

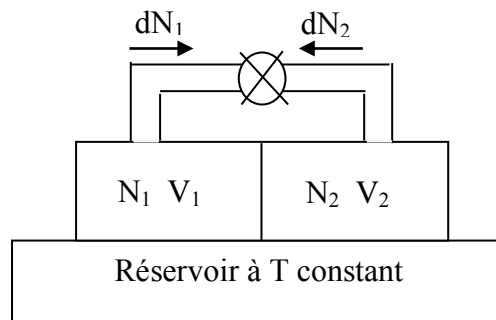
Physique Statistique

Chapitre 5 Distribution de Gibbs (Grand Canonique)

1 – Définition du potentiel chimique

Deux systèmes S1 et S2 sont en équilibre thermique, et échangent des particules entre elles.

1.1 Les potentiels chimiques μ_1 et μ_2 (Energie potentielle chimique)



A l'équilibre thermique, les deux systèmes ont la même température donc :

$$\tau_1 = \tau_2 \text{ ou } T_1 = T_2$$

Le système total est isolé à température T constante. Le nombre total de particules est constant : $N_1 + N_2 = Cte$

Quand on ouvre la vanne, il y a transfert de particules d'un système vers l'autre. Un équilibre diffusif est atteint quand dN particules sont transférées d'un système vers l'autre : $dN_2 = -dN_1 = dN$. Par définition, le travail à effectuer sur le système S1 pour transférer dN_1 particules de S1 à S2 est : $dW_{C1} = \mu_1 dN_1 = -\mu dN$.

μ est le potentiel chimique du système. Le système S2 reçoit dN_2 particules, et son énergie augmente de $dW_{C2} = \mu_2 dN_2 = \mu dN$

De manière générale, le travail chimique pour transférer dN molécules est égal à :

$$dW_C = \mu dN$$

Lorsque le nombre de particules d'un système dont le potentiel chimique est μ augmente de dN , son énergie chimique augmente de la quantité $dE_C = \mu dN$. A l'équilibre diffusif, $\mu_1 = \mu_2$.

Si les deux systèmes sont en équilibre thermique et diffusif, alors :

$$\mu_1 = \mu_2 \text{ et } \tau_1 = \tau_2 \text{ ou } T_1 = T_2$$

On peut donc écrire le deuxième principe de la thermodynamique :

$$dU = dQ + dW = \tau d\sigma - p dV + \mu dN$$

Si $V=Cte$ et $U=Cte$, alors $\tau d\sigma = -\mu dN$

On en déduit :

$$\boxed{\frac{\mu}{\tau} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U,V}}$$

Le nombre d'états accessibles au système S_1+S_2 est :

$$g(N,U) = \sum_{U_1,U_2} g_1(N_1,U_1) \cdot g_2(N_2,U_2).$$

Ceci est similaire à ce qui a été vu au chapitre 2.

A l'équilibre, le terme le plus grand de la somme ci-dessus $g_1(N_1,U_1) \cdot g_2(N_2,U_2)$ décrit le système dans sa configuration la plus probable, et donne les propriétés physiques du système total. Il y aura aussi transfert de particules, et N_1 et N_2 varient au cours du transfert ainsi que U_1 et U_2 . Donc g est une fonction de U et N .

$$g = g_1 \cdot g_2 \text{ donc à l'équilibre } dg=0$$

$$C'est à dire : dg = g_2 \cdot dg_1 + g_1 \cdot dg_2 = 0$$

En remplaçant dg_1 et dg_2 , on peut ré-écrire :

$$dg = g_2 \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} dN_1 \right] + g_1 \left[\left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} dU_2 + \left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} dN_2 \right] = 0$$

On a les relations :

$$U_1 + U_2 = Cte \quad \text{Donc :} \quad dU_1 = -dU_2$$

$$N_1 + N_2 = Cte \quad \text{Donc :} \quad dN_1 = -dN_2$$

On regroupe les termes, et on divise par $g_1 \cdot g_2$

$$\left[\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} - \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \right] dU_1 + \left[\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} - \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} \right] dN_1 = 0$$

Ou encore :

$$\left[\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} - \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \right] dU_1 = \left[\left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} - \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} \right] dN_1$$

Pour que cette égalité soit toujours vérifiée, il faut que :

$$\left[\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} - \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} \right] = 0 \quad \text{et} \quad \left[\left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial N_2} \right)_{U_2} - \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial N_1} \right)_{U_1} \right] = 0$$

Sachant que $\ln g = \sigma$, on en déduit :

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{N_2} \quad \text{Soit : } \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_2} \quad \text{Donc : } \tau_1 = \tau_2$$

$$\left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1}\right)_{U_1} = \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2}\right)_{U_2} \quad \text{Soit : } \frac{\mu_1}{\tau_1} = \frac{\mu_2}{\tau_2} \quad \text{Donc : } \mu_1 = \mu_2$$

A l'équilibre, les températures sont égales, et les potentiels chimiques sont égaux.

1.2 Potentiel chimique et énergie libre de Helmholtz

On a vu que $F=U-\tau\sigma$ donc :

$$dF = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau$$

Nous avons vu précédemment que le deuxième principe de la thermodynamique conduit à : $dU = \tau d\sigma - p dV + \mu dN$ Si V et τ sont constants, alors

$$dF = \mu dN$$

On en déduit :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,\tau}$$

1.3 Diffusion des particules

On se place à V et τ fixes. Supposons qu'au départ : $\mu_1 > \mu_2$. L'énergie libre F doit diminuer quand on va vers l'équilibre, donc $dF < 0$.

D'après la relation $dF = \mu dN$, on aura :

$$dF = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = \mu_1 dN_1 - \mu_2 dN_1 = (\mu_1 - \mu_2) dN_1$$

Comme $\mu_1 > \mu_2$, pour que $dF < 0$, il faut que $dN_1 < 0$.

Les particules diffusent du potentiel chimique le plus haut vers le plus bas.

Dimension de $\mu = [\mu]$ est une énergie, on l'exprime souvent en eV.

2 – Facteur de Gibbs – Ensemble grand canonique

Fonction de partition grand canonique

C'est la généralisation de la statistique de Boltzmann (équilibre thermique) à celle de Gibbs (équilibre diffusif).

2.1 Facteur de Gibbs

Soit un réservoir R à une température T donnée. Un système S, en équilibre diffusif avec R.

(R+S) forment un système isolé à température constante.

Le nombre de particules N_0 est constant

L'énergie totale U_0 est constante.

On suppose que le potentiel chimique du réservoir est supérieur à celui du système :

$\mu_R > \mu_S$ Ce qui signifie qu'il y a échange de particules entre R et S.

A un instant donné :

S a N particules d'énergie totale ε

R a $N_0 - N$ particules d'énergie totale $U_0 - \varepsilon$

Pour mesurer les propriétés de (R+S), on considère un ensemble de systèmes identiques (R+S), chacun dans des états accessibles de (R+S). Quelle est alors, la probabilité de trouver des systèmes où S a une énergie ε_s et N_s particules.

Rappel :

Les états accessibles de (R+S) sont :

$$g_{R+S} = \sum_S g_R(N_0 - N, U_0 - \varepsilon_s) g_S(N, \varepsilon_s)$$

La probabilité est proportionnelle aux états accessibles au réservoir R quand S est spécifié.

Si S est spécifié, alors $g_S(N, \varepsilon_s)$

$$D'où : g_{R+S} = \sum_S g_R(N_0 - N, U_0 - \varepsilon_s)$$

$$g(R) = g(N_0 - N_s, U_0 - \varepsilon_s)$$

Donc, $P(N_s, \varepsilon_s)$ est proportionnel à $g(N_0 - N, U_0 - \varepsilon_s)$, le nombre d'états accessibles de R quand S a l'énergie ε_s .

D'où on déduit :

$$\frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{g(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{g(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)}$$

C'est le rapport des probabilités de trouver le système S dans les états (N_1, ε_1) et (N_2, ε_2) .

Par définition de l'entropie on a :

$$g(N, U) = \exp(\sigma(N, U))$$

$$\text{Donc : } \frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{\exp \sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{\exp \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} = \exp \Delta \sigma$$

$$\text{Avec } \Delta \sigma = \sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)$$

On fait un développement en série de Taylor avec deux variables :

$$\sigma(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) = \sigma(N_0, U_0) - N_1 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - \varepsilon_1 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} + \dots$$

On en déduit donc :

$$\Delta \sigma = -(N_1 - N_2) \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0} + \dots$$

Or $\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U_0} \right)_{N_0}$ τ est la température du réservoir R, mais aussi de S, car ils sont en équilibre thermique.

$$\text{Or } \frac{\mu}{\tau} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N_0} \right)_{U_0}$$

$$\text{D'où : } \Delta \sigma = \left(\frac{N_1 - N_2}{\tau} \right) \mu - \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\tau} \right)$$

$$\text{On en déduit : } \frac{P(N_1, \varepsilon_1)}{P(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{\exp \frac{N_1 \mu - \varepsilon_1}{\tau}}{\exp \frac{N_2 \mu - \varepsilon_2}{\tau}}$$

$$P(N, \varepsilon) \text{ est proportionnel au facteur de Gibbs } \exp \frac{N \mu - \varepsilon}{\tau}$$

Le facteur de Boltzmann vaut pour comparaison $\exp \frac{-\varepsilon}{\tau}$

Gibbs est la distribution Grand Canonique, alors que Boltzmann est la distribution Canonique.

2.2 Fonction de partition Grand Canonique

De la même manière que pour la fonction de partition Canonique, nous calculons :

$$Z(\mu, \tau) = \sum_N \sum_{\varepsilon_s} \exp \frac{N \mu - \varepsilon_s}{\tau}$$

C'est la somme de tous les facteurs de Gibbs correspondant aux états possibles de S ayant N particules et d'énergie $\varepsilon_s(N)$

La probabilité d'avoir le système dans l'état (N, ε_s) sera :

$$P(N, \varepsilon_s) = \frac{\exp \frac{N \mu - \varepsilon_s}{\tau}}{Z(\mu, \tau)}$$

$$\text{Car : } \sum_N \sum_{\varepsilon_s} P(N, \varepsilon_s) = 1$$

2.3 Nombre moyen de particules

Rappel :

$$\text{Notation on écrira plus simplement : } \sum_N \sum_{\varepsilon_s} = \sum_{N, \varepsilon_s}$$

La valeur moyenne d'une fonction est donnée par :

$$\bar{f} = \overline{f(N, \varepsilon_s)} = \sum_{N, \varepsilon_s} f(N, \varepsilon_s) \cdot P(N, \varepsilon_s)$$

$$\bar{N} = \sum_{N, \varepsilon_s} \frac{N \exp \frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}}{Z(\mu, \tau)} \quad \text{avec } Z(\mu, \tau) = \sum_{N, \varepsilon_s} \exp \frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}$$

$$\text{donc } \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \frac{1}{\tau} \sum_{N, \varepsilon_s} N \exp \frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}$$

$$\text{D'où } \bar{N} = \tau \left(\frac{\partial Z}{\partial \mu} \right) \frac{1}{Z}$$

$$\text{Donc } \boxed{\bar{N} = \tau \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)}$$

C'est le nombre moyen de particules dans le système S à T donnée en équilibre diffusif avec le réservoir R.

$$\text{On appelle } \boxed{\lambda = \exp \frac{\mu}{\tau}} \text{ l'activité absolue}$$

$$\text{D'où } \bar{N} = \tau \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right) = \tau \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} \right) \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu} \right)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \mu} = \frac{1}{\tau} \exp \frac{\mu}{\tau}$$

$$\text{D'où } \bar{N} = \tau \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} \right) \frac{1}{\tau} \exp \frac{\mu}{\tau}$$

$$\text{Finalement : } \boxed{\bar{N} = \lambda \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} \right)}$$

2.4 Energie du système à l'équilibre diffusif

$$U = \overline{\varepsilon_s} = \sum_{N, \varepsilon_s} P(N, \varepsilon_s) \varepsilon_s = \sum_{N, \varepsilon_s} \frac{\varepsilon_s \exp \frac{N\mu - \varepsilon_s}{\tau}}{Z}$$

$$\text{Cherchons } \overline{N\mu - \varepsilon_s} = \overline{N\mu} - \overline{\varepsilon_s} = \overline{N\mu} - U$$

$$\text{Donc : } \overline{N\mu - \varepsilon_s} = \sum_{N, \varepsilon_s} \frac{(N\mu - \varepsilon_s) \exp \beta(N\mu - \varepsilon_s)}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{\tau}$$

or
$$U = \overline{N}\mu - \overline{N\mu - \epsilon_s}$$

donc
$$U = \overline{N}\mu - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

or nous avons vu que
$$\overline{N} = \tau \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)$$

D'où
$$U = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z$$

C'est l'énergie du système à l'équilibre diffusif.

En comparaison :
$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$
 Pour l'équilibre diffusif

2.5 Energie libre de Gibbs

L'énergie libre de Helmholtz décrit le système à volume et température constants. Cependant beaucoup d'expériences de la physique sont réalisés à pression et température constants.

On introduit pour cela l'énergie libre de Gibbs :

$$G = U - \tau\sigma + pV$$

Soit un système en contact thermique avec un réservoir à la température τ constante, tel que le nombre de particules N soit constant. Supposons que τ et p soient constants.

On aura : $dG = dU - \tau d\sigma + p dV$

On avait vu que $\tau d\sigma = dU - \mu dN + p dV$

Donc $dG = \mu dN$

Comme $N = \text{Cte}$ alors $dG = 0$

G est l'extremum pour toutes les variations à τ et p constants

En fait G doit être minimum, car $d\sigma > 0$

L'équilibre d'un système en contact avec un réservoir à température constante et à pression constante est tel que G est minimum.

3 Fonction de partition grand canonique classique

Au chapitre 4, nous avons vu que :

$$Z_N = \frac{2^N}{N! \hbar^{3N}} \iiint \exp(-\beta H(q_i, p_i)) dp_i \cdot dq_i$$

Z_N est la fonction de partition canonique du système de N particules. Dans le cas d'un équilibre diffusif entre un système S de volume V et un réservoir R de particules à la température T , de potentiel chimique μ , la fonction de partition grand canonique sera :

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N \quad \text{avec } \lambda = e^{\beta\mu}$$

La probabilité pour que le système soit dans l'état caractérisé par l'hamiltonien H_N , et un nombre de particules N dans l'espace des phases de volume $d\Gamma$ est donné par :

$$P(N, T) d\Gamma = \frac{e^{-\beta(H_N - N\mu)}}{Z} \frac{2^N d\Gamma}{N! \hbar^{3N}}$$