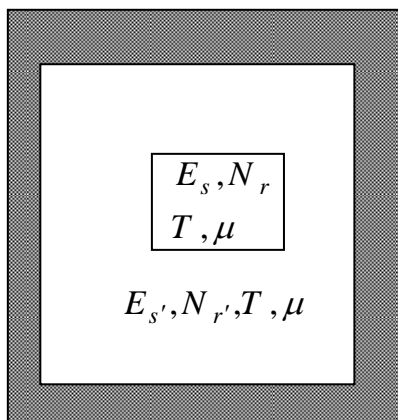


V - ENSEMBLE GRAND CANONIQUE

Il est adapté pour l'étude des systèmes en contact avec un réservoir de chaleur et de particules : l'énergie et le nombre de particules du système sont variables, leurs valeurs moyennes étant identifiées avec les quantités thermodynamiques correspondantes.

1- Equilibre entre un système et un réservoir :

Nous considérons le système S que nous étudions, de volume V , comme plongé dans un réservoir S' , avec lequel il peut échanger de l'énergie et des particules. A l'équilibre, le système et le réservoir auront une température commune T et un potentiel chimique commun μ .



Si, à un instant particulier t , le système S est dans un état caractérisé par le nombre de particules N_r et l'énergie E_s , alors le réservoir aura un nombre de particules $N_{r'}$ et une énergie $E_{s'}$ tels que

$$\begin{cases} N_r + N_{r'} = N_0 \\ E_s + E_{s'} = E_0 \end{cases}$$

l'ensemble constitué du réservoir et du système que nous étudions étant isolé.

Le système étant beaucoup plus petit que le réservoir, les valeurs de N_r et de E_s qui vont avoir une importance pratique seront de petites fractions de N_0 et de E_0 , respectivement. La probabilité P_{rs} que le

système soit dans l'état caractérisé par le nombre de particules N_r et l'énergie E_s est proportionnelle au nombre $W'(N_{r'}, E_{s'})$ de microétats correspondants du réservoir :

$$P_{rs} \propto W'(N_0 - N_r, E_0 - E_s)$$

En développant $\text{Log}(W')$ en série de Taylor autour de (N_0, E_0) , nous avons, au premier ordre:

$$\text{Log}(W'(N_0 - N_r, E_0 - E_s)) = \text{Log}(W'(N_0, E_0)) - \alpha N_r - \beta E_s$$

où les constantes α et β sont telles que :

$$\alpha = \frac{\partial \text{Log} W}{\partial N} = \frac{-\mu}{kT} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\partial \text{Log} W}{\partial E} = \frac{1}{kT}$$

La probabilité P_{rs} a donc pour expression :

$$P_{rs} = \frac{\exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{L}$$

où la grande fonction de partition L est donnée par la relation :

$$L = \sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)$$

où la sommation est effectuée sur tous les états accessibles (en énergie et en nombre de particules) au système étudié.

En introduisant la fugacité du système :

$$z = \exp(-\alpha) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

nous pouvons écrire la grande fonction de partition sous la forme :

$$L = \sum_{N_r=0}^{\infty} z^{N_r} Q_{N_r}(V, T)$$

où $Q_{N_r}(V, T)$ est la fonction de partition du système quand il a N_r particules, dans un volume V , à la température T . L est donc une somme pondérée des $Q_{N_r}(V, T)$. La dépendance de $Q_{N_r}(V, T)$ en fonction de V est liée à la dépendance de E_r en fonction de V .

2- Grandeurs thermodynamiques :

Le nombre moyen de particules \bar{N} est tel que :

$$\bar{N} = \sum_{r,s} p_{rs} N_r$$

Il a donc pour expression :

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \text{Log} L = z \frac{\partial}{\partial z} \text{Log} L$$

L'énergie moyenne du système est donnée est telle que :

$$\bar{E} = \sum_{r,s} p_{rs} E_r$$

Elle est donnée par la relation :

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Log} L$$

Le grand potentiel est donné par la relation :

$$\Omega = \frac{PV}{kT} = \text{Log} L$$

3 – Fluctuations :

Dans l'ensemble grand canonique, le nombre de particules et l'énergie sont variables. Nous mesurons les moyennes de ces grandeurs. Nous voulons en déterminer les fluctuations.

Déterminons les fluctuations sur le nombre de particules .

$$\overline{N^2} = \sum_{r,s} N_r^2 p_{rs} = \frac{1}{L} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \text{Log}(L)$$

On a alors :

$$\Delta N^2 = z \frac{\partial \bar{N}}{\partial z} = kT \left. \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right|_{V,T}$$

où μ est le potentiel chimique du système. On peut montrer que :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{kT}{V} \chi_T$$

où :

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{N,T}$$

est le coefficient de compressibilité isotherme du système.

En général χ_T est proportionnel à $N^{1/2}$; la fluctuation quadratique moyenne relative, proportionnelle à $N^{-1/2}$, est négligeable. Toutefois, dans les situations de transition de phase, et spécialement aux points critiques, χ_T peut être très grand et la fluctuation quadratique moyenne relative n'est plus négligeable.

La fluctuation quadratique moyenne relative en énergie est telle que :

$$\frac{\Delta E^2}{E^2} = \frac{kT^2}{E^2} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{z,V}$$

Après un certain nombre de calculs que nous ne détaillerons pas ici, nous obtenons :

$$\Delta E^2 = kT^2 C_V + kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} \right\}^2$$

Cette relation peut être écrite sous la forme :

$$\Delta E^2 = (\Delta E^2)_{can} + (\Delta N^2) \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} \right\}^2$$

Elle montre que la fluctuation quadratique moyenne de l'énergie dans l'ensemble grand canonique est égale à la valeur qu'elle aurait dans l'ensemble canonique, augmentée d'une contribution due au fait que le nombre de particules est maintenant variable. Les fluctuations relatives sont négligeables dans les circonstances ordinaires. Toutefois, dans les conditions des transitions de phase, ces fluctuations peuvent prendre des valeurs très grandes, dues au second terme de cette relation.

4 - Exemples :

Considérons quelques exemples d'utilisation du formalisme de l'ensemble grand canonique pour l'étude des systèmes thermodynamiques.

1°) Gaz parfait :

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la fonction de partition pour un gaz parfait formé de N particules dans un volume V , à la température T est :

$$Q_N = \frac{1}{N!} (Q_1)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

Le facteur $\frac{1}{N!}$ est lié à l'indiscernabilité des particules ; ceci vient du fait que les particules sont identiques et ne sont pas localisées.

La grande fonction de partition a pour expression :

$$L = \exp \left(\frac{zV}{\lambda^3} \right)$$

On a ainsi :

$$\frac{PV}{kT} = \frac{zV}{\lambda^3}$$

Nombre moyen de particules :

$$\bar{N} = \frac{zV}{\lambda^3}$$

Energie moyenne :

$$\bar{E} = - \frac{\partial \text{Log} L}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \bar{N} kT$$

En éliminant dans les équations de P et de \bar{N} nous avons :

$$PV = \bar{N} kT$$

qui est l'équation d'état des gaz parfaits (écrite maintenant avec le nombre moyen de particules).

2°) Solide :

Nous approximons un solide un système de N oscillateurs harmoniques à une dimension, de pulsation ω . Sa fonction de partition est :

$$Q_N = (Q_1)^{3N}$$

Dans ce cas, les particules sont localisées ; elles sont donc discernables. Q_1 est la fonction de partition d'un oscillateur à une dimension .

a) calcul classique :

L'hamiltonien d'un oscillateur à une dimension est :

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

La fonction de partition est donnée par l'expression :

$$Q_1 = \frac{1}{\beta\hbar\omega} = \frac{kT}{\hbar\omega}$$

b) Calcul quantique :

L'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension est :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

La fonction de partition est alors :

$$Q_1 = \frac{1}{2sh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}$$

Dans les deux cas, classique et quantique, la grande fonction de partition du système est :

$$L = \sum_{N=0}^{\infty} (zQ_1^3)^N = \frac{1}{1 - zQ_3}$$

où $Q_3 = Q_1^3$. Il est clair que la quantité zQ_3 doit être inférieure à 1 pour que la sommation converge.

La pression du système est :

$$P = \frac{kT}{V} \text{Log} L = -\frac{kT}{V} \text{Log}(1 - zQ_3)$$

Puisque z et T sont des variables intensives, le terme de droite dans cette égalité s'annule quand $V \rightarrow \infty$. Donc, dans la limite thermodynamiques, $P = 0$: la pression du solide est nulle.

Nombre moyen de particules :

$$\bar{N} = \frac{zQ_3}{1 - zQ_3}$$

On a donc :

$$zQ_3 = \frac{\bar{N}}{\bar{N} + 1} \approx 1$$

pour les systèmes à grand nombre de particules. On voit que cette expression nous donne :

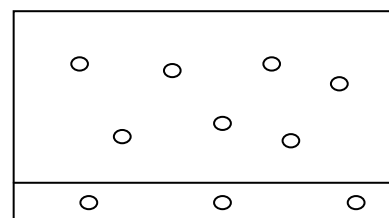
$$zQ_3 < 1.$$

La fugacité du solide est alors :

$$z \approx \frac{1}{Q_3}$$

3°) Equilibre solide- vapeur :

On peut utiliser les résultats précédents pour étudier l'équilibre d'un système possédant deux phases (solide et vapeur) contenu dans un volume V , à la température T . Puisque les deux phases sont libres d'échanger de l'énergie et des particules, un état de mutuel équilibre nécessitera que leurs températures soient égales et que leurs potentiels chimiques soient égaux ; les fugacités des deux phases sont donc égales.



Fugacité de la phase vapeur :

$$z_g = \frac{N_g}{V_g} \lambda^3$$

où N_g et V_g sont le nombre de particules et le volume de la phase gazeuse, respectivement. On négligera le volume du solide par rapport à celui du gaz et on prendra donc : $V_g \approx V$ où V est le volume total du récipient.

La fugacité du solide est :

$$z_s = \frac{1}{Q_3} = \left(2sh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right)^3$$

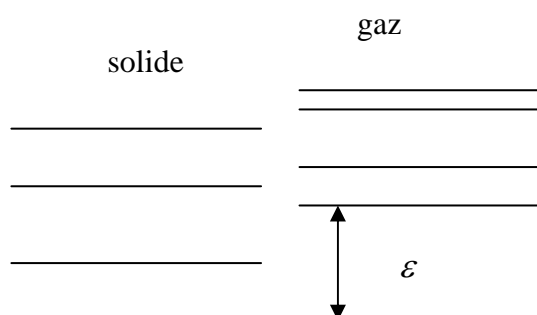
L'égalité des fugacités nous donne donc :

$$\frac{N_g}{V_g} \lambda^3 = \frac{1}{Q_3}$$

En assimilant la vapeur à un gaz parfait, sa pression sera donnée par :

$$P = \frac{N_g}{V_g} kT = \frac{kT}{\lambda^3 Q_3}$$

Il y a cependant une correction importante à effectuer : un atome dans un solide est énergétiquement plus lié qu'un atome d'un gaz ; une certaine énergie est nécessaire pour transformer un solide en atomes séparés (donc en un gaz). Soit ε la valeur de cette énergie par atome (énergie de sublimation). Les zéros des spectres d'énergie du gaz et du solide sont déplacés l'un par rapport à l'autre de la quantité ε . En adoptant le même niveau de référence, celui du solide, pour toutes les énergies, nous avons :



$$\varepsilon'_g = \varepsilon_g + \varepsilon$$

La nouvelle fonction de partition du gaz est alors :

$$Q'_1 = Q_1 \exp(-\beta\varepsilon)$$

C'est à dire :

$$Q'_1 = \frac{V}{\lambda^3} \exp(-\beta\varepsilon)$$

La pression de vapeur s'écrira alors sous la forme :

$$P = kT \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \left[2sh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right]^3 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)$$

Cette relation est en accord avec l'expérience.

L'équation :

$$\frac{N_g}{V_g} = \frac{1}{\lambda^3 Q_3}$$

nous donne N_g , nombre de particules de la phase gazeuse. Il y a formation de phase solide lorsque :

$$N \geq N_g$$

où N est le nombre de particules total. Cette condition qui peut être écrite sous la forme :

$$N \geq V \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \left[2sh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \right]^3 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

peut être aussi vue comme une contrainte sur la température T du système.