

Polycopié de cours

PHYSIQUE STATISTIQUE

Master 1 Physique des Matériaux
Master 1 Physique Energétique et Energies Renouvelables

Université Ziane Achour – Djelfa

CHAPITRE IV

ENSEMBLE

MICROCANONIQUE

I.	INTRODUCTION	2
II.	EXEMPLE : Ensemble de N spins	3
III.	CONCLUSION	8

ENSEMBLE MICROCANONIQUE

BASES DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE

I. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent nous avons retrouvé quelques propriétés thermodynamiques des gaz parfaits en partant de considérations mécaniques sur les particules composant ces gaz et en utilisant le calcul statistique. Nous pouvons généraliser ce principe à toutes les propriétés physiques, thermodynamique ou non, à condition que ces propriétés résultent d'un **très grand nombre de particules microscopiques**.

Ainsi les propriétés électriques, magnétiques ou optiques, entre autres, des matériaux peuvent être déduites à l'échelle macroscopique en partant des propriétés microscopiques des particules constituant le matériau. Or, le nombre de particules en question étant de l'ordre du nombre d'Avogadro (10^{23}) rend impossible, d'un point de vue pratique, la détermination des propriétés de chaque particule et impose par ce fait le recours au calcul statistique.

L'approche adoptée en **physique statistique** passe par l'identification des configurations accessibles à un système composé d'un grand nombre de particules et le calcul de leurs probabilités respectives, enfin la connaissance des valeurs macroscopiques des grandeurs relatives au système se fait à partir des valeurs moyennes calculées sur toutes ces configurations.

La physique statistique dans le cadre microcanonique permet de rendre compte des propriétés d'un **système isolé**, c'est-à-dire qu'il ne peut pas échanger de masse ou d'énergie avec l'extérieur. Il en résulte que les valeurs de son énergie totale E , de son volume V ainsi que du nombre de particules N qu'il contient sont **fixées**.

L'ensemble statistique constitué des répliques fictives, représentant chacune une **configuration possible** d'un système réel dont les variables (E, V, N) sont fixées est appelé **ensemble microcanonique**.

Les valeurs moyennes calculées sur cet ensemble seront assimilées aux valeurs moyennes calculées sur le système réel évoluant dans le temps (**hypothèse ergodique**), ceci en supposant l'**équiprobabilité** de tous les micro-états (configurations) permis.

II. EXEMPLE : Ensemble de N spins

Pour introduire les principes de base de la physique statistique, prenons l'exemple d'un ensemble de N particules (entités microscopiques) sans interactions, possédant une grandeur physique quelconque pouvant prendre uniquement deux valeurs (modèle des particules à deux états).

Par exemple, un ensemble de N particules ayant des moments dipolaires magnétique de spins ($1/2$) chacun, disposés sur un réseau. A chaque particule noté (i) est associé un moment magnétique μ_i dont la projection sur un axe (Oz), ne peut prendre que deux valeurs :

$$\mu_i = \pm\mu$$

(Dans le cas où les particules seraient des électrons $\mu = \mu_e = 9,284\ 770 \times 10^{-24}$ J/T)

L'état du spin de la particule qui correspond à un moment magnétique $\mu_i = +\mu$ est dit état « Up » ou noté (\uparrow).

L'état du spin de la particule qui correspond à un moment magnétique $\mu_i = -\mu$ est dit état « Down » ou noté (\downarrow).

Nous considérerons le cas où l'interaction entre les moments dipolaires magnétiques des particules est négligeable, c'est-à-dire que l'orientation d'un moment magnétique quelconque n'influe pas sur l'orientation des autres moments magnétiques. Dans un premier temps, la disposition dans l'espace des particules nous importe peu.

Intéressons nous maintenant, aux différentes **configurations possibles** du système qui représentent chacun un état microscopique bien défini et que nous appellerons « **micro-état du système** ».

Dans cet exemple un état microscopique est défini par la donnée de tout les états des spins (ou des moments magnétiques des particules) qui le composent. Par exemple : pour $N = 4$ les notations

$$(\uparrow\uparrow\uparrow), (\downarrow\uparrow\uparrow), (\uparrow\downarrow\uparrow), (\uparrow\uparrow\downarrow), (\downarrow\downarrow\uparrow), (\uparrow\downarrow\downarrow), (\downarrow\downarrow\downarrow)$$

Représentent chacune un état microscopique différent du système.

Nous notons N_\uparrow le nombre de spins « Up » dans le système. Le nombre total de spins N étant préalablement fixé, nous en déduisons le nombre N_\downarrow de spins « Down ».

$$N_\downarrow = N - N_\uparrow$$

Le moment magnétique total du système, ou magnétisation est donné par

$$M = \mu \cdot (N_\uparrow - N_\downarrow) = \mu \cdot (2N_\uparrow - N)$$

La disposition dans l'espace des particules étant indifférente, alors, le moment magnétique total ne dépend pas de l'ordre de placement des spins « Up » ou « Down », mais seulement du nombre de spin « Up » N_\uparrow .

Nous pouvons aussi définir le taux d'aimantation m par le rapport

$$m = \frac{M}{\mu N} = \frac{2N_\uparrow - N}{N}$$

Avec $(-1 \leq m \leq +1)$. Dans le cas où tous les moments magnétiques sont alignés vers le haut ($m = +1$), si tous les moments magnétiques sont alignés vers le bas alors ($m = -1$).

A partir de l'équation précédente, nous pouvons écrire le nombre de spin up et le nombre de spin down en fonction du taux d'aimantation

$$N_{\uparrow} = N \frac{1+m}{2} \quad ; \quad N_{\downarrow} = N \frac{1-m}{2}$$

La magnétisation, ou le taux d'aimantation, définissent un **état macroscopique** du système et peuvent être mesurés à notre échelle. Cependant, la connaissance de M ne permet pas de dire exactement dans quel micro-état se trouve le système, en effet, plusieurs configurations peuvent correspondre au même nombre N_{\uparrow} de spins « Up » donné. Dans l'exemple de $N = 4$ les micro-états

$$(\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow), (\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow), (\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow), (\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)$$

Ont le même nombre de spin « Up », donc le même moment magnétique total M .

A chaque état macroscopique donné correspond – en général – un grand nombre de micro-états.

Nous considérons que sous l'effet de l'agitation thermique tous les moments magnétiques vont changer constamment et de façon aléatoire d'orientation (up et down), et que si nous observons assez longtemps le système nous le verrons passer par tous les micros-états permis par les contraintes qui lui sont imposées. Si en plus nous faisons la supposition que le système passe un temps égal dans chacun des micro-états. Alors nous pourrions dire que la probabilité pour que le système soit dans n'importe quel micro-état (configuration) accessible est la même. C'est le **postulat d'équiprobabilité**.

En notant $\text{Proba}(\sigma)$ la probabilité pour que le système soit dans un micro-état accessible σ et Ω_{tot} le nombre total de micro-états accessibles (pour un système libre de toute contrainte), nous aurons

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}}$$

Dans notre cas (N particules à deux états) $\Omega_{\text{tot}} = 2^N$ et

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{2^N}$$

La probabilité $\text{Proba}(m)$ pour que le système soit dans un état macroscopique défini par le taux d'aimantation m .

$$\text{Proba}(m) = \Omega(m) \cdot \text{Proba}(\sigma) = \frac{\Omega(m)}{\Omega_{\text{tot}}}$$

Avec $\Omega(m)$ est le nombre de micro-états compatibles avec l'état macroscopique m .

Comme le taux d'aimantation définit un nombre précis de spin up (et un nombre précis de spin down), le nombre de micro-états compatibles avec l'état macroscopique m est donné par le nombre de configurations possibles ayant un nombre N_{\uparrow} de spin up et donc

$$\Omega(m) = \Omega(N_{\uparrow}) = C_N^{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{(N - N_{\uparrow})! \cdot N_{\uparrow}!}$$

Et

$$\Omega(N_{\uparrow}) = \frac{N!}{N_{\downarrow}! \cdot N_{\uparrow}!}$$

Pour un nombre de particule très grand et pour N_{\uparrow} et N_{\downarrow} très grands, il est évident que ce nombre de configurations (micro-états) est astronomiquement grand, nous recourons donc à l'approximation de Stirling pour l'écrire

$$\ln(\Omega(N_{\uparrow})) \approx N \cdot \ln(N) - N_{\uparrow} \cdot \ln(N_{\uparrow}) - N_{\downarrow} \cdot \ln(N_{\downarrow})$$

En remplaçant N_{\uparrow} et N_{\downarrow}

$$\ln(\Omega(m)) \approx -N \left(\frac{1+m}{2} \cdot \ln\left(\frac{1+m}{2}\right) + \frac{1-m}{2} \cdot \ln\left(\frac{1-m}{2}\right) \right)$$

Nous remarquons alors que le nombre de micro-états qui correspond à une aimantation nulle ($m = 0$), et donc à un nombre égal de spin up et de spin down ($N_{\uparrow} = N_{\downarrow} = N/2$), s'écrit dans l'approximation de Stirling

$$\ln(\Omega(0)) \approx N \cdot \ln(2) = \ln(\Omega_{\text{tot}})$$

C'est-à-dire que pour un très grand nombre de particule ($> 10^9$) le nombre de configurations où nous avons ($N_{\uparrow} = N_{\downarrow} = N/2$) et donc une aimantation nulle est quasiment égal au nombre de configuration total et donc la probabilité d'avoir le système dans un tel état macroscopique est quasiment égale à 1.

Puisque nous avons les probabilités de chaque état macroscopique m , nous pouvons calculer la valeur moyenne du taux l'aimantation par

$$\langle m \rangle = \sum m \cdot \text{Proba}(m)$$

Cette valeur est aussi nulle dans notre exemple (système sans contraintes).

Remarque :

Cette valeur moyenne est calculée sur tous les micro-états accessibles au système et puisque nous avons considéré que pour un intervalle de temps Δt assez long le système va passer par tous les micros-états permis, nous ferons l'approximation que cette moyenne est égale à la moyenne dans le temps de la grandeur donnée (taux d'aimantation)

$$\bar{m} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} m(t) \cdot dt$$

Dire que

$$\bar{m} \approx \langle m \rangle$$

Est appelée « **hypothèse ergodique** » ou « **hypothèse d'ergodicité** »

Entropie statistique :

L'étude d'un système à grand nombre de particules dans la formulation microcanonique passe par le calcul de l'entropie statistique introduite par L. Boltzmann. Dans notre exemple la valeur de l'entropie du système quand il est dans un état macroscopique m est donnée par

$$S(m) = k_B \cdot \ln(\Omega(m))$$

Où $\Omega(m)$ est le nombre de micro-états compatibles avec l'état macroscopique m défini plus haut et $k_B = 1,380\,658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann.

L'entropie ainsi définie est une **grandeur d'état extensive** :

En effet, si nous considérons un système total constitué de deux sous-systèmes A et B mis côte à côte de telle manière à ce qu'ils peuvent échanger de l'énergie sous forme de chaleur sans changement de volume ou de nombre de particule, en négligeant les interactions de surface entre les deux systèmes par rapport à leurs énergies respectives, alors le nombre total de configurations de l'ensemble formé par les deux sous-systèmes peut être écrit sous la forme

$$\Omega_{\text{total}} = \Omega_A \times \Omega_B$$

Et donc l'entropie totale du système à l'équilibre thermodynamique

$$S_{\text{total}} = S_A + S_B$$

En plus elle est **maximale à l'équilibre** :

A l'équilibre thermodynamique, l'état macroscopique observé est l'état ayant la plus grande probabilité. Comme tous les états microscopiques sont équiprobables, cet état macroscopique correspond à l'état ayant le plus grand nombre de configurations ou de micro-états, donc

$$\Omega(E, V, N)_{\text{équil}} = \Omega_{\text{max}}$$

Et

$$S(E, V, N)_{\text{équil}} = S_{\text{max}} = k_B \cdot \ln(\Omega_{\text{max}})$$

En utilisant l'expression de $\ln(\Omega(m))$ trouvée dans l'approximation de Stirling

$$S(m) = -Nk_B \cdot \left(\frac{1+m}{2} \cdot \ln\left(\frac{1+m}{2}\right) + \frac{1-m}{2} \cdot \ln\left(\frac{1-m}{2}\right) \right)$$

A partir de cette entropie statistique nous pourrions calculer d'autres fonctions thermodynamiques, mais pour cela il nous faut définir l'énergie E , le volume V et le nombre de particules N du système.

Le nombre de particule étant déjà donné, nous allons définir l'énergie du système de N spins. Et pour cela nous considérerons le cas où l'ensemble des N moments magnétique interagissent avec un champ magnétique extérieur \vec{B} uniforme orienté suivant l'axe (Oz) . L'énergie d'un dipôle magnétique placé dans un champ extérieur est donnée par

$$\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

D'où l'énergie d'un spin up orienté dans le sens du champ est : $\epsilon_{\uparrow} = -\mu \cdot B$.

Et l'énergie d'un spin down orienté dans le sens opposé au champ est : $\epsilon_{\downarrow} = +\mu \cdot B$.

Et l'énergie totale du système

$$E = N_{\uparrow} \cdot \epsilon_{\uparrow} + N_{\downarrow} \cdot \epsilon_{\downarrow} = -\mu \cdot B \cdot (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$$

Et donc

$$E = -M \cdot B = -\mu N \cdot m \cdot B$$

Or en utilisant le premier principe de la thermodynamique

$$dE = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_{\text{chimique}} \cdot dN$$

T est la température du système, p sa pression et μ_{chimique} est le potentiel chimique d'une particule. D'où

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu_{\text{chimique}}}{T} dN$$

Nous avons donc les grandeurs thermodynamiques suivantes

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} \quad ; \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} \quad ; \quad \frac{\mu_{\text{chimique}}}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,N}$$

La première équation nous donne la température du système en fonction de l'énergie (ou du taux d'aimantation)

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial m} \right|_{V,N} \cdot \left. \frac{\partial m}{\partial E} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial m} \right|_{V,N} \cdot \left(-\frac{1}{\mu N B} \right)$$

En dérivant

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\mu B} \ln \left(\frac{1+m}{1-m} \right)$$

En inversant cette équation nous trouvons le taux d'aimantation en fonction de la température

$$m(T) = \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)$$

Et l'énergie du système en fonction de la température

$$E(T) = -\mu N B \cdot \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)$$

A partir de cette dernière nous déduisons la capacité calorifique à volume constant.

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = N k_B \frac{\left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2}{\cosh^2 \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)}$$

III. CONCLUSION

Ensemble microcanonique

Le formalisme microcanonique s'applique à un système possédant un grand nombre de particules microscopique. L'état macroscopique du système étant défini par les variables (E, V, N) .

Principe (postulat) d'équiprobabilité.

Sous l'effet de l'agitation thermique toutes les particules vont changer constamment et de façon aléatoire leur état microscopique (individuel), dans ce cas et pour un temps assez grand, le système va passer par tous les micros-états permis par les contraintes qui lui sont imposées. Supposer que le système passe un temps égal dans chacun des micro-états, revient à dire que la probabilité pour que le système soit dans n'importe quel micro-état accessible est la même

$$\text{Proba}(\sigma) = \frac{1}{\Omega_{\text{accessibles}}}$$

Hypothèse ergodique (hypothèse d'ergodicité).

Si on suppose qu'un système, pour un temps assez long, va passer par tous les micros-états permis, alors la valeur moyenne prise dans le temps \bar{A} d'une grandeur macroscopique associée au système, est égale à sa valeur moyenne $\langle A \rangle$ calculée sur un ensemble de copies représentant le système dans tous les états microscopiques possibles σ (ensemble microcanonique).

$$\langle A \rangle = \sum_{\sigma} A \cdot \text{Proba}(\sigma) \approx \bar{A} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} A(t) \cdot dt$$

Un tel système est appelé « système ergodique ».

Entropie statistique.

Dans l'approche microcanonique, l'entropie statistique du système se trouvant dans un état macroscopique défini par les variables (E, V, N) est donnée par

$$S(E, V, N) = k_B \cdot \ln(\Omega(E, V, N))$$

Où $\Omega(E, V, N)$ est le nombre de micro-états compatibles avec l'état macroscopique (E, V, N) et $k_B = 1,380\,658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann.

Calcul des grandeurs thermodynamiques à partir de l'entropie.

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu_{\text{chimique}}}{T} dN$$

D'où les grandeurs suivantes à l'équilibre thermodynamique

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N}$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N}$$

$$\frac{\mu_{\text{chimique}}}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, N}$$