

I Ensemble Canonique Ensemble grand Canonique

La physique statistique permet de faire la liaison entre les mondes microscopiques et macroscopiques. A notre échelle, on peut définir une configuration particulière d'un système macroscopique (macro état) en se donnant la valeur de toutes ses variables thermodynamiques indépendantes (la pression, le volume, la température et le nombre de particules,...).

-Un corps macroscopique est constitué d'un grand nombre de composants élémentaires que nous appelons : particules (atomes, molécules, électrons, nucléons, ...). Si l'on étudie le système au niveau de ses constituants, on s'intéresse au monde microscopique (micro état).

1-Ensemble micro canonique

Nous considérons un système de N objet microscopiques identiques : atomes, molécules, ions ou spins isolés : donc leur énergie totale E est une constante, N est supposé fixé (système fermé) ; de même que le volume V du système.

Les micro états qui sont accessibles au système sont pour lesquels l'énergie totale E appartient à l'intervalle $E_0 \leq E \leq E_0 + \delta E$. Tous les micro états sont équiprobables puisque il y a équilibre statistique.

Si Ω est le nombre de micro états accessibles, la probabilité de trouver un système dans un micro état donné est égale à $\frac{1}{\Omega}$. ($P = \frac{1}{\Omega}$) avec $\Omega = \Omega(E, V, N)$ (1)

1.1L'entropie

Soit Ω le nombre de micro états accessibles à un système dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$; l'entropie est donnée par l'équation : $S = K_B \ln \Omega$ (2)

Remarque

-L'entropie est une fonction extensive : i.e. proportionnelle à N . C'est une propriété additive.

$S = \sum_i s_i$: l'entropie totale est la somme des entropies des sous systèmes.

-Elle a les dimensions de K_B , c'est à dire d'une énergie divisé par la température, $K_B = 1.380664 \times 10^{-23} J / ^\circ K$. La distribution de probabilité microscopique s'écrit sous la forme : $P \propto e^{-S/K_B}$.

2-Ensemble Canonique

Soit un système S en équilibre thermique avec un thermostat R . Ce dernier est un système macroscopique dont la température T est constante malgré d'éventuels échange de chaleur avec S . Comme le système ($S+R$) est isolé en équilibre statistique, on peut le décrire par l'ensemble micro canonique. Soit E_0 son énergie totale (défini à δE près). Considérons un micro-état particulier $r\{j\}$ du système S , d'énergie E_r . Nous caractérisons un micro état par : le nombre r auquel est associé le niveau d'énergie E_r , et l'ensemble $\{j\}$ qui contient les autres nombres quantiques nécessaires pour définir complètement le micro état lorsque le niveau d'énergie est dégénéré. L'énergie totale est :

$$E_0 = E_R + E_r, \quad (3) \quad E_R : \text{énergie de thermostat.}$$

La probabilité d'obtenir S dans le micro état $r\{j\}$ vaut :

$$P_r = \frac{\Omega(E_0, E_r)}{\Omega_T}, \quad (4) \quad P_r \rightarrow P_{r\{j\}}$$

$\Omega(E_0, E_r)$: le nombre de micro état accessibles au système total, pour une partition particulière de E_0 entre les deux sous systèmes, est donné par :

$$\Omega(E_0, E_r) = \Omega_1(E_r) \cdot \Omega_2(E_R)$$

Où $\Omega_i(E_i)$ est le nombre de micro état accessibles au sous système i d'énergie E_i . ($i=1,2$).

$$P_r = \frac{\Omega(E_0, E_r)}{\Omega_T} = \frac{\Omega_1(E_r) \cdot \Omega_2(E_0 - E_r)}{\Omega_T}$$

L'état d'équilibre est obtenue lorsque $\Omega(E_0, E_r)$ est maximum. Cela correspond à $\Omega_1(E_r) = 1$. D'où :

$$P_r = \frac{\Omega_R(E_0 - E_r)}{\Omega_T}$$

Où $\Omega_R(E_0 - E_r)$ est le nombre de micro états accessibles à R dont l'énergie est $E_R = E_0 - E_r$. La quantité au dénominateur, Ω_T , est le nombre total de micro états accessibles au système total ($S+R$).

$$\Omega_T = \sum_r \Omega_R(E_0 - E_r) = \frac{1}{C} \quad (5)$$

C : c'est une constante puisque E_0 est constante.

$$\text{Donc : } P_r = C' \Omega_R(E_0 - E_r) \quad (6)$$

La distribution de probabilité doit être normalisée :

$$\sum_r P_r = 1 \quad (7)$$

Comme le thermostat a une nombre de degrés de liberté beaucoup plus grand que S , on a $E_r \ll E_R$. Par conséquent, on a aussi $E_r \ll E_0$. Ceci va nous permettre de développer la fonction $\text{Log} \Omega_R(E_0 - E_r)$ au voisinage de E_0 :

$$\text{Log} \Omega_R(E_0 - E_r) = \text{Log} \Omega_R(E_0) - \left(\frac{\partial \text{Log} \Omega_R}{\partial E} \right)_{E=E_0} E_r + \dots \quad (8)$$

D'après la relation fondamentale de la thermodynamique :

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (9)$$

La différentielle de l'énergie interne est la somme de termes qui sont le produit d'une fonction interne (T, P ou μ), par la différentielle de la fonction conjuguée (S, V ou N).

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (10)$$

et on a : $S = K_B \log \Omega$

$$\text{d'où : } \frac{1}{K_B T} = \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E} \right)_{V, N} = \beta \quad (11)$$

$$\text{Donc : } \log(E_0 - E_r) = \log \Omega_R(E_0) - \beta E_r \quad (12)$$

$$\text{Soit : } \Omega_R(E_0 - E_r) = \Omega_R(E_0) e^{-\beta E_r} \quad (13)$$

La quantité $\Omega_R(E_0)$ est une constante, donc :

$$P_r = C e^{-\beta E_r} \quad (14)$$

C : est une constante déterminée par la condition de normalisation :

$$\frac{1}{C} = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (15)$$

En physique statistique, on appelle la quantité $\frac{1}{C}$ la fonction de partition du système notée

$$\text{par : } Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (16)$$

On peut alors écrire :

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (17)$$

P_r est la probabilité d'obtenir le micro état r , d'énergie E_r , lorsque le système S est en équilibre statistique avec le thermostat T . Un ensemble canonique est une collection de système en équilibre statistique avec un thermostat à la température T . Le terme $e^{-\beta E_r}$ se nomme le facteur de Gibbs. La probabilité de trouver S avec une énergie E_r est égale à :

$$P(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = \frac{g_r}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (18)$$

g_r : est la dégénérescence du niveau d'énergie E_r .

Nous avons supposé jusqu'ici que le spectre en énergie du système est discret. S'il est continu, la probabilité d'obtenir une énergie comprise entre E et $E + \delta E$ est égale à :

$$P(E) = \frac{\Omega(E)}{Z} e^{-\beta E} \quad (19)$$

Où : $\Omega(E)$: est le nombre de micro états compris entre E et $E + \delta E$.

2.1-La fonction de partition

La fonction de partition joue un rôle très important en physique statistique :

$$Z = \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \quad (20)$$

Où la somme porte sur tous les niveaux d'énergies (somme sur l'indice r) et sur tous les niveaux micro états ayant l'énergie E_r (somme sur $\{j\}$). Si g_r est la dégénérescence du niveau r , on peut écrire Z comme :

$$Z = \sum_r g_r e^{-\beta E_r} \quad (21)$$

Si le spectre des niveaux d'énergie est continu, où si ceux-ci sont très rapprochés les uns des autres, Z s'écrit :

$$Z = \int g(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon \quad (22)$$

Où $g(\varepsilon)$ est la densité d'état d'énergie.

La quantité $g(\varepsilon)d\varepsilon$ est le nombre de micro état dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + \delta\varepsilon$, joue le rôle du facteur de dégénérescence g_r . $Z=Z(T, V, N)$.

2.2-Relation entre Z et les grandeurs thermodynamiques

a)L'énergie interne

L'énergie interne est la valeur moyenne de l'énergie prise sur l'ensemble canonique.

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \sum_r E_r P(E_r) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} E_r e^{-\beta E_r} \end{aligned} \quad (23)$$

En remarquant que :

$$\sum_r \sum_{\{j\}} E_r e^{-\beta E_r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z \quad (24)$$

$$\text{On trouve : } \langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad (25)$$

b) La pression

Lorsqu'un système de l'ensemble est dans un micro état d'énergie E_r : $P_r = -\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{T,N}$, la pression mesurée à l'échelle macroscopique est la valeur moyenne de cette quantité prise sur l'ensemble canonique.

$$\begin{aligned} P &= \langle P \rangle = \sum_r P_r P_r(E_r) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} -\left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) e^{-\beta E_r} \end{aligned} \quad (26)$$

En remarquant que :

$$\frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\beta e^{-\beta E_r} \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right), \text{ il vient :}$$

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial V} \left[\sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} \right] = \frac{1}{\beta Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{T,N} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{T,N} \end{aligned} \quad (27)$$

c) L'entropie

Supposons le nombre de particules constant. La fonction de partition dépend alors de deux variables T (où β) et V :

$$Z = Z(\beta, V) = Z(T, V)$$

$$d \log Z = \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \log Z}{\partial V} dV \quad (28)$$

$$\text{Soit : } d \log Z = -\langle E \rangle d\beta + \beta \langle P \rangle dV \quad (29)$$

$$\text{Or : } d(\beta \langle E \rangle) = \langle E \rangle d\beta + \beta d \langle E \rangle \quad (30)$$

Si l'on additionne (29) et (30), on obtient :

$$d(\log Z + \beta \langle E \rangle) = \beta(d \langle E \rangle + \langle P \rangle dV) \quad (31)$$

Or :

$$d \langle E \rangle = T dS - \langle P \rangle dV \quad (32)$$

D'où :

$$d(\log Z + \beta \langle E \rangle) = \beta T dS = \frac{dS}{K_B} \quad (33)$$

Ce qui conduit, après intégration, à :

$$S = K_B (\log Z + \beta \langle E \rangle) \quad (34)$$

d) L'énergie libre

L'équation (34) peut s'écrire sous la forme :

$$\langle E \rangle - TS = -K_B T \log Z \quad (35)$$

Or le premier membre représente la définition de l'énergie libre F .

$$F = -K_B T \log Z \quad (36)$$

Où
$$Z = e^{-\frac{F}{K_B T}}$$

e) Le potentiel chimique

Nous avons supposé jusqu'ici que le nombre de particules, N , du système était constant.

Supposant à présent qu'il puisse varier. Alors, $Z=Z(T, V, N)$.

En différentiant l'équation (36), on obtient :

$$\begin{aligned} dF &= -d(K_B T \log Z) \\ &= -K_B \left(\frac{\partial}{\partial T} T \log Z \right)_{V, N} dT - K_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} \log Z \right)_{T, N} dV - K_B T \left(\frac{\partial}{\partial N} \log Z \right)_{T, V} dN \end{aligned} \quad (37)$$

Or nous savons que :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (38)$$

En identifiant (37) et (38), on trouve :

$$\begin{aligned} S &= K_B \left(\frac{\partial T \log Z}{\partial T} \right)_{V, N} = K_B \log Z - K_B T \left(\frac{\partial \log Z}{\partial T} \right)_{V, N} \\ &= K_B \left[\log Z - \beta \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)_{V, N} \right] \cdot \frac{\partial}{\partial T} = -K_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \\ &= K_B [\log Z + \beta \langle E \rangle]_{T, N} \end{aligned} \quad (39)$$

$$P = K_B T \left(\frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (40)$$

$$\text{et } \mu = -K_B T \left(\frac{\partial \log Z}{\partial N} \right)_{T, V} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (41)$$

Remarque le potentiel chimique peut être calculé par la même méthode que celle utilisée pour calculer la pression moyenne. En effet, le potentiel chimique, associé au micro état r est

$$\text{donné par : } \mu = -\left(\frac{\partial E_r}{\partial N} \right)_{T, V}.$$

3- Ensemble grand canonique

Considérons un système S en contact avec un réservoir R très grand. Le petit système (micro état $N, r\{j\}$ du système S peut échanger à la fois de l'énergie et des particules).

Le réservoir est caractérisé par une température T et potentiel chimique μ . Le système ($S + R$) est isolé et en équilibre statistique. Son énergie est E_0 , son nombre de particules N_0 . Lorsque l'énergie de S est égale à $E_{N, r}$, celle du réservoir R est égale à E_R . Dans la limite thermodynamique nous avons :

$$E_0 = E_{N, r} + E_R \quad (42)$$

D'autre part, si N et N_R sont respectivement le nombre de particules contenues dans S et R , nous devons avoir :

$$N_0 = N + N_R \quad (43)$$

La probabilité $P_{N,r,\{j\}}$ d'obtenir S dans le micro état $N,r,\{j\}$ est obtenir en appliquant l'ensemble micro canonique au système $s+R$ qui est isolé :

$$P_{N,r,\{j\}} = \frac{\Omega_R(E_R, N_R)}{\Omega_T} \quad (44)$$

Où $\Omega_R(E_R, N_R)$ est le nombre de micro états accessibles au système R . Ω_T : est une constante égale au nombre total de micro états accessibles au système total ($S+R$) :

$$\Omega_T = \sum_{N,r,\{j\}} \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \frac{1}{C'} \quad (45)$$

$$\text{donc : } P_{N,r,\{j\}} = C' \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) \quad (46)$$

$$\text{Les probabilités } P_{N,r,\{j\}} \text{ sont normalisées : } \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} P_{N,r,\{j\}} = 1 \quad (47)$$

Pour obtenir l'ensemble grand canonique, on procède de manière analogue à celle qui à été utilisée pour l'ensemble canonique. (avec $E_{N,r} \ll E_R$ et $N \ll N_R$). On peut développer $\log \Omega_R(E_0 - E_N, N_0 - N)$ au voisinage de E_0, N_0 :

$$\log \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \log \Omega_R(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E}\right)_{E=E_0} E_{N,r} - \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial N}\right)_{N=N_0} + \dots \quad (48)$$

On a :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E}\right)_{E=E_0} &= \beta = \frac{1}{K_B T} \\ \left(\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial N}\right)_{N=N_0} &= -\beta \mu = -\frac{\mu}{K_B T} \end{aligned} \quad (49)$$

Par conséquent :

$$\log \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \log \Omega_R(E_0, N_0) - \beta E_{N,r} + \beta \mu N \quad (50)$$

$$\text{et } \Omega_R(E_0 - E_{N,r}, N_0 - N) = \Omega_R(E_0, N_0) e^{-\beta E_{N,r} + \beta \mu N} \quad (51)$$

Où $\Omega_R(E_0, N_0)$ est une constante. L'expression (46) peut alors s'écrire :

$$P_{N,r,\{j\}} = C e^{-\beta E_{N,r} + \beta \mu N} \quad (52)$$

Ou C est une constante que l'on détermine par la condition de normalisation Par analogie avec l'ensemble canonique, on pose :

$$\Xi = \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (53)$$

La quantité Ξ s'appelle la fonction de partition grand canonique. La probabilité $P_{N,r,\{j\}}$ s'écrit :

$$P_{N,r,\{j\}} = \frac{1}{\Xi} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (54)$$

La valeur moyenne (calculée sur l'ensemble grand canonique) d'une quantité X , lorsque le système est dans le micro état $N,r,\{j\}$ vaut :

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_r \sum_{\{j\}} X_{N,r,\{j\}} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})} \quad (55)$$

3.1- Fonctions thermodynamiques dans l'ensemble grand canonique

Le grand potentiel thermodynamique Ψ est la quantité extensive définie par :

$$\Psi = -K_B T \log \Xi \quad (56)$$

Cette équation est à rapprocher de celle reliant l'énergie libre F à la fonction de partition Z .

On a :

$$\begin{aligned} d\Psi &= -SdT - PdV - Nd\mu \\ &= \left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu \end{aligned} \quad (57)$$

On peut écrire :

$$S = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{V,\mu}, P = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu}, N = -\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (58)$$

Compte tenue des équations (58) et de la formule : $\Psi = E - TS - \mu N$, on décrit :

$$\begin{aligned} P = \langle P \rangle &= K_B T \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial V}\right)_{T,\mu} \\ N = \langle N \rangle &= K_B T \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \end{aligned} \quad (59)$$

$$S = \frac{\partial}{\partial T} (K_B T \log \Xi)_{V,\mu}$$

Ce qui permet de calculer explicitement l'énergie interne E :

$$E = K_B T^2 \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial T}\right)_{V,\mu} + K_B T \mu \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (60)$$