

## Chapitre 3

### ENSEMBLE MICROCANONIQUE

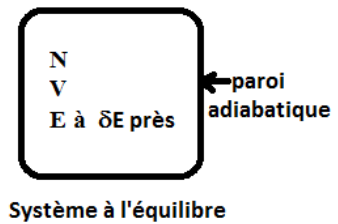
#### I. Système microcanonique

Le système est isolé, tous les états accessibles de l'espace des phases sont équiprobables.

Le traitement d'un tel système d'ensemble statistique à l'équilibre se fait à l'aide de la distribution microcanonique.

Le principe d'entropie maximal peut être utilisé pour déterminer la loi de probabilité  $P$  ou la loi de distribution des états microscopiques.

Un tel système peut être schématisé par un système fermé de  $N$  particules, placées dans un volume  $V$  et ayant l'énergie totale interne  $E$  fixée à  $\delta E$  près ; Ces paramètres  $N$ ,  $E$  et  $V$  sont indépendantes.



Le système est adiabatique ; l'incertitude  $\delta E \ll E$ , est macroscopique, bien qu'infinitésimale, ce qui permet au système d'avoir un certain nombre de microétats accessibles possibles.

#### II. Distribution et fonction de partition microcanonique

Soit  $H(\mathcal{E}_\varphi)$  l'hamiltonien du système au point (état)  $\varphi$  de l'espace des phases  $\mathcal{E}_\varphi$ , représentant un état microscopique.

Les microétats d'énergie  $H(\mathcal{E}_\varphi)$  comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$  sont équiprobable et la densité d'état microscopique s'écrit :

$$\begin{cases} \rho(p, q, t) = C \text{ (cte)}; \text{ si } E \leq H \leq E + \delta E \\ \rho(p, q, t) = 0; \text{ par ailleurs} \end{cases}$$

Unité de  $C$  :  $(J.s)^{-3N}$

La fonction de partition de l'ensemble microcanonique est donnée par :

$$Z_m(N, V, E) = \int_{V_\varphi} \rho(p, q, t) d\mathcal{E}_\varphi = \int_{V_\varphi} C d\mathcal{E}_\varphi \text{ avec } d\mathcal{E}_\varphi = dpdq$$

$V_\varphi$  : volume accessible de l'espace des phases.

#### III. Potentiel thermodynamique microcanonique

Le potentiel thermodynamique, associé à chaque distribution d'équilibre, permet d'extraire des informations de base sur le système (fonctions ou variables d'états : température, pression,...).

Dans le cas microcanonique, ce potentiel thermodynamique s'identifie à l'entropie statistique.

**Entropie statistique** :  $S = S^{\max} = K_B \ln \Omega \approx K_B \ln Z_m$

$\Omega$  : est le nombre total de complexions ou de microétats.

$Z_m$  : la fonction de partition microcanonique ou nombre de microétats accessibles.

Pour un système isolé, le second principe de la thermodynamique permet de définir l'entropie  $S$  (fonction d'état).

$$\text{On a : } U = E = W + Q \Rightarrow dE = \delta W + \delta Q$$

$$\text{avec } \delta W = -pdV + \mu dN \text{ et } \delta Q = TdS$$

$$\text{soit } TdS = dE + pdV - \mu dN$$

$\mu$  : potentiel chimique relative à l'énergie de "création" ou de "disparition" de particules.

$p, N, E$  et  $T$  sont respectivement la pression, le nombre de particules, l'énergie moyenne et la température du système.

L'entropie microscopique  $S_m(N, V, E) = K_B \ln Z_m(N, V, E)$  ;  $K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Elle s'identifie aussi à l'entropie thermodynamique à la limite classique, et est liée à l'énergie interne  $E$  du système.

L'entropie microscopique  $S$  est aussi une fonction additive d'ensemble, et satisfait au second principe de la thermodynamique.

$$\text{Sa différentielle thermodynamique s'écrit : } dS_m = \frac{\partial S_m}{\partial E} dE + \frac{\partial S_m}{\partial V} dV + \frac{\partial S_m}{\partial N} dN$$

$$\text{Par analogie avec l'entropie thermodynamique : } dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\text{On obtient : } \begin{cases} \frac{1}{K_B} \frac{\partial S_m}{\partial E} = \frac{1}{K_B T} = \beta \\ \frac{1}{K_B} \frac{\partial S_m}{\partial V} = \frac{p}{K_B T} = \beta p \\ \frac{1}{K_B} \frac{\partial S_m}{\partial N} = -\frac{\mu}{K_B T} = -\beta \mu \end{cases} \quad p, T \text{ et } \mu \text{ sont respectivement la pression, la température}$$

et le potentiel chimique microcanonique.

$$* S_m = K_B \ln Z_m \approx K_B \ln \Omega \Rightarrow dS_m = K_B d(\ln Z_m) \approx K_B d(\ln \Omega)$$

Cette relation permet ainsi d'accéder à  $T, p$  ou  $\mu$ .

L'entropie sert de potentiel thermodynamique dans la situation microcanonique.

\* L'énergie interne est obtenue par inversion à partir de  $S(N, V, E)$ .

$$E(N, V, S) = U$$

$$\text{- Energie libre : } F(N, T, V) = U - TS$$

$$\text{- Entalpie : } H(N, S, p) = U + pV$$

$$\text{- Entalpie libre : } G(N, T, V) = U - TS + pV = H - TS$$

## IV. Etude de systèmes classiques

### IV.1 Fonction de partition microcanonique

Les états microscopiques d'un système physique composé de  $N$  particules, correspondant à la donnée du couple  $(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \equiv \{q_i, p_i\}$ , avec  $\vec{r}^N = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$  ensemble des positions des  $N$  particules ;  $\vec{p}^N = \{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$  ensemble des impulsions des  $N$  particules.

Il convient de normaliser l'élément de volume dans l'espace des phases au minimum

$$d\mathcal{E}_\varphi = d\vec{r}^N d\vec{p}^N \equiv \prod_i dq_i \cdot dp_i \text{ par la constante de planck } h \text{ (} h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ j. s).}$$

La mécanique classique était retrouvée à partir de la mécanique quantique lorsque la constante de planck  $h$  tend vers zéro ( $\Delta p \cdot \Delta q \geq \hbar$ ).

Le facteur de normalisation par particule est  $h^3$  à 3 dimensions,  $h^2$  à 2 dimensions et  $h$  à une dimension.

Pour les particules indiscernables, on divise par un facteur de permutation :  $N!$

$$Z_m = \int_{V_\varphi} \rho_m d\mathcal{E}_\varphi = C \int_{V_\varphi} d\mathcal{E}_\varphi = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E + \delta E} d\mathcal{E}_\varphi$$

Avec  $C = \frac{1}{N! h^{3N}}$  ( $= \frac{1}{h^{3N}}$  pour des particules discernables)

$V_\varphi$  est le volume accessible de l'espace des phases.

$Z_m = Z_m(N, V, E)$ , est la fonction de partition microcanonique constituée de  $N$  particules classiques..

En pratique, ce sont les dérivées partielles de l'entropie et donc de  $\ln Z_m(N, V, E)$ , qui sont utilisées pour calculer les quantités physiques. En effet, la fonction  $\Omega_m(N, V, E)$ , correspondant au nombre total de complexion (ou de configuration ou de microétats) permet d'accéder aux quantités physiques au même titre que la fonction de partition  $Z_m(N, V, E)$ .

$$\Omega_m(N, V, E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H \leq E} d\mathcal{E}_\varphi$$

On a :  $Z_m = \frac{\partial \Omega_m}{\partial E} \delta E = g(E) \delta E$

Avec  $g(E)$  la densité énergétique des états.

### III.2 Applications

#### III.2.1 Oscillateur harmonique à une dimension

L'hamiltonien  $H$  du système est exprimé dans l'espace des phases  $\mathcal{E}_\varphi(x, p)$  par :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{Kx^2}{2} \text{ avec } \frac{Kx^2}{2} = V(x) \text{ l'énergie potentielle d'interaction du système.}$$

L'oscillateur harmonique est régi par l'équation différentielle :

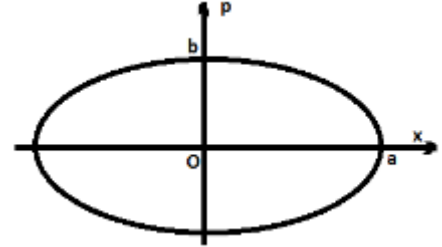
$$m\ddot{x} + Kx = 0 \Leftrightarrow \ddot{x} + \omega^2 x = 0 \text{ avec } \omega^2 = \frac{K}{m}$$

On a :  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$

La trajectoire de la particule dans l'espace des phases pour  $H = E$  est donnée par l'équation :

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{m\omega^2 x^2}{2E} = 1 = \frac{p^2}{a^2} + \frac{x^2}{b^2}$$

Qui est l'équation d'une ellipse de demi grand axe  $a = \sqrt{2mE}$  et de demi petit axe  $b = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$ .



La surface de cette ellipse est  $S = \pi ab = \frac{2\pi E}{\omega}$ .

Le nombre de microétats ou complexion est obtenue par la relation :

$$\Omega_m(N, V, E) = \frac{1}{h} \int_{H \leq E} d\mathcal{E}_\varphi = \frac{1}{h} \int_{H \leq E} dx dp = \frac{1}{h} S = \frac{2\pi E}{h\omega}$$

La densité énergétique des microétats est :  $g(E) = \frac{\partial \Omega_m}{\partial E} = \frac{2\pi}{h\omega}$

La fonction de partition microcanonique est :  $Z_m = g(E)\delta E = \frac{2\pi}{h\omega} \delta E = \frac{\delta E}{h\omega}$

La fonction de partition microcanonique peut être obtenue par le calcul direct :

$$Z_m = \frac{1}{h} \int_{E \leq H \leq E + \delta E} dx dp = \frac{2\pi \delta E}{h\omega}$$

L'entropie du système est :

$$S = K_B \ln \Omega_m = K_B \ln \frac{2\pi E}{h\omega} = K_B \left( \ln \frac{2\pi}{h\omega} + \ln E \right) \text{ soit } dS = K_B \frac{dE}{E}$$

### III.2.2 Gaz parfait classique

Dans le gaz parfait il n'y a pas d'interaction entre particules :  $U(r_i, r_j) = 0$ , pas d'énergie potentielle. L'hamiltonien se réduit à la contribution cinétique de chaque particule :

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m}$$

Le système des N particules libres dans le volume V est à l'équilibre avec l'énergie E fixé à  $\delta E$  près.

$$\begin{aligned} Z_m(N, V, E) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H \in (E, E + \delta E)} d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^n \int_{H \in (E, E + \delta E)} d^3 r_i d^3 p_i \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3 r_1 \cdot d^3 r_2 \dots d^3 r_N \int_{H \in (E, E + \delta E)} d^3 p_1 \cdot d^3 p_2 \dots d^3 p_N \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{H \in (E, E + \delta E)} d^3 p_1 \cdot d^3 p_2 \dots d^3 p_N \end{aligned}$$

Avec :  $\int d^3r_1 \cdot d^3r_2 \dots d^3r_N = \prod_i d^3r_i = \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i = V^N$

L'équation  $E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$  (ou  $E + \delta E$ ) correspond à une hypersphère de rayon  $\sqrt{2mE}$  (ou  $\sqrt{2m(E + \delta E)}$ ) en dimension  $3N$ .

Le volume accessible  $V_\phi$  de l'espace des phases est celui compris entre les 2 hypersphères de rayons  $\sqrt{2mE}$  et  $\sqrt{2m(E + \delta E)}$ .

Le volume d'une hypersphère de rayon  $R$  en dimension  $d$  étant donné par la relation :

$$V_d = \frac{\pi^{\frac{d}{2}}}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)} R^d,$$

On obtient :

$$Z_m(N, V, E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left[ \sqrt{2m(E + \delta E)}^{3N} - \sqrt{2mE}^{3N} \right]$$

$$\text{Or } \sqrt{2m(E + \delta E)}^{3N} = \left[ 2mE \left( 1 + \frac{\delta E}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] \approx \sqrt{2mE}^{3N} \left( 1 + \frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E} \right)$$

$$\text{Soit : } Z_m(N, V, E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \sqrt{2mE}^{3N} \frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\sqrt{2\pi m E}^{3N}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E}$$

\* Le nombre de microétats de l'espace des phases  $\mathcal{E}_\phi$  est obtenu rapidement pour  $H(\mathcal{E}_\phi) < E$ , soit :

$$\begin{aligned} \Omega_m(N, V, E) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H < E} d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^n \int_{H < E} d^3r_i d^3p_i \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^n \int_{H < E} d^3r_i \prod_{i=1}^n \int d^3p_i \end{aligned}$$

$$\text{Or } H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} < E, \text{ ou encore } \sum_i p_i^2 = p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2 < \sqrt{2mE}$$

Hypersphère de rayon  $\sqrt{2mE}$

$$\text{D'où : } \Omega_m(N, V, E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\sqrt{2\pi m E}^{3N}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}$$

$$\text{* Entropie du système : } S_m = K_B \ln \Omega_m \approx K_B \ln Z_m \text{ avec } Z_m(N, V, E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\sqrt{2\pi m E}^{3N}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E}$$

$$\text{On utilise l'approximation de Stirling : } \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) = \frac{3N}{2}! \text{ Et } \ln\left(\frac{3N}{2}!\right) = \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2}$$

$$\frac{\sqrt{2\pi m E}^{3N}}{h^{3N}} = \left[ \frac{2\pi m E}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}}$$

$$\begin{aligned} \ln Z_m &= N \ln V - \ln N! + \ln \left[ \frac{2\pi m E}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} - \ln \left( \frac{3N}{2}! \right) + \ln \frac{3N}{2} + \ln \frac{\delta E}{E} \\ &= (N \ln V - N \ln N) + N + \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{2\pi m E}{h^2} \right) - \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} + \ln \frac{3N}{2} + \ln \frac{\delta E}{E} \\ &= N \ln \frac{V}{N} + N + \frac{3N}{2} \ln \frac{2\pi m E}{\frac{3N}{2} h^2} + \frac{3N}{2} + \ln \frac{3N}{2} + \ln \frac{\delta E}{E} \\ &= N \left[ \ln \frac{V}{N} + 1 + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3N h^2} + \frac{3}{2} + \frac{1}{N} \ln \frac{3N}{2} + \frac{1}{N} \ln \frac{\delta E}{E} \right] \end{aligned}$$

N très grand, donc :

$$\begin{cases} \frac{1}{N} \ln \frac{3N}{2} \rightarrow 0 \\ \frac{1}{N} \ln \frac{\delta E}{E} \rightarrow 0 \end{cases} \quad \text{soit} \quad \ln Z_m = \ln \Omega_m = N \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m E}{3N h^2} + \frac{5}{2} \right]$$

On pose :  $n = \frac{N}{V}$  et  $\varepsilon = \frac{E}{N}$  ou encore :

$$\ln Z_m = \ln \Omega_m = N \left[ -\ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m \varepsilon}{3h^2} + \frac{5}{2} \right] = \left[ \frac{3}{2} \left( -\frac{2}{3} \ln n + \ln \frac{4\pi m \varepsilon}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] = \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m \varepsilon}{3h^2 n^{\frac{2}{3}}} + \frac{5}{2}$$

$$S_m = NK_B \left[ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m \varepsilon}{3(h^3 n)^{\frac{2}{3}}} \right]$$

\* On peut retrouver les expressions suivantes :

$$* \frac{\mu_m}{T_m} = -\frac{\partial S_m}{\partial N} = -\frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m \varepsilon}{3(h^3 n)^{\frac{2}{3}}}$$

$$* \frac{p_m}{T_m} = \frac{\partial S_m}{\partial V} = \frac{NK_B}{V} \Rightarrow p_m \cdot V = NK_B \cdot T_m$$

$$* \frac{1}{T_m} = \frac{\partial S_m}{\partial E} = \frac{3}{2} NK_B$$