

Le gaz : le modèle à N particules

Un gaz peut être considéré comme un système de N particules en interaction :

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i)$$

Énergie cinétique

Énergie d'interaction

Potentiel externe

Approximation : somme de N particules indépendantes

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$$

Le gaz parfait

On considère un gaz parfait constitué de particules distinctes **sans interaction** :

$$U_0 = \sum_{i=1}^{N_0} \frac{p_i^2}{2m}$$

Ceci définit une hypersphère en dimension $3N_0$. Le volume compris à l'intérieur de cette sphère est :

$$A_{3N_0} \left(\sqrt{2mU_0} \right)^{3N_0} \quad A_N = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{\left(\frac{N}{2}\right)!}$$

Donc le nombre d'états accessibles est la différentielle de ce volume :

$$W = A_{3N_0} 3N_0 \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{U_0}} \frac{(\sqrt{2mU_0})^{3N_0-1}}{\frac{(2\pi\hbar)^{3N_0}}{V_0^{N_0}}} \delta U_0$$

L'entropie du gaz parfait

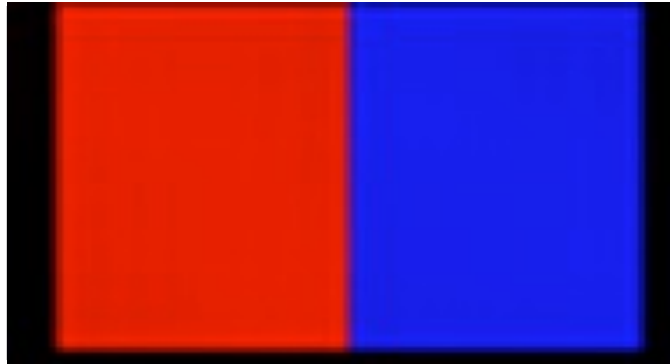
$$S = k_B \ln(W) = k_B \ln \left(A_{3N_0} 3N_0 \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{U_0}} \frac{(\sqrt{2mU_0})^{3N_0-1}}{(2\pi\hbar)^{3N_0}} \frac{\delta U_0}{V_0^{N_0}} \right)$$

$$S \approx N_0 k_B \left\{ \ln(V_0(2J+1)) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \right\}$$

$$\frac{S}{N_0 k_B} \approx \ln(V_0(2J+1)) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{3}{2}$$

Le paradoxe de Gibbs

On considère deux sous-systèmes séparés (1) et (2) contenant chacun un gaz :



À $t=0$, on ouvre la cloison qui sépare les deux gaz. Ceux-ci vont se mélanger et l'entropie du système va croître de manière stricte.

Que se passe-t-il si (1) et (2) contiennent le même gaz ?

Le paradoxe de Gibbs

$$\frac{S}{N_0 k_B} = \ln(V_0(2J + 1)) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0}\right) + \frac{3}{2}$$

Si l'on considère ce système comme formé de deux sous-systèmes identiques, alors l'entropie du système moitié est :

$$S\left(\frac{U_0}{2}, \frac{N_0}{2}, \frac{V_0}{2}\right) = \frac{N_0 k_B}{2} \left[\ln\left(\frac{V_0}{2}(2J + 1)\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0}\right) + \frac{3}{2} \right]$$

$$\Delta S = S(U_0, N_0, V_0) - 2 \times S\left(\frac{U_0}{2}, \frac{N_0}{2}, \frac{V_0}{2}\right) = N_0 k_B \ln(2) \quad !!!!!$$

Il faut tenir compte du **caractère indiscernable** des particules

Levée du paradoxe de Gibbs

En fait, les particules sont **indiscernables** et il faut diviser le nombre de micro-états dans l'espace des phases par $N!$

$$\frac{C_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left(\prod d^3 p_i d^3 q_i \right) = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \left(\prod d^3 p_i d^3 q_i \right)$$

On doit compter comme **identiques** les états où l'on intervertit deux particules des deux moitiés du gaz

$$\ln \left(\frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{2}\right)! \left(\frac{N_0}{2}\right)!} \right) \approx \ln \left(\frac{\left(\frac{N_0}{e}\right)^{N_0}}{\left(\frac{N_0}{2e}\right)^{N_0}} \right) \approx N_0 \ln(2)$$

L'entropie du gaz parfait

$$W \rightarrow \frac{W}{N!}$$

$$S \rightarrow k_B \ln W - N \ln N + N$$

$$S = k_B \ln \left(\frac{(2J+1)^{N_0} W}{N_0!} \right) \approx N_0 k_B \left\{ \ln \left(\frac{V_0(2J+1)}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

Entropie du gaz parfait (approximation de Maxwell-Boltzmann)

$$\frac{S}{N_0} = k_B \left\{ \ln \left(\frac{V_0(2J+1)}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

Formule de Sackur-Tetrode

La loi des gaz parfaits

$$\frac{S}{N_0} = k_B \left\{ \ln \left(\frac{V_0(2J+1)}{N_0} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{U_0}{N_0} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial U} = \beta_e = \frac{1}{k_B T} = N_0 \times \frac{3}{2} \frac{1}{U_0} \\ \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial V} = P_e \beta_e = \frac{P_e}{k_B T} = N_0 \times \frac{1}{V_0} \\ \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N} = -\mu_e \beta_e = -\frac{\mu_e}{k_B T} = -\frac{5}{2} \ln N + C \end{array} \right.$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$PV = N k_B T$$

$$C = \ln(V_0(2J+1)) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{3\pi^2 \hbar^2} \right)$$

Approximation de Maxwell-Boltzmann

La division par $N!$ n'est justifiée que si les particules occupent des états différents. On considère la distance moyenne entre deux particules dans l'espace des états à une particule :

$$\left(\frac{1}{N_0} \frac{4\pi p_0^3}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{avec} \quad \frac{p_0^2}{2m} = \frac{U_0}{N_0}$$

Cette distance doit être grande devant la distance d'une maille :

$$\left(\frac{1}{N_0} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mU_0}{N_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \frac{2\pi\hbar}{L}$$

Ou encore : $\frac{U_0}{N_0} \gg \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N_0}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}}$ soit $\left(\frac{V_0}{N_0} \right)^{\frac{1}{3}} \gg \Lambda_{\text{de Broglie}}$

Système de spins

On considère un système de spins $\frac{1}{2}$ portés par les atomes d'un cristal.

Le système de spins est supposé isolé du reste des interactions au sein du cristal (vibrations du réseau).

La seule énergie présente est l'énergie potentielle magnétique :

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

Micro-états du système

Un micro-état du système est déterminé par le nombre de spins « + » dans la direction Oz : N_+ . Son énergie est :

$$U_0 = N_+ \times (-\mu B) + N_- \times (\mu B) = \mu B (N_- - N_+)$$

Nombre total de spins : $N_0 = N_+ + N_-$

$$\text{Donc : } \begin{cases} N_+ = \frac{N_0}{2} \left(1 - \frac{U_0}{\mu B} \right) = \frac{N_0}{2} (1 + \xi) \\ N_- = \frac{N_0}{2} \left(1 + \frac{U_0}{\mu B} \right) = \frac{N_0}{2} (1 - \xi) \end{cases} \quad \text{avec } \xi = -\frac{U_0}{\mu B}$$

Nombre de micro-états

$$W = \frac{N_0!}{N_+!N_-!} = \frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{2}(1+\xi)\right)! \left(\frac{N_0}{2}(1-\xi)\right)!}$$

Formule de Stirling :

$$\ln(W) \approx N_0 \ln\left(\frac{N_0}{e}\right) - \frac{N_0}{2}(1+\xi) \ln\left(\frac{N_0}{2e}(1+\xi)\right) - \frac{N_0}{2}(1-\xi) \ln\left(\frac{N_0}{2e}(1-\xi)\right)$$

D'où :

$$S = -N_0 k_B \left[\left(\frac{1+\xi}{2}\right) \ln\left(\frac{1+\xi}{2}\right) + \left(\frac{1-\xi}{2}\right) \ln\left(\frac{1-\xi}{2}\right) \right]$$

Température du système

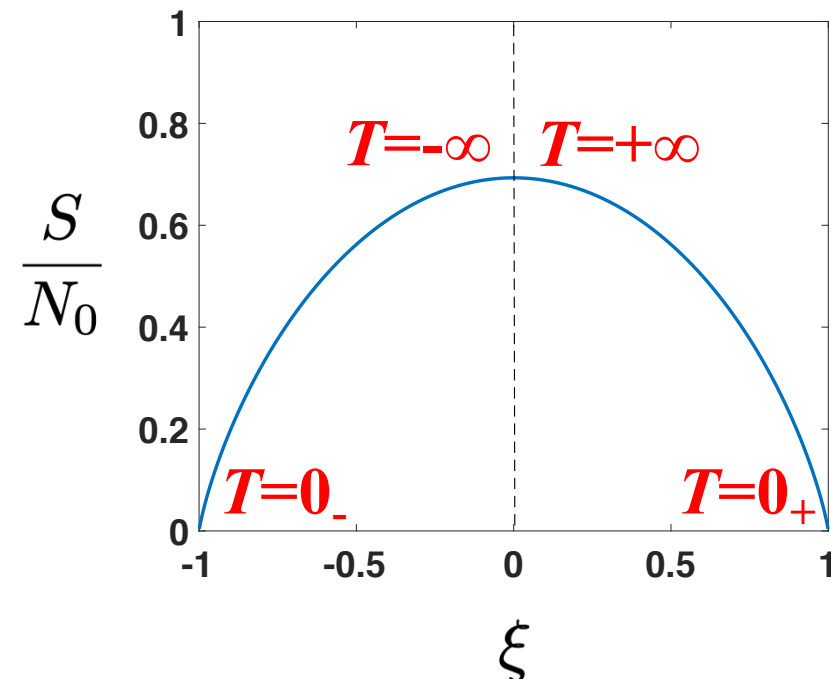
$$\beta = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N_0} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{N_0} \left(\frac{\partial \xi}{\partial U} \right)_{N_0} = \frac{1}{2\mu B} \ln \left(\frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right)$$

Donc : $\xi < 0 \Rightarrow \beta < 0$!!!!!

Le système de spins peut atteindre des températures **négatives**

$$U_0 = -N_0 \mu B \xi$$

$$N_+ = \frac{N_0}{2} (1 + \xi)$$



Licence d'usage dans un contexte public, sans modification

La licence confère à l'utilisateur un droit d'usage sur le document consulté ou téléchargé, totalement ou en partie, dans les conditions définies ci-après et à l'exclusion expresse de toute utilisation commerciale.

Le droit d'usage défini par la licence autorise un usage à destination de tout public qui comprend :

- Le droit de reproduire tout ou partie du document sur support informatique ou papier,
- Le droit de diffuser tout ou partie du document au public sur support papier ou informatique, y compris par la mise à la disposition du public sur un réseau numérique.

Aucune modification du document dans son contenu, sa forme ou sa présentation n'est autorisée. Les mentions relatives à la source du document et/ou à son auteur doivent être conservées dans leur intégralité.

Le droit d'usage défini par la licence est personnel, non exclusif et non transmissible. Tout autre usage que ceux prévus par la licence est soumis à autorisation préalable et expresse de l'auteur.

