

2- Loi de distribution grand-canonique:

a- Définitions:

La loi de distribution des probabilités des états du système grand-canonique sera établie de la même façon que dans le cas canonique. Le réservoir (Σ) avec lequel interagit le système (A) échange l'énergie totale et les particules avec ce dernier. L'ensemble étant fermé, c'est à dire, l'énergie est conservée ainsi que le nombre de particules.

Si la réunion du système et du milieu extérieur est désignée par: $(\Sigma)U(A) \equiv (\mathcal{R})$ alors:

$E_{\mathcal{R}} = C^{te}$ et $N_{\mathcal{R}} = C^{te}$. Dans l'hypothèse de la petitesse du système devant le réservoir d'énergie et des particules (le milieu), on développe comme dans le cas canonique le nombre d'états accessibles. Ainsi, un état donné du système soit $|i, N\rangle$, aura une probabilité de réalisation notée $P_{i,N}$ ou P_i tout court, telle que:

$$P_i = \frac{\Omega_{\Sigma}(E_{\Sigma}, N_{\Sigma})}{\Omega_{\mathcal{R}}(E_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}})}$$
 analogue de l'équation canonique(41). Le nombre d'états accessibles du système est calculé, d'une part, lorsque l'énergie totale $E_{\mathcal{R}}$ est constante ainsi que le nombre de particules total $N_{\mathcal{R}}$ et d'autre part, le milieu est d'énergie E_{Σ} et de nombre de particules N_{Σ} tous les deux fixés. On réalise ceci en écrivant que: $\Omega_{\Sigma} = \Omega_{\Sigma}(E_{\mathcal{R}} - E_A, N_{\mathcal{R}} - N)$ avec toujours $E_{\mathcal{R}} \gg E_A$ et $N_{\mathcal{R}} \gg N$. Le développement du logarithme de P_i s'écrit:

$$\begin{aligned} \log P_i &= -\log \Omega_{\mathcal{R}} + \log \Omega_{\Sigma}(E_{\mathcal{R}} - E_i, N_{\mathcal{R}} - N) \\ &= -\log \Omega_{\mathcal{R}} + \log \Omega_{\Sigma}(E_{\mathcal{R}}) - E_i \left[\frac{\partial \log \Omega_{\Sigma}}{\partial E} \right] - N \left[\frac{\partial \log \Omega_{\Sigma}}{\partial N} \right] + \dots \\ &= C^{te} - \frac{E_i}{K_B T} + \frac{N \mu}{K_B T} \dots \end{aligned} \quad (118)$$

Une nouvelle grandeur se voit introduire, c'est le potentiel chimique:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (119)$$

ainsi, $dE = TdS - PdV + \mu dN$ et $dF = -SdT - PdV + \mu dN$. Le potentiel

thermodynamique du système $\Phi(T, P, N) = F + PV$ peut être aussi relié au potentiel chimique à l'équilibre. Commençons d'abord par déterminer la nouvelle fonction de partition grand-canonique. En effet, (118) présente une constante que l'on détermine en normalisant la loi de probabilités grand-canonique:

$$P_{i,N} = A e^{-\beta(E_i - N\mu)} \Rightarrow P_{i,N} = \frac{e^{-\beta(E_i - N\mu)}}{\sum_i \sum_N e^{-\beta(E_i - N\mu)}} \quad (120)$$

Le dénominateur représente la fonction de partition grand-canonique de Gibbs $\mathcal{Z}$ et s'obtient par la suite de deux sommations, la première sur tous les nombres de particules suivie de la somme sur les états quantiques associés, soit:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_i e^{-\beta(E_i - N\mu)} \quad (121)$$

Dans le cas classique, l'intégrale remplace la somme sur les états quantiques, mais la somme sur les particules doit toujours persister:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \int d\Gamma_N e^{-\beta(E - N\mu)} \quad (121a)$$

Où $d\Gamma_N$ est l'élément de volume dans l'espace de phases. Si les particules sont indiscernables, on doit diviser par $N!$. Plus généralement, toutes les propriétés de factorisation de la fonction de partition établies pour un système canonique sont toujours valables pour un système grand-canonique.

On doit à présent chercher la grandeur thermodynamique fondamentale qui doit remplacer l'énergie libre. Pour cela on calcule l'entropie du système selon la définition générale:

$$\begin{aligned}
 \frac{S}{K_B} &= -\overline{\log p} = \langle \log Z + \beta H - N\mu \rangle \\
 &= \log Z + \langle \beta H - N\mu \rangle \\
 &= \log Z + \beta E - N\mu
 \end{aligned} \quad (122)$$

ce qui donne:

$$\begin{aligned}
 -K_B T \log Z &= E - TS - N\mu \\
 &= F - N\mu \\
 &= \Omega
 \end{aligned} \quad (123)$$

La fonction thermodynamique Ω est reliée directement au logarithme de la grande fonction de partition grand-canonique. C'est le **grand-potentiel** du système, défini par:

$$\Omega = -K_B T \log Z = -K_B T \log \left(\sum_i \sum_N e^{-\beta(E_{i,N} - N\mu)} \right) \quad (124)$$

En principe, la connaissance de (124) et (121) suffisent pour étudier des ensembles grand-canoniques. Il serait utile de dresser quelques grandeurs thermodynamiques intervenant dans l'étude des cas concrets: l'énergie interne E , l'énergie libre F et le potentiel thermodynamique Φ .

GRANDEUR	VARIATION
$E(S, V, N)$	$dE = TdS - PdV + \mu dN$
$F(T, V, N) = E - TS$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$
$\Phi(T, P, N) = E - TS + PV$ $= N\mu$	$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$
$\Omega(T, V, \mu) = E - TS - N\mu$ $= -PV$	$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$

De ces définitions, on peut généraliser les conditions d'équilibre entre deux sous systèmes formant un système micro-canonique. Lorsque les fluctuations de $\mathbf{N}$ sont négligeables dans les deux sous-systèmes, à l'équilibre, la température et la pression sont homogènes (identiques pour les deux). Si on suppose maintenant que $\mathbf{N}$ fluctue fortement, alors on montre facilement qu'en plus de ces deux conditions s'ajoute une troisième condition d'équilibre: le potentiel chimique est aussi homogène. En effet:

Supposons que $(\mathbf{A}) = (\mathbf{A}_1) \cup (\mathbf{A}_2)$ soit fermé avec une possibilité d'échange d'énergie et de particules entre les deux sous-systèmes. L'énergie totale et le nombre de particules total seront conservés, soient:

$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 = \mathbf{C}^{\text{te}}$ et $\mathbf{N} = \mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2 = \mathbf{C}^{\text{te}}$. Raisonnons sur l'échange de particules, l'entropie totale du système fermé sera extrémale par rapport à toute variation du nombre de particule de chaque sous-système (par exemple $(\mathbf{A}_1)$). Ainsi, on a:

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \mathbf{N}_1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{S}_1}{\partial \mathbf{N}_1} + \frac{\partial \mathbf{S}_2}{\partial \mathbf{N}_2} \frac{\partial \mathbf{N}_2}{\partial \mathbf{N}_1} = 0 \quad (125)$$

Sachant que $\mathbf{S}(\mathbf{N}) = \mathbf{S}_1(\mathbf{N}_1) + \mathbf{S}_2(\mathbf{N}_2)$ et $d\mathbf{N}_1 = -d\mathbf{N}_2$, en utilisant la définition du potentiel chimique (118-119), on trouve: $\mu_1 = \mu_2$.

Aussi, on peut donner un sens physique avancé au potentiel thermodynamique: c'est tout simplement le potentiel par particule formant le système. En effet, le potentiel thermodynamique de $\mathbf{N}$ particules est une fonction de deux variables indépendantes intensives ($\mathbf{P}$ et $\mathbf{T}$) et d'une variable extensive $\mathbf{N}$, qu'on écrit: $\Phi(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{N})$. le caractère additif des énergies en général impose que cette quantité est la somme sur tous les potentiels individuels $\Phi_i(\mathbf{T}_i, \mathbf{P}_i)$ que l'on écrit sous

$$\Phi = \sum_i \Phi_i(\mathbf{T}_i, \mathbf{P}_i)$$

la forme: . Or, à l'équilibre la température et la pression sont homogènes, c'est à dire les mêmes en tout point du système (notés $\mathbf{T}$ et $\mathbf{P}$). Le potentiel total s'écrit alors $\Phi(\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{N}) = \mathbf{N} \phi(\mathbf{T}, \mathbf{P})$ où on introduit le potentiel individuel $\phi(\mathbf{T}, \mathbf{P})$. et tenant compte du tableau précédent, on arrive finalement au

résultat: $\mu = \frac{\Phi}{\mathbf{N}}$.

Après ces définitions, une première application consiste à étudier un gaz parfait classique où on néglige complètement les interactions (paragraphe suivant). Une application aux gaz réels classiques consiste à étudier l'influence de la variation du nombre d'atomes intervenant dans une interaction: un, deux , trois corps....

b- Gaz parfait classique:

Plus brièvement, un gaz parfait atomique, qu'il est plus commode de supposer les atomes indiscernables, à la limite classique aura pour fonction de partition grand-canonique:

$$Z = \sum_N \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} \left(\int \dots \int e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \prod_j d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j \right) \quad (126)$$

On reconnaît la fonction de partition canonique du gaz parfait classique (entre les deux parenthèses) et en utilisant la propriété de factorisation de cette fonction, on aura:

$$Z = \sum_N \frac{e^{\beta\mu N}}{N!} a^N = \exp X \quad \text{avec} \quad X = a e^{\beta\mu} \quad (126a)$$

la quantité a correspond à la fonction de partition de Maxwell-Boltzmann dont l'expression a été déjà établi: $a = V(2\pi m K_B T)^{\frac{3}{2}}$. Ainsi, le grand potentiel et la pression du gaz peuvent être déduits à partir de (126a):

$$\Omega = -K_B T X = -K_B T a e^{\beta\mu} \quad (126b)$$

Le nombre de particules moyen à l'équilibre est:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = a e^{\beta\mu} \quad (126c)$$

La pression du gaz:

$$P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T,\mu} = \frac{N K_B T}{V} \quad (126d)$$

qui est l'équation d'état classique du gaz parfait. D'autres part, on sait que les particules du gaz doivent être traitées quantiquement à des basses températures.

Dans le cadre de la distribution grand-canonique, le gaz parfait quantique doit tenir compte de la nature du spin. Pour un spin entier, chaque état quantique du gaz peut accueillir un nombre variable de particules. Au contraire, lorsque le spin est demi-entier, chaque état quantique peut accueillir au maximum une particule.