

CHAPITRE

2

ENSEMBLE MICROCANONIQUE

Introduction

En physique statistique les systèmes macroscopiques considérés sont de l'ordre de 10^{23} particules par cm^3 . Les méthodes de la mécanique statistique sont basées sur les probabilités des états microscopiques de ce système. Si le système est isolé en équilibre permet d'étudier les propriétés de ce système.

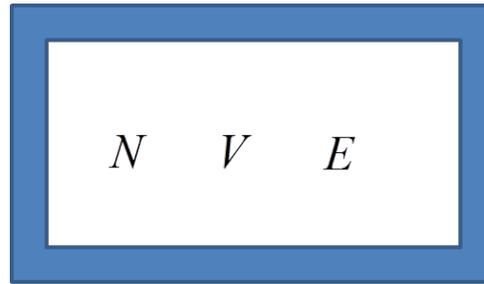
Dans ce chapitre, nous allons introduire le premier ensemble au sens de la mécanique statistique : l'ensemble microcanonique .

2.1 Définition de l'ensemble microcanonique

Ensemble microcanonique est un système isolé qui ne peut pas échanger ni énergie ni la matière avec l'univers. Ce système ayant une énergie totale E fixée à δE près. Les paramètres N, V, E sont indépendants.

2.2 Distribution et fonction de partition microcanonique

Dans le cas d'un système isolé (microcanonique) tous les microétats du système ont une probabilité égale de se trouver avec une énergie comprise entre E et $E + dE$. Ceci signifie que la densité d'états



paroi adiabatique

microcanonique s'écrit comme :

$$\rho_m = \begin{cases} Cst & \text{si } E \leq H \leq E + \delta E \\ 0 & \text{si non} \end{cases} \quad (2.1)$$

Comme cette densité doit être sans dimension, l'unité de la constante C doit être l'inverse de celle d'un volume dans l'espace des phases [$C \equiv [js]^{3N}$]

La fonction de partition d'un système microcanonique dans ce cas, est par définition

$$Z_m(N, V, E) = \int_{V_r} \rho_m(\Gamma) d\Gamma = C \int_{V_r} d\Gamma \quad (2.2)$$

2.3 Entropie microcanonique et équilibre statique

2.3.1 Entropie statistique microcanonique

En partant de la définition de l'entropie statistique et la propriété de la densité d'états microcanonique, on peut en déduire que l'entropie dans un tel système est donnée par :

$$S_m = S_{Max} = k_B \ln \Omega$$

avec Ω est le nombre de microétats possibles équiprobables. Décrit également par la fonction de partition Z_m ce qui nous permet d'écrire que l'entropie statistique microcanonique comme suit :

$$S_m = k_B \ln Z_m$$

C'est l'écriture proposée par Boltzmann et qui est tout a fait compatible avec le calcul statistique.

2.3.2 Equilibre thermodynamique

Soit un réservoir de deux parties (1) et (2) séparées par une paroi adiabatique (isolante thermiquement, fixe et imperméable).

a. Equilibre thermique : considérons un grand système qu'on peut divisé en deux sous-systèmes (1) et (2), d'énergie respectives E_1 et E_2 , ainsi d'entropies S_1 et S_2 . Comme les deux grandeurs sont extensives, alors on peut écrire pour le grand système : $E = E_1 + E_2$ et $S = S_1 + S_2$ Le système total ne peut échanger

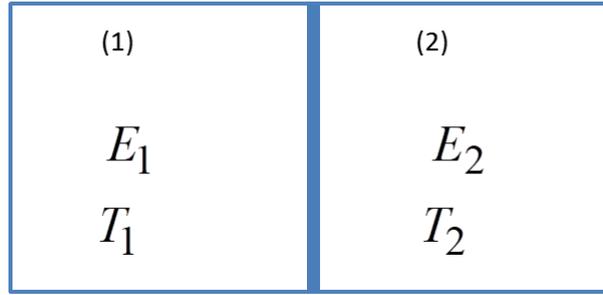


FIGURE 2.1

ni énergie ni matière avec l'extérieur. Cependant, nous supposons que les deux sous-systèmes peuvent échanger de l'énergie entre eux. À l'équilibre, l'entropie atteint un maximum, ce qui implique que :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N,V} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N,V} dE_2 = 0 \quad (2.3)$$

Puisque l'énergie totale du système est conservée (δE_{prs}) on peut écrire :

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0 \quad (2.4)$$

Ce qui nous permet de déduire que :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{N,V} \quad (2.5)$$

On définit la température microcanonique du système T par :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)$$

L'égalité précédente s'écrit alors : $T_1 = T_2$ ce qui définit l'équilibre thermique d'un système isolé.

2.3.3 Equilibre mécanique

On suppose dans ce cas que la paroi qui sépare les deux sous-systèmes peut se déplacer et les volumes respectives V_1 et V_2 vérifient $dV = dV_1 + dV_2 = 0$.

On parle d'équilibre mécanique lorsque S est maximum, soit :

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{N,E} dV_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{N,E} dV_2 = 0 \quad (2.6)$$

On en déduit comme précédemment que :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{N,E} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{N,E} \quad (2.7)$$

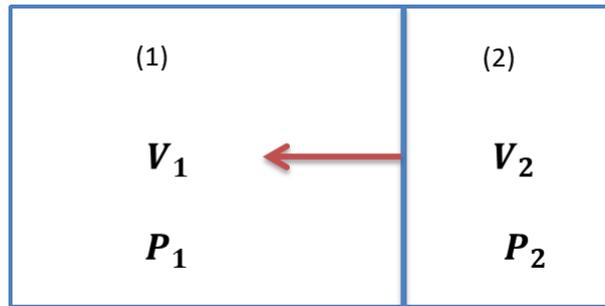


FIGURE 2.2

On définit alors la pression thermodynamique (variable conjuguée du volume) :

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)$$

Le gaz étant en équilibre thermique, on obtient de l'équilibre mécanique que : $P_1 = P_2$

2.3.4 Equilibre chimique

Dans ce troisième cas de figure on suppose que la paroi est perméable aux molécules qui peuvent être échangés entre les deux sous-systèmes, de telle manière que le nombre de particules vérifie : $dN = dN_1 + dN_2 = 0$.

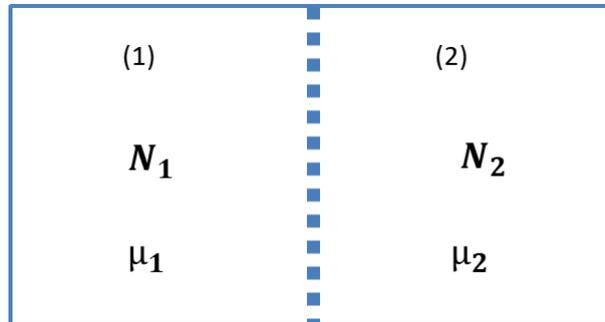


FIGURE 2.3

L'équilibre chimique dans ce cas, implique donc :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{V,E} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{V,E} \quad (2.8)$$

On définit le potentiel chimique μ_i par :

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)$$

On dit que le système est en équilibre chimique si $\mu_1 = \mu_2$.

Le potentiel chimique est constant dans ce cas à l'intérieur du système. D'une manière générale, la variation de l'entropie peut s'écrire en considérant les trois équilibres : thermique, mécanique et chimique :

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

Si le système contient plusieurs espèces chimiques pouvant fluctuer, on définit le potentiel chimique associé à chaque espèce i :

$$-\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{E,V}$$

2.4 Systèmes classiques

2.4.1 Fonction de partition microcanonique des systèmes classiques

Les états microscopiques d'un système physique composé de N particules, correspondent à la donnée du couple (\vec{r}^N, \vec{p}^N) , c'est-à-dire l'ensemble des positions $\vec{r}^N = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ et impulsions $\vec{p}^N = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ de toutes les particules. On interprète la somme sur les états microscopiques dans les calculs de grandeurs telles que la partition comme une intégration dans l'espace des phases (positions et impulsions) : $\sum_m \rightarrow \int$. Cependant il faut normaliser l'intégrale par une quantité qui a la même dimension du produit $dx dp [Js]$. Comme la mécanique classique est une bonne approximation de la mécanique quantique lorsque la constante de Planck $h \rightarrow 0$, il sera plus convenable de normaliser avec un facteur fonction de h^3 par particule. Pour les particules indiscernables, il y a encore un facteur de permutation $N!$. Ainsi dans le cadre classique, les formules précédemment définies devront être interprétées avec la règle de substitution :

$$\sum_m \rightarrow \frac{1}{N!} \int \frac{d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{h^{3N}}$$

On peut identifier dans ce cas, la constante C de la fonction de partition pour un système microcanonique :

$$C = \frac{1}{N! h^{3N}}$$

Note : lorsqu'on est devant un système où les constituants sont discernables, le facteur $\frac{1}{N!}$ est absent dans ce cas.

Ainsi la fonction de partition microcanonique des systèmes constitués de particules classiques indiscernables est donnée par :

$$Z_m(N, V, E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H(\Gamma) \leq E + \delta E} d\Gamma \quad (2.9)$$

2.5 Applications

2.5.1 Gaz parfaits classiques :

Un gaz est considéré parfait lorsque les particules n'interagissent pas entre elles : $U(r_1, r_2) = 0$. Dans ce cas le hamiltonien de chacune des particules se réduit à l'énergie cinétique : $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$. Ainsi la fonction de partition dans ce cas est donnée par :

$$Z_m(N, V, E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int_{E \leq H \leq E + \delta E} dr_i^3 dp_i^3 = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dr_1^3 \dots dr_N^3 \int_{E \leq H \leq E + \delta E} dp_1^3 \dots dp_N^3 \quad (2.10)$$

L'intégrale $\int dr_1^3 \dots dr_N^3 = V^N$ est le volume géométrique qui contient le système et l'intégrale :

$$\int_{E \leq H \leq E + \delta E} dp_1^3 \dots dp_N^3 = \frac{\sqrt{\pi^{3N}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \left[\sqrt{2m(E + \delta E)}^{3N} - \sqrt{2mE}^{3N} \right]$$

est le volume compris entre les deux hypersphères de rayons respectives $\sqrt{2mE}$ et $\sqrt{2m(E + \delta E)}$. Sachant que $\pi^2 = 2mE$. L'expression finale de la fonction de partition microcanonique peut s'écrire :

$$Z_m(N, V, E) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \frac{3N \delta E}{2 E} \quad (2.11)$$

En utilisant l'approximation de Stirling (chap.I) pour $N \gg 1$ pour calculer : $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2}$ et en négligeant les termes en $\frac{1}{N}$ et $\frac{\ln N}{N}$ on obtient l'entropie microcanonique :

$$S_m = k_B \ln Z_m \simeq N k_B \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m \varepsilon}{3(nh^3)^{2/3}} \right) \right] \quad (2.12)$$

Avec la densité de particules définie comme $n = \frac{N}{V}$ et l'énergie par particule $\varepsilon = \frac{E}{N}$

Équation d'état du gaz parfait microcanonique :

$$\begin{aligned} \frac{\mu(N, E, V)}{T(N, E, V)} &\equiv -\frac{\partial S}{\partial N}(N, E, V) = -\frac{3}{2} k_B \ln \left(\frac{4\pi m \varepsilon}{3(nh^3)^{2/3}} \right), \\ \frac{p(N, E, V)}{T(N, E, V)} &\equiv \frac{\partial S}{\partial V}(N, E, V) = \frac{N k_B}{V} \rightarrow pV = N k_B T, \\ \frac{1}{T(N, E, V)} &\equiv \frac{\partial S}{\partial E}(N, E, V) = \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{1}{E} \right) \rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T. \end{aligned}$$

Remarques : • Les deux dernières relations montrent que le traitement du gaz parfait dans l'ensemble d'équilibre microcanonique redonne bien les équations d'état et d'équipartition de l'énergie

(d'un gaz parfait) à la limite thermodynamique. • On vérifie que, pour le gaz parfait, la capacité à volume constant est constante et s'écrit :

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$