Corrigé de l'exercice sur la physique statistique

1 L'énergie libre

L'état microscopique à un certain instant d'un système mécanique avec un grand nombre de molécules est représenté par un espace de phase $\mathcal{P}$ muni d'une forme symplectique, d'une mesure de Liouville μ et d'un hamiltonien $H : \mathcal{P} \longrightarrow \mathbb{R}$. On s'intéresse à ses états d'équilibre, modélisés par une mesure de probabilité $d\nu = \rho d\mu$. On note

$$S(\rho) := -k \int_{\mathcal{P}} \rho \log(\rho\epsilon) d\mu$$

l'entropie associée à la densité ρ, où $\epsilon := \mu(\omega)$ est le volume de Liouville d'une cellule microscopique ω dans $\mathcal{P}$ et k est la constante de Boltzmann. On rappelle que la densité (de Boltzmann–Gibbs) correspondant à l'état d'équilibre pour une valeur moyenne de l'énergie $\langle H\rangle_\nu$ fixée, égale à U, est de la forme

$$\rho = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H}, \tag{1}$$

où $\beta = 1/kT$ et où T est la température.
1) Déterminer la valeur de Z en fonction de β. Montrer que l'on peut calculer $\langle H\rangle_\nu$ directement en connaissant la fonction $\beta \longmapsto Z(\beta)$.
Réponse — La valeur de $Z(\beta)$ est simplement donnée par la condition de normalisation $\int_{\mathcal{P}} \rho d\mu = 1$, qui entraîne

$$Z(\beta) = \int_{\mathcal{P}} e^{-\beta H} d\mu.$$

La dérivée de $Z(\beta)$ par rapport à β est égale à $-\int_{\mathcal{P}} He^{-\beta H} d\mu = -Z(\beta)\langle H\rangle_\nu$. Donc

$$\langle H\rangle_\nu = -\frac{d}{d\beta}\left(\log \frac{Z(\beta)}{\epsilon}\right).$$

2) On note $F := U - TS$ l'*énergie libre*. Exprimer la valeur de F à l'équilibre (pour une valeur moyenne de l'énergie $\langle H\rangle_\nu$ fixée, égale à U) en fonction de $Z(\beta)$ et de β.
Réponse — D'après les hypothèses, la densité de probabilité correspond à la mesure de Boltzmann–Gibbs donnée par (1). L'entropie vaut donc

$$S = -k \int_{\mathcal{P}} \frac{e^{-\beta H}}{Z(\beta)} \left(\log \frac{\epsilon}{Z(\beta)} - \beta H\right) d\mu = -k \log \frac{\epsilon}{Z(\beta)} + k\beta U.$$

On en déduit donc que

$$F = U - TS = U + kT \log \frac{\epsilon}{Z(\beta)} - kT\beta U = -\frac{1}{\beta} \log \frac{Z(\beta)}{\epsilon}.$$

3) On ne suppose plus a priori que la mesure ρ est celle de Boltzmann–Gibbs. On suppose que ρ rend minimale l'énergie libre F à température fixée. Montrer que cela entraîne à nouveau que ρ est la mesure de Boltzmann–Gibbs.
Réponse — La densité ρ doit être point critique de la fonctionnelle

$$F = \int_{\mathcal{P}} \rho \left(H + \frac{1}{\beta} \log(\epsilon\rho)\right) d\mu$$

sous la contrainte que la température T est fixée (et donc que β est fixé) et que $\int_{\mathcal{P}} \rho d\mu = 1$. Cela signifie que

$$\forall \delta\rho, \quad \int_{\mathcal{P}} \delta\rho d\mu = 0 \quad \Longrightarrow \quad \int_{\mathcal{P}} \left(H + \frac{1}{\beta}\log(\epsilon\rho) + \frac{1}{\beta} \right) \delta\rho d\mu = 0.$$

Il existe donc un multiplicateur de Lagrange $\lambda \in \mathbb{R}$ tel que

$$H + \frac{1}{\beta}\log(\epsilon\rho) + \frac{1}{\beta} = \lambda$$

ce qui entraîne que $\rho = \frac{1}{\epsilon} e^{\lambda\beta - 1} e^{-\beta H}$. Le coefficient $\frac{1}{\epsilon} e^{\lambda\beta-1}$, qui est indéterminé (parce que λ l'est) peut être estimé par la condition $\int_{\mathcal{P}} \rho d\mu = 1$: il vaut forcément $1/Z(\beta)$.

Remarque — Noter que l'on a pris soin de ne jamais écrire $\log Z(\beta)$, mais $\log \frac{Z(\beta)}{\epsilon}$, car $Z(\beta)$ a la dimension d'un volume dans l'espace des phases, tandis que $\frac{Z(\beta)}{\epsilon}$ est un nombre sans dimension.