

III – THEORIE DES ENSEMBLES DE GIBBS

1- Système ergodique :

Considérons un système constitué d'un grand nombre N de particules. Ces particules sont en mouvement continu, même si le système est dans un état stationnaire (grandeurs macroscopiques constantes). Considérons une grandeur physique y^k , liée à la particule k (par exemple la quantité de mouvement). On peut définir deux types de moyennes de la grandeur y :

- une moyenne temporelle de la grandeur y liée à la particule k , que nous noterons $\{y^k(t)\}$, et qui est définie, sur un temps suffisamment long t_0 , par la relation :

$$\{y^k(t)\} = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} y^k(t+t') dt'$$

- une moyenne d'ensemble (sur l'ensemble des particules du système), à un instant t , que nous noterons $\langle y(t) \rangle$ et qui est telle que :

$$\langle y(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N y^k(t)$$

Considérons un système stationnaire par rapport à la grandeur y ; dans ce cas, il n'y a pas d'origine de temps particulière pour la description de la grandeur y : on a le même ensemble quand on fait une translation dans le temps (à l'équilibre, ceci est vrai pour toutes les grandeurs statistiques). Pour un tel système, la moyenne temporelle de la grandeur y (prise pour n'importe quelle particule, sur un temps suffisamment long) est égale à la moyenne sur l'ensemble :

$$\{y^k\} = \langle y \rangle$$

quand on fait l'hypothèse ergodique : la grandeur $y^k(t)$ pour chaque particule, prendra, sur un temps suffisamment long, toutes les valeurs qui lui sont accessibles. De même, dans un système à grand nombre de particules, la grandeur y prendra toutes les valeurs qui lui sont accessibles. Ce système sera dit ergodique ; dans ce cas la moyenne temporelle d'une grandeur physique sera égale à sa moyenne sur l'ensemble.

2- Théorie des ensembles de Gibbs :

Nous utiliserons la théorie des ensembles de Gibbs. Elle a été proposée vers 1900 par le physicien J.W.Gibbs. Elle est basée sur l'étude d'un ensemble constitué du système donné et d'un très grand nombre de copies mentales de ce système; ces copies diffèrent au niveau microscopique. Cet ensemble sera supposé ergodique. La moyenne d'une grandeur physique liée au système sera déterminée comme la moyenne sur l'ensemble. Dans ce but, on cherche à estimer la probabilité que le système donné soit dans un état déterminé. On définit trois types d'ensembles :

- l'ensemble microcanonique pour les systèmes fermés et isolés (nombre N de particules et énergie interne E constants);
- l'ensemble canonique pour les systèmes fermés et en équilibre thermique avec un réservoir de chaleur (N et température T constants),
- L'ensemble grand canonique pour les systèmes ouverts, en contact thermique avec un réservoir de chaleur (température T et potentiel chimique μ constants).

3- Ensemble microcanonique :

Il est utilisé pour l'étude de systèmes fermés (nombre de particules N constant) et isolés (énergie E_0 constante (à Δ près)). Considérons donc un tel système ; son énergie E est telle que :

$$E_0 - \frac{1}{2}\Delta < E < E_0 + \frac{1}{2}\Delta$$

où Δ est beaucoup plus petit que E_0 (c'est l'incertitude sur la mesure de E_0).

La donnée importante dans ce cas est la probabilité thermodynamique W (ou nombre d'états microscopiques qui peuvent réaliser cet état macroscopique). Les états microscopiques étant équiprobables, la probabilité d'un état est :

$$p = \frac{1}{W}$$

L'entropie de ce système est :

$$S = k \text{Log}(W)$$

La connaissance de W en fonction des paramètres N, V, E, \dots permet d'écrire S comme fonction de N, V, E, \dots . On peut alors en déduire les autres fonctions thermodynamiques ; par exemple :

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

4 - Particule dans une boîte :

L'énergie ε d'une particule de masse m dans une boîte parallélépipédique de dimensions (a, b, c) s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

où les nombres n_x, n_y, n_z sont des entiers non nuls. La fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2} \sin\left(n_x \frac{\pi}{a} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{b} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{c} z\right)$$

Lorsque la boîte est cubique : $a = b = c$, l'énergie devient :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

où la constante ε_0 de séparation entre niveaux a pour expression :

$$\varepsilon_0 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

et la fonction d'onde prend la forme :

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{2}{a} \right)^{3/2} \sin\left(n_x \frac{\pi}{a} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{a} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{a} z\right)$$

Les énergies et les dégénérescences des 34 premiers niveaux de cette particule sont donnés dans le tableau suivant :

Ordre	ε_i	(n_x, n_y, n_z)	g_i
34	$57 \varepsilon_0$	(5,4,4) (7,2,2)	6
33	$56 \varepsilon_0$	(6,4,2)	6
32	$54 \varepsilon_0$	(5,5,2) (6,3,3) (7,2,1)	12
31	$53 \varepsilon_0$	(6,4,1)	6
30	$51 \varepsilon_0$	(5,5,1) (7,1,1)	6

29	$50 \varepsilon_0$	(5,4,3)	6
28	$49 \varepsilon_0$	(6,3,2)	6
27	$46 \varepsilon_0$	(6,3,1)	6
26	$45 \varepsilon_0$	(5,4,2)	6
25	$44 \varepsilon_0$	(6,2,2)	3
24	$43 \varepsilon_0$	(5,3,3)	3
23	$42 \varepsilon_0$	(5,4,1)	6
22	$41 \varepsilon_0$	(4,4,3) (6,2,1)	9
21	$38 \varepsilon_0$	(5,3,2) (6,1,1)	3
20	$36 \varepsilon_0$	(4,4,2)	3
19	$35 \varepsilon_0$	(5,3,1)	6
18	$34 \varepsilon_0$	(4,3,3)	3
17	$33 \varepsilon_0$	(4,4,1) + (5,2,2)	6
16	$30 \varepsilon_0$	(5,2,1)	6
15	$29 \varepsilon_0$	(4,3,2)	6
14	$27 \varepsilon_0$	(3,3,3) + (5,1,1)	4
13	$26 \varepsilon_0$	(4,3,1)	6
12	$24 \varepsilon_0$	(4,2,2)	3
11	$22 \varepsilon_0$	(3,3,2)	3
10	$21 \varepsilon_0$	(4,2,1)	6
9	$19 \varepsilon_0$	(3,3,1)	3
8	$18 \varepsilon_0$	(4,1,1)	3
7	$17 \varepsilon_0$	(3,2,2)	3
6	$14 \varepsilon_0$	(3,2,1)	6
5	$12 \varepsilon_0$	(2,2,2)	1
4	$11 \varepsilon_0$	(3,1,1)	3
3	$9 \varepsilon_0$	(2,2,1)	3
2	$6 \varepsilon_0$	(2,1,1)	3
1	$3 \varepsilon_0$	(1,1,1)	1

La dégénérescence de la majorité des niveaux (comme le deuxième, par exemple) vaut 3 ou 6 ; elle est due à la symétrie du problème ; les nombres n_x, n_y, n_z jouent le même rôle car les axes Ox , Oy et Oz jouent le même rôle : c'est une dégénérescence de symétrie. D'autres niveaux (par exemple les numéros 14 et 17) présentent une dégénérescence qui n'est pas due à la symétrie : c'est une dégénérescence accidentelle. Pour un atome d'Hélium dans une boîte cubique de volume 1 litre, ε_0 a la valeur numérique suivante :

$$\varepsilon_0 = 8,3 \cdot 10^{-40} \text{ joules} = 5,2 \cdot 10^{-21} \text{ eV}$$

Cette valeur est très petite devant l'énergie cinétique moyenne d'une particule d'un gaz parfait, donnée par la relation :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

et égale numériquement à :

$$\bar{\varepsilon} = 5,7 \cdot 10^{-21} \text{ joules .}$$

La quantification des niveaux ne sera donc pas perceptible. Pour cette énergie, les nombres quantiques n_x, n_y, n_z sont de l'ordre de 10^9 ; ce sont de grands nombres quantiques.

Nous sommes donc dans le cas où l'on peut utiliser l'approximation classique de la mécanique quantique. On supposera que les niveaux d'énergie forment un spectre continu. Pour déterminer les nombres d'états, on tiendra compte cependant des résultats de la mécanique quantique.

5 – Etats accessibles:

1°) Espace des phases :

Considérons une particule dans une boîte cubique de côté a . Le vecteur d'onde \vec{k} est tel :

$$\vec{k} = k_x \vec{i} + k_y \vec{j} + k_z \vec{k} .$$

Les valeurs possibles de k_x sont :

$$k_x = \pm \frac{\pi}{a}, \pm 2 \frac{\pi}{a}, \pm 3 \frac{\pi}{a}, \pm 4 \frac{\pi}{a} \dots\dots$$

Les valeurs négatives k conduisent aux mêmes états que les valeurs positives. Il y a un état par valeur $\frac{\pi}{a}$ de k_x . Les valeurs possibles de k_y et de k_z sont similaires à celles de k_x .

Le nombre d'états entre 0 et k (pour k grand devant $\frac{\pi}{a}$) est :

$$\frac{\frac{4}{3} \pi k^3}{8 \left(\frac{\pi}{a} \right)^3} .$$

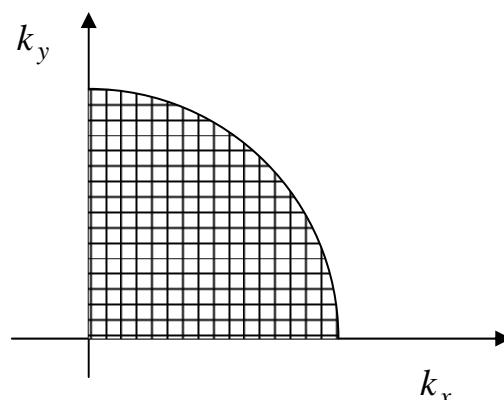
Sachant que $p = \hbar k$ et que $\hbar = h/(2\pi)$, ce nombre d'états s'écrit:

$$\frac{4 \pi (pa)^3}{3 h^3} = V \frac{4 \pi p^3}{3 h^3}$$

Ce nombre d'états est égal au volume de l'espace des phases permis divisé par h^3 . Dans le cas général d'un système à n dimensions, le nombre d'états accessibles est égal au volume de l'espace des phases accessible divisé par h^n . Pour les grands nombres quantiques et pour un volume macroscopique, l'incertitude sur ce nombre d'états est négligeable du fait de la petitesse de la constante h ; c'est la limite de statistique classique.

2°) Gaz parfait :

Considérons un gaz parfait constitué de N particules de masse m dans un volume V macroscopique et d'énergie E_0 (à Δ près). Ces particules sont des particules libres dont l'énergie est uniquement cinétique. Sachant qu'on a un état par volume h^{3N} de l'espace des phases permis qui est de dimension $3N$, le nombre d'états microscopiques accessibles à ce gaz est :



Etats permis à une particule dans une boîte à deux dimensions.

$$W(E) = \frac{1}{h^{3N}} \iiint_{E_0 - \frac{1}{2}\Delta \leq H \leq E_0 + \frac{1}{2}\Delta} d^{3N} r d^{3N} p$$

où H est l'Hamiltonien du système donné par :

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

Le volume de l'espace des phases permis est le volume compris entre deux hypersphères de dimension $3N$ et de rayons $\sqrt{2m\left(E_0 + \frac{1}{2}\Delta\right)}$ et $\sqrt{2m\left(E_0 - \frac{1}{2}\Delta\right)}$ respectivement.

Nous avons donc besoin de calculer le volume d'une hypersphère de dimension n et de rayon R . Il s'écrit sous la forme (voir annexe mathématique):

$$V_n = \frac{2 \pi^{n/2}}{n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} R^n$$

Le volume de l'espace des phases accessible est :

$$W(E) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{2}{3N/2} \frac{V \pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2m)^{3N/2} \left[\left(E + \frac{1}{2}\Delta\right)^{3N/2} - \left(E - \frac{1}{2}\Delta\right)^{3N/2} \right]$$

Sachant que :

$$\left(E_0 + \frac{1}{2}\Delta\right)^{3N/2} - \left(E_0 - \frac{1}{2}\Delta\right)^{3N/2} \approx E_0^{3N/2} \frac{\Delta}{E_0} \frac{3N}{2}$$

au premier ordre du développement en puissances de Δ , le nombre $W(E)$ d'états accessibles s'écrit sous la forme :

$$W(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2m)^{3N/2} \Delta(E)^{(3N/2-1)}$$

L'entropie s'écrit sous la forme :

$$S = k \text{Log}(W(E))$$

En utilisant les relations donnant P et T par dérivation de S :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

nous obtenons :

$$E = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT \approx \frac{3N}{2} kT$$

pour N grand ; qui est l'expression connue de l'énergie moyenne du gaz ; nous avons aussi :

$$PV = NkT$$

Nous retrouvons donc l'équation d'état du gaz parfait ainsi que la relation donnant l'énergie cinétique d'un gaz parfait composé de N particules, dans un volume V , à la température T .

2°) Solide :

On considère un solide macroscopique, formé de N atomes. Chaque atome est représenté par un oscillateur harmonique à trois dimensions, d'hamiltonien :

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$$

Ce solide a une énergie E (à Δ près) ; on veut étudier dans l'ensemble microcanonique. Déterminer le volume de l'espace des phases accessible. En déduire l'énergie moyenne de ce système.

Réponses :

$$W(E) = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^{3N} \frac{\Delta E^{3N-1}}{(3N-1)!}$$

$$E = (3N-1)kT$$

6 - Fonction Gamma d'Euler :

La fonction eulérienne $\Gamma(x)$ à une variable x est une généralisation de la fonction factorielle, définie seulement pour les valeurs entières et positives de la variable. Par définition, la fonction :

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad \text{avec } x > 0$$

est appelée fonction eulérienne de seconde espèce. En intégrant par parties, on voit facilement que :

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$$

On montre facilement que pour n entier positif:

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

D'un autre côté, pour x demi-entier $x = m + \frac{1}{2}$, nous avons :

$$\Gamma\left(m + \frac{1}{2}\right) = \left(m - \frac{1}{2}\right)\left(m - \frac{3}{2}\right) \cdots \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

Valeurs remarquables :

$$\Gamma(1) = 1 \quad , \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad \text{et} \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

7 - Volume et surface d'une hyper sphère de dimension n

Considérons un espace à n dimensions, dans lequel la position d'un point est repérée par le rayon vecteur :

$$\vec{r} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$$

L'élément différentiel de volume dV_n de cet espace s'écrit :

$$dV_n = \prod_{i=1}^n dx_i$$

Le volume V_n d'une sphère de rayon R a pour expression :

$$V_n = \int \dots \int_{0 \leq \sum_j x_j^2 \leq R^2} dV_n = \int \dots \int_{0 \leq \sum_j x_j^2 \leq R^2} \prod_{i=1}^n dx_i$$

V_n est proportionnel à R^n et s'écrit sous la forme :

$$V_n = C_n R^n$$

où C_n est une constante qui dépend de la dimension de l'espace. Par différentiation, nous avons :

$$dV_n = S_n(R)dR = nC_n R^{n-1} dR$$

où $S_n(R)$ est la surface de cette sphère.

Pour évaluer le volume V_n nous partons de l'intégrale suivante :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2}$$

En prenant le produit de n intégrales de ce type :

$$\pi^{n/2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\sum_i x_i^2\right) \prod_{i=1}^n dx_i = \int_0^{\infty} \exp(-r^2) n C_n r^{n-1} dr$$

où l'on a utilisé la relation : $\sum_i x_i^2 = r^2$. En faisant le changement de variable : $t = r^2$ et

donc : $2rdr = dt$, nous avons :

$$\pi^{n/2} = n C_n \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\frac{n}{2}-1} dt = \frac{1}{2} n C_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$$

La fonction Γ est la fonction gamma d'Euler.

On a donc :

$$C_n = \frac{2}{n} \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}$$

On en déduit que :

$$V_n(R) = \frac{2}{n} \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} R^n \quad \text{et} \quad S_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)} R^{n-1}$$

Dans le cas de dimension 3, sachant que

$$\Gamma(3/2) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

nous obtenons, en appliquant les formules précédentes :

$$V_3(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad \text{et} \quad S_3(R) = 4\pi R^2$$

qui sont les expressions connues du volume et de la surface d'une sphère à trois dimensions.