

## Chapitre 3

# Etude générale d'un système à l'équilibre. Limite thermodynamique

### 3.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'introduire une méthode générale d'étude d'un système pouvant échanger une quantité  $X$  avec un réservoir. La variable associée sera appelée  $x$ . Pour fixer les idées,  $X$  peut être de l'énergie, un nombre de particules, du volume, de la charge électrique, etc. La variable associée est alors la température statistique, le potentiel chimique, la pression, le potentiel électrique, etc. Nous commençons par discuter le cas de systèmes pouvant échanger de l'énergie mais aussi des particules avec leur environnement. Dans ce cas, l'environnement est appelé réservoir et non plus thermostat. L'ensemble représentatif des systèmes en contact avec un réservoir est appelé ensemble grand canonique.

Le deuxième objectif est d'introduire le grand potentiel associé à ce problème particulier et de montrer le rapport avec les transformées de Legendre utilisées en thermodynamique classique lorsque l'on introduit l'enthalpie, l'enthalpie libre, l'énergie libre, etc.

### 3.2 Systèmes échangeant de l'énergie et des particules avec un réservoir. Ensemble grand canonique

#### 3.2.1 Loi de probabilité

Afin de déterminer la loi de probabilité, nous appliquons la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour rechercher la loi de probabilité qui rend extrémale l'entropie en prenant en compte les contraintes du système. Pour un système en contact avec un réservoir avec lequel il peut échanger de l'énergie et des particules, les contraintes sont l'énergie et le nombre de particules qui sont fixés en moyenne. On a donc les contraintes :

$$\sum_r P_r = 1 \quad (3.1)$$

$$\sum_r P_r E_r = \bar{E} \quad (3.2)$$

$$\sum_r P_r N_r = \bar{N} \quad (3.3)$$

où  $N_r$  désigne le nombre de particules du système lorsqu'il est dans l'état  $r$  et  $\bar{N}$  désigne le nombre moyen de particules du système. La même démarche que celle qui a été menée dans le cas de l'ensemble canonique conduit à une forme de la probabilité qui est donnée par :

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r + \alpha N_r)}{Z_{GC}} \quad (3.4)$$

où l'on a introduit un facteur de normalisation appelé fonction de partition grand canonique  $Z_{GC}$  donnée par :

$$Z_{GC} = \sum_r \exp(-\beta E_r + \alpha N_r). \quad (3.5)$$

### 3.2.2 Calcul de valeurs moyennes

La loi de probabilité permet de calculer la valeur moyenne du nombre de particules dans le système. On trouve par définition :

$$\bar{N} = \sum_r P_r N_r = \sum_r \frac{\exp(-\beta E_r + \alpha N_r)}{Z_{GC}} N_r = \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \alpha} \quad (3.6)$$

On peut également calculer les fluctuations du nombre de particules :

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_{GC}}{\partial \alpha^2} \quad (3.7)$$

### 3.2.3 Expression de l'entropie. Identification du potentiel chimique

Par définition, l'entropie statistique s'écrit :

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r = -k \sum_r P_r (-\beta E_r + \alpha N_r - \ln Z_{GC}) = k\beta \bar{E} - k\alpha \bar{N} + k \ln Z_{GC}. \quad (3.8)$$

A partir de l'équation ref.3.8, on obtient l'expression de l'énergie  $\bar{E}$  :

$$\bar{E} = TS + kT\alpha \bar{N} - kT \ln Z. \quad (3.9)$$

A partir de cette équation, on peut calculer la dérivée de l'énergie par rapport au nombre moyen de particules du système. Par définition, cette dérivée partielle à entropie fixée est égale au potentiel chimique.

$$\left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}} \right)_S = \mu \quad (3.10)$$

On note que la fonction de partition ne dépend pas explicitement de  $\bar{N}$  mais est fonction de  $\alpha$  et des paramètres qui influent sur les niveaux d'énergie  $E_r$  tels que le volume, un potentiel électrique qui serait appliqué, etc. On obtient ainsi, à entropie fixée :

$$\mu = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{N}} \right)_S = kT\alpha. \quad (3.11)$$

Le potentiel chimique qui apparaît ainsi comme la grandeur intensive qui régit les échanges de particules. Il joue le même rôle que la température statistique vis-à-vis des échanges d'énergie. On peut donc réécrire la loi de probabilité sous la forme :

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r + \beta \mu N_r)}{Z_{GC}}. \quad (3.12)$$

### 3.3. SYSTÈME ÉCHANGEANT DE L'ÉNERGIE ET UNE QUANTITÉ X AVEC UN RÉSERVOIR 29

Notons enfin que l'on peut faire apparaître la quantité :

$$F = -kT \ln Z_{GC} = \bar{E} - TS - \mu\bar{N}, \quad (3.13)$$

qui joue ici le même rôle que l'énergie libre pour le système canonique. Il s'agit du grand potentiel.

## 3.3 Système échangeant de l'énergie et une quantité X avec un réservoir

### 3.3.1 Loi de probabilité

La loi de probabilité s'obtient en appliquant la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour rendre extrémale l'entropie en présence des contraintes :

$$\sum_r P_r = 1 \quad (3.14)$$

$$\sum_r P_r E_r = \bar{E} \quad (3.15)$$

$$\sum_r P_r X_r = \bar{X}. \quad (3.16)$$

On trouve alors que la probabilité peut se mettre sous la forme

$$P_r = \frac{\exp(-\beta E_r + \alpha X_r)}{Z_{GCX}}. \quad (3.17)$$

### 3.3.2 Calcul de l'entropie

En insérant l'expression de la probabilité dans la formule donnant l'entropie statistique, on obtient :

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r = -k_B \sum_r P_r [-\beta E_r + \alpha X_r - \ln Z_{GCX}] = k\beta\bar{E} - k_B\alpha\bar{X} + k \ln Z_{GCX} \quad (3.18)$$

A partir de là, il est possible d'identifier le paramètre  $\alpha$  avec une grandeur thermodynamique. On part de l'identité thermodynamique :

$$dU = TdS + x, \quad (3.19)$$

qui peut se réécrire sous la forme :

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{x}{T}. \quad (3.20)$$

On en déduit :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_U = -\frac{x}{T}. \quad (3.21)$$

En utilisant l'équation (3.18), on obtient alors :

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \bar{X}} \right)_{\bar{E}} = -k_B\alpha = -\frac{x}{T}, \quad (3.22)$$

de sorte que  $\alpha = \beta x$ .

On verra plus loin une autre façon de procéder à l'identification.

### 3.3.3 Valeur moyenne et fluctuations

Le calcul de la valeur moyenne de la grandeur  $X$  se fait par application de la définition :

$$\bar{X} = \sum_r P_r X_r = \sum_r \frac{\exp(-\beta E_r + \alpha X_r)}{Z_{GCX}} X_r = \frac{\partial \ln Z_{GCX}}{\partial \alpha}. \quad (3.23)$$

Le calcul des fluctuations se mène comme précédemment. On obtient :

$$\overline{X^2} - \bar{X}^2 = \frac{\partial^2 \ln Z_{GCX}}{\partial \alpha^2} \quad (3.24)$$

### 3.3.4 Identification du multiplicateur de Lagrange. Equation d'état.

La valeur de  $X$  fluctue puisque le système peut échanger avec cette quantité avec un réservoir. Il est possible de calculer la valeur la plus probable de  $X$ . Pour cela, nous calculons tout d'abord la probabilité que le système soit dans un état correspondant à une valeur donnée de  $X$ . Il suffit de sommer les probabilités associées à cette valeur :

$$P(X) = \sum_r \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z_{GCX}} \exp(\alpha X) = \frac{Z_C(\beta, X)}{Z_{GCX}} \exp(\alpha X) \quad (3.25)$$

On a noté que lorsque la valeur de  $X$  est fixée, on obtient la fonction de partition *canonique* notée  $Z_C$ . Soulignons ici que la fonction de partition canonique correspond à un système pour lequel  $X$  est déterminé. La valeur de cette fonction de partition canonique dépend de la valeur de ce paramètre  $X$ . En revanche, la fonction de partition grand canonique dépend de la variable  $\alpha$ . La valeur de  $X$  la plus probable s'obtient alors facilement en écrivant :

$$\frac{\partial P(X)}{\partial X} = 0. \quad (3.26)$$

On obtient alors :

$$\alpha Z_C + \frac{\partial Z_C}{\partial X} = 0, \quad (3.27)$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{\alpha = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial X}} \quad (3.28)$$

Nous avons vu au chapitre précédent que lorsque le système échange la quantité  $dX$  avec son environnement, le travail fourni au système par l'environnement est donné par

$$d\bar{E} = x dX \quad (3.29)$$

où la variable conjuguée de  $X$  notée  $x$  est donnée par :

$$\boxed{x = -k_B T \frac{\partial \ln Z_C(\beta, X)}{\partial X}}. \quad (3.30)$$

On peut donc relier le paramètre  $\alpha$  à la variable conjuguée de  $X$  par la relation :

$$x = k_B T \alpha \quad (3.31)$$

Il s'en suit que l'on peut écrire la probabilité d'un état sous la forme :

$$\boxed{P_r = \frac{\exp(-\beta E_r + \beta x X_r)}{Z_{GCX}}} \quad (3.32)$$

### 3.4 Identification des ensembles représentatifs. Limite thermodynamique

#### 3.4.1 Équivalence des représentations canonique et grand canonique

Le nombre de particules dans les systèmes réels est souvent très grand, aussi les fluctuations relatives sont-elles très petites. Il en résulte que le nombre de particules du système à l'équilibre est pratiquement aussi bien connu que s'il était fixe et égal à la valeur moyenne. C'est pourquoi, lorsque le nombre de particules est très grand devant 1, on peut considérer en pratique qu'un système ouvert peut être décrit par un ensemble canonique ( $N$  fixé) avec :

$$\overline{N} \equiv N$$

Lorsque les fluctuations sont négligeables, on choisira d'utiliser un ensemble canonique ou grand canonique pour des raisons de commodité de calcul.

La démarche suivie au paragraphe précédent peut être également reprise pour l'énergie. On se placera tout d'abord au niveau de la première étape, à savoir l'équivalence entre une représentation canonique et microcanonique, dans les conditions où le nombre de particules est grand.

$$(\Delta E)^2 = \overline{(E^2)} - (\overline{E})^2 \quad (3.33)$$

$$\overline{E} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (3.34)$$

$$\overline{(E^2)} = \sum E^2 P(N) = \frac{\sum E^2 \exp[-\beta E]}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \quad (3.35)$$

Soit, finalement :

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (3.36)$$

Pour trouver un ordre de grandeur on considère encore les gaz parfaits monoatomiques : Le résultat est identique, les conclusions analogues.

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!} \quad (3.37)$$

$$\zeta = V \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad (3.38)$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta^2} \quad (3.39)$$

$$\frac{\Delta E}{\overline{E}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.40)$$

On retrouve le même comportement. On peut négliger les fluctuations d'énergie lorsque  $1 \ll N$ .

#### 3.4.2 Limite thermodynamique

En conclusion, lorsque le nombre de particules d'un système est très grand devant 1, les fluctuations des grandeurs deviennent négligeables. Dans cette limite, les différents ensembles donnent les mêmes résultats. On parle de limite thermodynamique. Dans cette limite thermodynamique, on peut considérer que l'énergie et le nombre de particules d'un système en contact avec un réservoir sont des quantités fixées.

## 3.5 Grand potentiel

### 3.5.1 Définition

Le grand potentiel est donnée par définition par la quantité  $A = -kT \ln Z_{GCX}$ . On a vu que dans le cas d'un ensemble canonique, ceci correspond à l'énergie libre. Ce grand potentiel présente deux caractéristiques essentielles :

i) Les grandeurs du système se déduisent par dérivation du grand potentiel. Nous avons vu que l'on obtient l'énergie moyenne, la valeur moyenne de  $X$ , les fluctuations par dérivation de ce potentiel.

ii) Le potentiel est une fonction naturelle des variables  $\beta$  et  $x$ . Ceci est évident lorsque l'on examine la fonction de partition dans laquelle apparaissent explicitement ces grandeurs. A contrario, la fonction de partition n'est pas une fonction de  $\bar{E}$  ou de  $\bar{X}$ .

### 3.5.2 Expressions du grand potentiel

En partant de l'expression de l'entropie (3.18), on obtient :

$$A = -k_B T \ln Z_{GCX} = \bar{E} - TS - k_B T \alpha \bar{X} \quad (3.41)$$

Il est alors possible de donner différentes formes au grand potentiel. En utilisant l'expression de  $\alpha$  en fonction de la variable conjuguée  $x$ , on obtient :

$$\boxed{A = \bar{E} - TS - x \bar{X}.} \quad (3.42)$$

On reconnaît la transformation de Legendre couramment utilisée en thermodynamique classique.

### 3.5.3 Transformation de Legendre

Nous revenons dans ce paragraphe sur la notion de transformation de Legendre. Le problème posé consiste à identifier une fonction dont les variables soient les grandeurs physiques qui contrôlent le système. En thermodynamique classique, on a par exemple le choix de travailler avec l'énergie  $E$  ou l'enthalpie  $H = E + PV$ . En examinant la variation d'énergie du système, on observe que la variable naturelle lorsque l'on travaille avec l'énergie est le volume tandis que la variable naturelle est la pression lorsque l'on travaille avec l'enthalpie. En effet, on a

$$dE = TdS - PdV \quad (3.43)$$

$$dH = TdS - PdV + d(PV) = TdS + VdP. \quad (3.44)$$

L'enthalpie est donc la fonction adaptée lorsque l'on étudie des systèmes ouverts pour lesquels la variable de contrôle est la pression. La fonction adaptée pour l'étude des systèmes fermés dont la variable de contrôle est le volume est l'énergie.

De la même façon, si un système est en contact avec un thermostat, la variable contrôlée expérimentalement est la température. Il est donc utile d'introduire l'énergie libre  $F = E - TS$  de sorte que l'on ait :

$$dF = -PdV - SdT \quad (3.45)$$

Il en va de même pour les échanges de particule : un système isolé sera caractérisé par son nombre de particules tandis que pour un système en contact avec un réservoir, on aura besoin de connaître le potentiel chimique. On travaillera alors soit avec  $F$ , soit avec  $F - \mu N$ .

En physique statistique, on décrit avec des ensembles différents ces différents systèmes. Cette approche revient à choisir les variables naturelles du système. Le grand potentiel est précisément la fonction d'état dont les variables naturelles sont les grandeurs notées  $x$ . La structure que l'on vient d'obtenir pour le grand potentiel est exactement la forme de la transformée de Legendre. Pour un système échangeant la quantité  $X$ , le grand potentiel s'écrit :

$$A = E - TS - xX. \quad (3.46)$$

De surcroît, l'expression explicite du grand potentiel  $A = -k_B T \ln Z_{GCX}$  montre que cette fonction dépend de  $T$  et  $x$  puisqu'ils apparaissent explicitement dans la fonction de partition :

$$Z_{GCX} = \sum_r \exp(-E_r/k_B T + xX_r/k_B T) \quad (3.47)$$

## 3.6 Exemples

### 3.6.1 Exercice corrigé : Ensemble Grand Canonique P-T

#### Enoncé

On considère un système qui peut échanger du volume et de l'énergie avec son environnement. Son nombre de particules  $N$  est fixé. C'est par exemple un cylindre contenant du gaz dans lequel se déplace un piston.

1. Utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour montrer que la probabilité d'un état d'énergie  $E_r$  et de volume  $V_r$  est de la forme  $\exp(-\beta E_r + \alpha V_r)/Z_{GCTP}$ .
2. Calculer le volume moyen et les fluctuations du volume.
3. Etablir l'expression de  $\alpha$  en fonction de la pression notamment.
4. Calculer l'entropie. En déduire l'expression de  $-k_B T \ln Z_{GCTP}$ . De quelle variable dépend explicitement la fonction de partition ? A quelle fonction thermodynamique est-elle associée ?
5. Montrer que l'énergie moyenne  $\bar{E}$  vaut

$$\bar{E} = -P\bar{V} - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

#### Corrigé

##### 1.1 Probabilité d'un état

On cherche à rendre extrémale l'entropie  $S = -\sum_r P_r \ln(P_r)$  en prenant en compte les contraintes :

$$\begin{aligned} \sum_r P_r &= 1 \\ \sum_r P_r E_r &= \bar{E} \\ \sum_r P_r V_r &= \bar{V} \end{aligned} \quad (3.48)$$

à l'aide des multiplicateurs de Lagrange. On cherche alors à annuler la quantité :

$$\frac{\partial}{\partial P_{r_0}} \left[ \sum_r P_r \ln P_r + \alpha_1 (\sum_r P_r E_r - \bar{E}) + \alpha_2 (\sum_r P_r V_r - \bar{V}) + \alpha_3 (\sum_r P_r - 1) \right]. \quad (3.49)$$

On en tire :

$$-\ln P_{r_0} = 1 + \alpha_3 + \alpha_1 E_{r_0} + \alpha_2 V_{r_0} \quad (3.50)$$

de sorte que la probabilité d'un état se met sous la forme :

$$P_{r_0} = \frac{\exp[-\beta E_{r_0} + \alpha V_{r_0}]}{Z_{GCTP}}. \quad (3.51)$$

### 1.2 Valeurs moyennes et fluctuations à l'équilibre

Valeur moyenne du volume

$$\bar{V} = \sum_r P_r V_r = \sum_r V_r \frac{\exp[-\beta E_r + \alpha V_r]}{Z_{GCTP}} = \frac{1}{Z_{GCTP}} \frac{\partial Z_{GCTP}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \ln Z_{GCTP}}{\partial \alpha} \quad (3.52)$$

Fluctuations du volume :

$$\begin{aligned} \overline{V_r^2} &= \sum_r P_r V_r^2 = \frac{1}{Z_{GCTP}} \frac{\partial^2 Z_{GCTP}}{\partial \alpha^2} \quad (3.53) \\ \overline{V_r^2} &= \frac{1}{Z_{GCTP}^2} \left( \frac{\partial Z_{GCTP}}{\partial \alpha} \right)^2 \\ \overline{V_r^2} - \bar{V}^2 &= \frac{1}{Z_{GCTP}} \frac{\partial^2 Z_{GCTP}}{\partial \alpha^2} - \left( \frac{1}{Z_{GCTP}} \frac{\partial Z_{GCTP}}{\partial \alpha} \right)^2 \\ &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[ \frac{1}{Z_{GCTP}} \frac{\partial Z_{GCTP}}{\partial \alpha} \right] = \frac{\partial^2 \ln Z_{GCTP}}{\partial \alpha^2} \end{aligned}$$

**1.3 Expression du paramètre  $\alpha$**  Le calcul du paramètre  $\alpha$  peut se faire de deux façons. Soit on calcule la pression à partir de l'expression du paramètre conjugué du volume :

$$-P = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{CTP}}{\partial V}, \quad (3.54)$$

où l'on utilise la fonction de partition canonique à volume fixé, soit on part de la relation  $d\bar{E} = TdS - PdV$  qui donne  $dS = d\bar{E}/T + PdV/T$ . Il s'en suit que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\bar{E}} = \frac{P}{T}. \quad (3.55)$$

### 1.4 Calcul de l'entropie

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r = -k_B \sum_r P_r [-\ln Z - \beta E_r + \alpha V_r] = k_B \ln Z + k_B \beta \bar{E} - k_B \alpha \bar{V}. \quad (3.56)$$



On aboutit ainsi aisément à :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\bar{E}} = -k_B\alpha = \frac{P}{T}. \quad (3.57)$$

On sait que l'on obtient par dérivation de la fonction de partition un grand nombre de propriétés du système. C'est pourquoi on introduit la notion de grand potentiel qui est donné par le logarithme de la fonction de partition :

$$G = -k_B T \ln Z = E - TS + P\bar{V} \quad (3.58)$$

On constate sur l'expression de définition de la fonction de partition que c'est une fonction de la température et de la pression. On reconnaît la définition de l'enthalpie libre. On voit que le formalisme de la physique statistique conduit naturellement à l'enthalpie libre (qui est une fonction de P et T) lorsque l'on considère un système qui peut échanger du volume et de l'énergie.

### 1.5 Calcul de l'énergie moyenne

Par définition, l'expression de l'énergie moyenne est :

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r = \sum_r E_r \frac{\exp[-\beta E_r - \beta P V_r]}{Z_{GCTP}}. \quad (3.59)$$

On obtient donc :

$$-\bar{E} - P\bar{V} = \frac{\partial \ln Z_{GCTP}}{\partial \beta}. \quad (3.60)$$

## 3.6.2 Exercice corrigé : Polarisation d'une particule

### Enoncé

On considère un système de volume  $V$  pouvant se polariser sous l'effet d'un champ électrique. Le moment dipolaire du système est fixée en valeur moyenne et sa valeur est notée  $\mathbf{p}$ .

#### Probabilité d'un état

Utiliser la méthode des multiplicateurs de Lagrange pour calculer la probabilité d'un état d'énergie  $E_r$  et dont le moment dipolaire vaut  $\mathbf{p}_r$ . On introduira les multiplicateurs de Lagrange  $\beta$  pour l'énergie,  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  pour les composantes du moment dipolaire. *Identification du multiplicateur de Lagrange*

1. Calculer l'entropie du système.
2. En déduire l'expression de l'énergie libre généralisée  $-k_B T \ln Z$  où  $Z$  est la fonction de partition.
3. En notant que l'interaction d'un moment dipolaire avec un champ électrique  $\mathcal{E}$  donne une contribution  $-\mathbf{p} \cdot \mathcal{E}$  à l'énergie libre, en déduire l'expression de  $\alpha$  en fonction de  $\mathcal{E}$  et de  $T$ .

#### Valeurs moyennes et Fluctuations

Dans cette partie, on va établir des résultats formels en fonction de la fonction de partition  $Z$  que l'on ne cherchera pas à calculer. On retrouvera ainsi une relation générale entre réponse linéaire et fluctuations.

4. Calculer la valeur moyenne de la composante  $p_i$  du moment dipolaire en fonction de  $Z$ .

5. Calculer l'écart quadratique moyen du moment dipolaire en fonction de  $Z$ .

*Calcul de  $Z$*

On suppose que  $\mathbf{p} \cdot \mathcal{E} \ll k_B T$ .

6. En déduire que l'on peut écrire la fonction de partition sous la forme :

$$Z = Z_0 \left[ 1 + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathcal{E}}{k_B T} + \frac{(\mathbf{p} \cdot \mathcal{E})^2}{2k_B^2 T^2} \right], \quad (3.61)$$

où  $Z_0$  est la fonction de partition lorsque le champ électrique extérieur est nul.

7. On note  $\chi_0$  la susceptibilité définie par  $\mathbf{p} = \chi_0 \mathcal{E}$ . Montrer que les fluctuations du moment dipolaire sont caractérisées par un écart-type donné par  $\sigma_p^2 = k_B T \chi_0$ .

### Solution

#### 1. Probabilité d'un état

On cherche à rendre extrémale l'entropie  $S = -k_B \sum_r P_r \ln(P_r)$  en prenant en compte les contraintes :

$$\begin{aligned} \sum_r P_r &= 1 \\ \sum_r P_r E_r &= \bar{E} \\ \sum_r P_r p_{ri} &= \bar{p}_i \end{aligned} \quad (3.62)$$

à l'aide des multiplicateurs de Lagrange. On cherche alors à annuler la quantité :

$$\frac{\partial}{\partial P_{r_0}} \left[ -k_B \sum_r P_r \ln P_r + \left( \sum_r P_r E_r - \bar{E} \right) \beta' + \left( \sum_r P_r p_{ri} - \bar{p}_i \right) \alpha'_i + \lambda \left( \sum_r P_r - 1 \right) \right]. \quad (3.63)$$

On en tire :

$$- \ln P_{r_0} = -1 - \lambda - \beta' E_{r_0} - \alpha'_i p_{r_0 i} \quad (3.64)$$

de sorte que la probabilité d'un état se met sous la forme :

$$P_{r_0} = \frac{\exp[-\beta E_{r_0} - \alpha \cdot \mathbf{p}_{r_0}]}{Z}. \quad (3.65)$$

#### Identification de $\alpha$ .

L'entropie s'écrit :

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r = -k_B \sum_r P_r [-\ln Z - \beta E_r - \alpha \cdot \mathbf{p}_r] = k_B \ln Z + k_B \beta E + k_B \alpha \cdot \mathbf{p} \quad (3.66)$$

2. L'énergie libre généralisée (ou grand potentiel) est donnée par le logarithme de la fonction de partition.

$$F = -k_B T \ln Z = E - TS + k_B T \alpha \cdot \mathbf{p}. \quad (3.67)$$

3. En thermodynamique classique, l'énergie libre généralisée est la transformée de Legendre de l'énergie qui s'écrit ici  $E - TS - \mathcal{E} \cdot \mathbf{p}$ . En identifiant  $-\mathbf{p} \cdot \mathcal{E}$  avec  $k_B T \alpha \cdot \mathbf{p}$ , on obtient  $\alpha = -\beta \mathcal{E}$ . Il s'en suit que :

$$P_r = \frac{\exp[-\beta E_r + \beta \mathbf{p} \cdot \mathcal{E}]}{Z} \quad (3.68)$$

On peut déduire ces résultats de la démarche générale du cours. Les grandeurs conjuguées sont clairement le champ électrique et le moment dipolaire. Le travail fourni par le champ qui joue le rôle de la force généralisée  $x$  au système est donné par  $dp\mathcal{E}$ . En effet, on sait que la puissance des efforts électromagnétiques sur la matière est  $\mathbf{j} \cdot \mathcal{E}$  et que l'on a  $\mathbf{j} = \partial P / \partial t$ . On peut donc identifier  $x$  avec  $\mathcal{E}$  et  $p$  avec  $X$ .

#### Valeurs moyennes et fluctuations à l'équilibre

4. Valeur moyenne du moment dipolaire.

$$\bar{p}_i = \sum_r P_r p_{ri} = \sum_r p_{ri} \frac{\exp[-\beta E_r + \beta \mathbf{p} \cdot \mathcal{E}]}{Z} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{E}_i} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{E}_i} \quad (3.69)$$

5. Le calcul des fluctuations est donné par :

$$\begin{aligned} \overline{p_i^2} &= \sum_r P_r p_{ri}^2 = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mathcal{E}_i^2} \\ \overline{p_i}^2 &= \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{E}_i} \right)^2 \\ \overline{p_i^2} - \overline{p_i}^2 &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mathcal{E}_i^2} - \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{E}_i} \right)^2 \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \mathcal{E}_i^2} \end{aligned} \quad (3.70)$$

#### 6. Calcul de Z. Lien entre susceptibilité et fluctuations.

Les valeurs de la polarisation sont bornées par la valeur de saturation de la polarisation. Dans l'hypothèse  $\mathbf{p} \cdot \mathcal{E} / k_B T \ll 1$ , on a à l'ordre 2 :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r \exp(-\beta E_r + \beta \mathbf{p}_r \cdot \mathcal{E}) \\ &\approx \sum_r \exp(-\beta E_r) \left[ 1 + \beta \mathbf{p}_r \cdot \mathcal{E} + \frac{1}{2} (\beta \mathbf{p}_r \cdot \mathcal{E})^2 \right] \\ &\approx Z_0 \left[ 1 + \beta \overline{p_{0i}} \mathcal{E}_i + \frac{\beta^2}{2} \overline{p_{0i}^2} \mathcal{E}_i^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.71)$$

On note que  $\sum_r \exp(-\beta E_r) \beta \mathbf{p}_r \cdot \mathcal{E}$  est la moyenne de  $\mathbf{p}_r \cdot \mathcal{E}$  prise avec la loi de probabilité en champ nul. Le moment dipolaire moyen est alors nul en l'absence de champ extérieur appliqué (sauf dans le cas d'un matériau ferroélectrique). En revanche,  $\overline{p_{0i}^2}$  est non nul du fait des fluctuations de polarisation à l'équilibre. Il faut donc aller à l'ordre 2 pour pouvoir obtenir une fonction de partition qui dépend de  $\mathcal{E}$  et donc une contribution non nulle pour le moment dipolaire moyen. On trouve alors pour un matériau sans polarisation spontanée l'expression approchée :

$$Z \approx Z_0 \left[ 1 + \frac{\beta^2}{2} \overline{p_{0i}^2} \mathcal{E}_i^2 \right] \quad (3.72)$$

### 7. Lien entre susceptibilité et fluctuations.

De  $Z$ , on déduit  $\overline{p}_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{E}_i} = \beta \overline{p}_i^2 \mathcal{E}_i$  d'où l'on tire immédiatement :

$$\chi_0 = \beta \overline{p}_i^2. \quad (3.73)$$

Ce résultat établit le lien fondamental qui existe entre fluctuations et réponse linéaire en régime stationnaire. Ce résultat est généralisé par la théorie de la réponse linéaire en régime dynamique et conduit au théorème de fluctuation-dissipation que l'on aborde dans les chapitres suivants.

Une autre façon de procéder consiste à développer  $\ln Z$  au deuxième ordre par rapport au champ électrique. On obtient alors :

$$\ln Z = \ln Z_0 + \frac{\partial \ln Z_0}{\partial \mathcal{E}_i} \mathcal{E}_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln Z_0}{\partial \mathcal{E}_i^2} \mathcal{E}_i^2, \quad (3.74)$$

où  $\ln Z_0$  est le logarithme de la fonction de partition calculée pour un champ extérieur nul. On rappelle que la valeur moyenne du moment dipolaire est donnée par :

$$\overline{p}_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_0}{\partial \mathcal{E}_i}. \quad (3.75)$$

Le premier terme donne une contribution nulle puisque  $\ln Z_0$  est indépendant du champ. Le second fournit une valeur qui est égale au moment dipolaire en l'absence de champ appliqué. Le troisième terme donne une contribution proportionnelle au champ exciteur :

$$\overline{p}_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \ln Z_0}{\partial \mathcal{E}_i^2} \mathcal{E}_i. \quad (3.76)$$

Il en ressort que la susceptibilité est donnée par :

$$\chi_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \ln Z_0}{\partial \mathcal{E}_i^2} = \beta \sigma_p^2 \quad (3.77)$$

où la fonction de partition est calculée en champ nul. La susceptibilité est donc reliée aux fluctuations du moment dipolaire en l'absence de champ appliqué puisque