

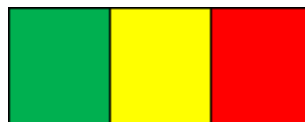
Ministère de l'Éducation Nationale

REPUBLIQUE DU MALI

Un Peuple - Un But - Une Foi

Direction Nationale de l'Enseignement

Supérieur et de la Recherche Scientifique



Département de Physique-Chimie

ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE BAMAKO

Option : Physique

(ENSUP)

Prof Chargé du Cours : **Dr Abdoulaye COULIBALY**

UE : THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE



Exposé de la thermodynamique statistique

Thème : Ensemble grand canonique

Groupe III

<i>N° Matricule</i>	<i>Nom</i>	<i>Prénom</i>	<i>Parcours</i>
<i>13D1M12745T</i>	<i>DEMBE</i>	<i>Adama</i>	<i>Master 1:Physique (S2)</i>
<i>12J1M06938F</i>	<i>DIARRA</i>	<i>Oumar</i>	<i>Master 1:Physique (S2)</i>
<i>12Q1M0811R</i>	<i>DIABATE</i>	<i>Harouna</i>	<i>Master 1:Physique (S2)</i>
<i>15P1M14050K</i>	<i>Djiguiba</i>	<i>Mamadou</i>	<i>Master 1:Physique (S2)</i>

BAMAKO, le 04 /04/2019

Ensemble Grand Canonique

Plan d'exposé :

Introduction

Définition

Condition d'équilibre

Particules en translation sans interaction

Fonctions thermodynamique

Conclusion

Ensemble Grand Canonique

I. Introduction :

L'ensemble canonique permet d'étudier, soit un système en équilibre avec un thermostat, soit un système dont l'énergie moyenne est fixée. Nous allons maintenant nous intéresser à l'ensemble grand canonique qui permet de décrire les propriétés d'un système en équilibre avec un réservoir de chaleur et de particules. On suppose ce réservoir suffisamment grand pour que les échanges de chaleur et de particules avec le système étudié ne modifient pas ni sa température ni son potentiel chimique.

L'ensemble grand-canonique est l'ensemble (μ, V, T) . C'est l'ensemble adapté à l'étude des systèmes ouverts à l'équilibre.

II. Définition :

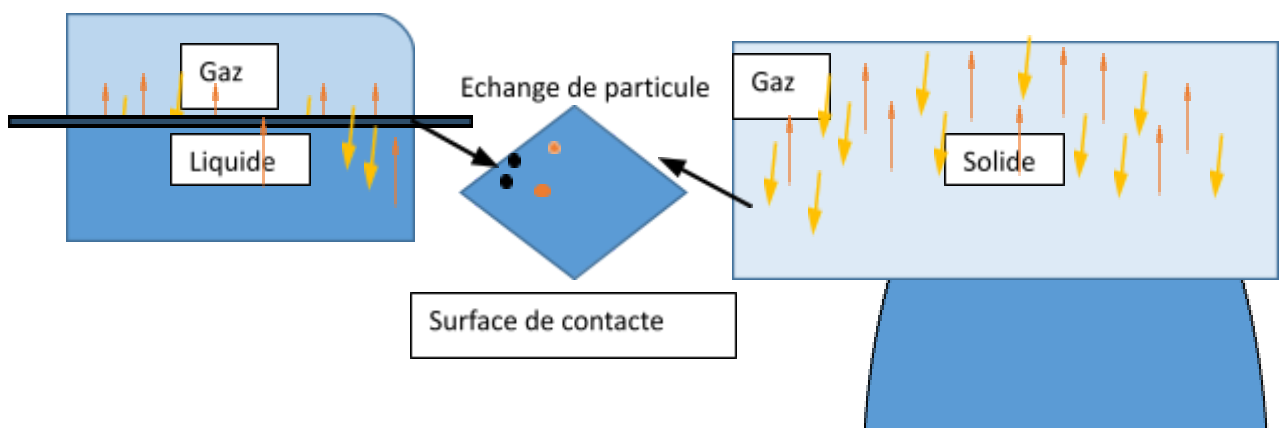
Un ensemble grand canonique est un système en équilibre thermodynamique avec un réservoir de chaleur (un thermostat) et de particules. Ce réservoir est caractérisé par une température T et un potentiel chimique μ .

L'ensemble grand canonique peut être aussi un ensemble (V, μ, T) .

L'ensemble grand canonique regroupe tous les systèmes en équilibre, capable d'échanger avec l'extérieur l'énergie et les particules.

Par exemple un système fermé dans lequel on s'intéresse à la coexistence de deux phases dont l'une est gazeuse et l'autre est soit liquide ou solide, ou dans le cas où on considère des photons.

La phase gazeuse est le système ouvert et la phase solide (ou liquide) est le réservoir de particules et de chaleur (thermostat) qui impose sa température à la phase gazeuse.



III. Condition d'équilibre:

L'ensemble grand canonique s'applique, a priori a des systèmes pouvant échanger de l'énergie (chaleur) et des particules avec leur environnement. Lorsque le système est à l'équilibre, l'énergie totale et le nombre total de particules peuvent fluctuer autour de leurs valeurs moyennes qui sont respectivement $\langle E \rangle$ et $\langle N \rangle$.

Les paramètres du système sont T (température), μ (le potentiel chimique) et V (volume occupé par le système).

La question qui reste est donc d'attribuer à chaque micro état m sa probabilité $Pro(m)$ (c'est-à-dire son poids dans le calcul des moyennes statistiques), afin de pouvoir calculer les grandeurs macroscopiques.

L'attribution de ces probabilités est fondée sur le **postulat d'entropie maximale** :

Un état macroscopique est à l'équilibre lorsque son entropie (statistique) est maximale compte tenu des contraintes imposées au système.

Le calcul de l'entropie donne :

On a $S = - \kappa_B \sum_m Pro(m) \ln Pro(m)$ (entropie thermodynamique)

Avec $s = - \sum_m Pro(m) \ln Pro(m)$ l'entropie statistique du système

$$S\Psi = \kappa_B T \left(\frac{\partial \ln \Psi}{\partial T} \right)_{\mu, V}$$

Les contraintes de S sont aux nombre de trois :

$$\sum_m Pro(m) = 1 \quad ; \quad \sum_m Pro(m) E_m = \langle E_m \rangle = E \quad ;$$

$$\sum_m Pro(m) N_m = \langle N_m \rangle = N$$

Les calculs relatifs à ces valeurs sont effectués en “fonctions thermodynamiques”.

IV. Particules en translation sans interaction :

Le modèle du type gaz parfait :

C'est un système assez simple pour que l'on puisse tout calculer et donc de mesurer la cohérence des concepts avancés; c'est un système que l'on peut observer en laboratoire, puisque la plupart des gaz à température et pression ambiante se comportent pratiquement comme parfait ; c'est un bon modèle pour avancer ensuite vers des fluides plus complexes.

On peut retrouver la fonction de partition des particules en translation obtenue avec la mécanique quantique dans le formalisme classique (dans l'hypothèse où la température n'est pas trop basse). En mécanique classique, le hamiltonien de N particules indiscernables en translation sans interaction se limite à l'énergie cinétique :

$$H_{cl} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m}$$

Dans ce cas la fonction de partition s'écrit

$$\Psi_{cl}(V, T, \mu) = \prod_{i=1}^N Z_{cl(i)}$$

i désigne les états quantiques accessibles.

On en déduit pour les particules discernables et identiques

$$\Psi_{cl}(V, T, \mu) = Z_{cl}(V, T)^N$$

Les particules étant sans interaction et indiscernables, on a pour la fonction de partition totale :

$$\Psi_{cl}(V, T, \mu) = \frac{Z_{cl}(V, T)^N}{N!}$$

Où $Z_{cl}(V, T)$ est la fonction de partition particulaire ;

$$Z_{cl}(V, T) = \frac{1}{h^3} \int \int \int dp_x dp_y dp_z dx dy dz e^{\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right)}$$

L'intégrale multiple est séparable ; et la contribution des trois composantes de l'énergie cinétique d'où :

$$Z_{cl}(V, T) = \frac{1}{h^3} \left[\int \int \int dx dy dz \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x e^{\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right)} \right]^3 \right]$$

$$Z_{cl}(V, T) = V \left(\sqrt{\frac{2\pi mk_B T}{h^2}} \right)^3 = \frac{V}{\lambda_b^3}, \quad \lambda_b = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mk_B T}}$$

(En utilisant ces fonctions de partition on peut trouver les équations d'un gaz parfait, pour cela on peut appliquer les méthodes qui nous serviront d'avoir les fonctions thermodynamique(V))

PV=NKT

V. Fonctions thermodynamique :

Les fonctions thermodynamique sont reliées à la grande fonction de répartition qui peut être obtenue par la loi de probabilité grande canonique.

Loi de probabilité grande canonique :

On considère un système de volume fixé mis en contact avec un réservoir de température T et de potentiel chimique μ avec lequel il

échange de l'énergie et des particules. On montre que la probabilité d'observer un micro-état m est donnée par

$$Pro(m) = \frac{1}{\Psi} e^{-\beta(E_m - \mu N_m)}$$

Où E_m et N_m sont respectivement l'énergie et le nombre de particules du système quand il est dans le micro-état m . Le dénominateur, Ψ ne dépend ni du micro-état m , ni des détails du réservoir, mais seulement du système étudié, de la température et du potentiel chimique. Il est donné par normalisation de la probabilité :

$$\sum_m Pro(m) = 1, \text{ et donc } \Psi = e^{-\beta(E_m - \mu N_m)}$$

(La somme porte sur *tous* les micro-états m , quels que soient le nombre de particules ou l'énergie.)

Ce dénominateur Ψ s'appelle la **grande fonction de partition**. Le calcul de Ψ permet d'obtenir toutes les propriétés thermodynamiques du système.

En particulier, en dérivant par β et par μ , on obtient :

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = - \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \beta}$$

$$\beta \langle N \rangle = + \frac{\partial \ln \Psi}{\partial \mu}$$

De même, les variances de E et de N s'obtiennent par des combinaisons linéaires des dérivées secondes de $\ln \Psi$. Pour un système grand, thermodynamique, on vérifie que les fluctuations de E et de N sont négligeables devant leurs valeurs moyennes, et l'on peut donc confondre valeur moyenne, valeur typique, valeur la plus probable, valeur observée : $\langle E \rangle = E$ et $\langle N \rangle = N$. Pour un système de petite taille, il faut bien sûr garder les valeurs moyennes.

Connaissant la probabilité de chaque micro-état m , on peut écrire la probabilité que le Système ait N particules :

$$\text{Pour } N_m = N \quad \text{alors} \quad Pro(N) = \sum_m Pro(m) = \frac{1}{\Psi} \sum_m e^{-\beta(E_m - \mu N_m)}$$

Micro-états m tels que $N_m = N$

Micro-états m tels que $N_m = N$

Puis que N est constante donc $\text{Pro}(N)$ a pour variable E_m on retrouve alors la fonction de partition $Z(T, N, V)$:

$$\text{Pro}(N) \sum_{\substack{\text{Micro-états } m \text{ tels que} \\ N_m = N}} e^{-\beta(E_m)} e^{-\beta(-\mu N_m)} = \frac{e^{\beta(\mu N)}}{\Psi} Z(T, N, V)$$

En appliquant $\ln$ dans $\text{Pro}(N)$, on obtient :

$$\ln \ln \Psi = \beta \mu N + \ln \ln Z(T, N, V) - \ln \ln \text{Pro}(N)$$

($N \sim \langle N \rangle$ or $\text{Pro}(\langle N \rangle) \sim \frac{1}{\sqrt{V}}$, avec V la taille du système) donc on néglige $\ln \text{Pro}(N)$ devant les autres termes.

En multipliant l'expression $\ln \ln \Psi = \beta \mu N + \ln \ln Z(T, N, V)$ par $-\kappa_B T$ on trouve J (potentiel grand canonique) en fonction de $F = -\kappa_B T \ln \ln Z$ (l'énergie libre) $\Psi = e^{-\beta \mu N - \beta F}$,

$$J = F - \mu N$$

La potentielle grand canonique thermodynamique J vérifie :

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$$

En dérivant J par rapport à ses variables, on peut donc obtenir les différentes fonctions thermodynamiques:

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

En particulier, on peut vérifier que l'expression donnant N est la même que dans

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = - \frac{\partial \ln \ln \Psi}{\partial \beta}$$

$$\beta \langle N \rangle = + \frac{\partial \ln \ln \Psi}{\partial \mu}$$

En fait, les choses sont encore plus simples que ça : J est une fonction extensive qui dépend de V (extensif), de T (intensif) et de μ (intensif). J est donc nécessairement proportionnel à V .

Comme $\frac{\partial J}{\partial V} = -P$, on a

$$J = -PV \quad \text{ou} \quad \frac{PV}{k_B T} = \ln \ln \Psi .$$

(En d'autres termes, $E - TS - N\mu = -PV$).

Conclusion

En conclusion, on voit que cet ensemble est intéressant :

1. pour des systèmes avec N variables, par exemple :
 - La coexistence d'une phase gazeuse et d'une phase liquide
 - la coexistence d'une phase gazeuse et solide (c'est l'adsorption dans les 2 cas)
 - pour traiter des problèmes où le photon intervient : N est non constant (rayonnement cosmologique)
2. pour des systèmes avec N constant mais que l'on va laisser fluctuer (peu si N tend vers l'infini). N n'est plus avec une contrainte "dure" (où N est une constante fixée, comme en micro canonique) mais est une contrainte "molle"