous les ensembles statistiques sont équivalents pour la description de la Physique (Polycopié ou TD Série 1). ■