

COURS DE PHYSIQUE STATISTIQUE

L'ensemble grand-canonique

Equation de Boltzmann

Christian Carimalo

Chapitre 1

L'ensemble grand-canonique

1.1 Introduction

Pour fixer les idées, considérons un fluide formé d'un seul type de particules.

Tous les raisonnements concernant le comportement macroscopique de ce système reposaient jusqu'à présent sur l'hypothèse que le nombre de particules était bien connu. En fait, pour un tel système macroscopique, on ne peut pas plus déterminer avec précision le nombre exact de ses constituants que par exemple son état initial. Cette incertitude résulte de l'impossibilité expérimentale de connaître exactement ce nombre. Malgré les perfectionnements des procédés de pesée, il existe toujours une marge d'incertitude, due non seulement aux mesures elles-mêmes et aux inévitables perturbations extérieures, mais aussi à d'autres causes telles que l'adsorption par les parois du récipient ou la présence d'impuretés.

Il est donc naturel de faire entrer dans les raisonnements ce nouveau facteur d'incertitude. D'un point de vue calculatoire, cela présente beaucoup d'avantages. On sait en effet que l'évaluation de la fonction de partition dans l'ensemble canonique doit tenir compte du fait que le nombre de constituants est fixé. Cette contrainte complique considérablement les calculs. Comme nous le verrons, le calcul rigoureux de la fonction de partition canonique d'un gaz parfait est simplifié lorsque cette contrainte est levée.

Dorénavant, nous considérerons donc le nombre de constituants d'un système comme l'une de ses variables internes pouvant fluctuer, au même titre que son énergie interne dans l'ensemble canonique par exemple. A priori, ce nombre pourra prendre toutes les valeurs possibles depuis zéro jusqu'à l'infini. Ces limites peuvent paraître abusives. Il est vrai que si l'on assimile les constituants à des points matériels, leur nombre n'est effectivement pas limité supérieurement. Par contre, si on leur attribue un cœur dur, leur nombre sera limité par les dimensions du récipient qui les contient. Concernant la limite inférieure zéro, on peut se demander quel est l'intérêt et même la justification de considérer des configurations à très faible teneur en constituants alors qu'il est question d'étudier des systèmes macroscopiques.

Pour répondre à ces remarques, on peut adopter un point de vue pragmatique. Concernant la limite supérieure du nombre de constituants, on peut rétorquer que de toute façon elle ne peut être connue avec précision si, par exemple, le volume du récipient lui-même ne l'est pas. Concernant la limite inférieure qui peut effectivement paraître exotique pour l'étude d'un système soi-disant macroscopique, la probabilité qui lui sera attribuée est une quantité très utile à connaître, même si elle est très petite. En outre, nous verrons que le formalisme grand-canonique peut s'appliquer aussi à des systèmes à teneur réduite. Enfin, on peut également avancer que dans les raisonnements de statistique il est toujours commode d'attribuer des probabilités aux situations a priori impossibles, les probabilités correspondantes étant évidemment incommensurablement petites, voire nulles !

Pour rendre compte des variations possibles du nombre N de constituants d'un système A , on imaginera celui-ci couplé non seulement à un thermostat avec lequel il peut échanger de l'énergie par transfert de chaleur comme dans l'ensemble canonique, mais aussi à un réservoir de particules avec

lequel il pourra échanger librement ses constituants.

Ceci conduit à définir, selon la méthode de Gibbs, un nouvel ensemble statistique, l'ensemble grand-canonique, qui permet d'étudier de manière générale les systèmes thermodynamiques ouverts¹. Dans cette nouvelle description, les variables externes fixées par le monde extérieur seront la température, le volume et le potentiel chimique, auxquelles correspondent les variables internes fluctuantes énergie, pression et nombre de constituants, respectivement. Il est utile de rappeler ici que les fluctuations des variables internes n'empêchent nullement de définir avec précision l'état d'équilibre thermodynamique du système macroscopique étudié, état qui, lui, est caractérisé par les valeurs moyennes des variables fluctuantes. Comme nous le verrons, ces fluctuations sont liées à des lois de probabilité à maxima très pointus.

1.2 Etablissement de l'ensemble grand-canonique

1.2.1 Rappels sur la méthode des ensembles de Gibbs

Suivant la méthode de Gibbs, on imagine une assemblée (fictive), appelée *ensemble*, comportant un très grand nombre de systèmes tous identiques au système thermodynamique A que l'on veut étudier, et placés dans les mêmes conditions physiques que celui-ci. Chacune des répliques de A peut occuper tous les états microscopiques (a) de A compatibles avec les contraintes extérieures imposées à A . Dans cet ensemble, la fréquence statistique d'occurrence d'un événement, ici occupation d'un état microscopique donné, est définie comme le rapport entre le nombre des systèmes de l'ensemble où l'événement est réalisé et le nombre de systèmes dans l'ensemble (rapport "cas favorables/cas possibles"). En passant à la limite d'un nombre de répliques infini dans l'ensemble de Gibbs, on admet la convergence de toutes les fréquences statistiques vers des lois de probabilité ω_a , lois qu'il s'agit de trouver. Dans ce formalisme, on assimile la valeur X_0 observée pour une certaine grandeur macroscopique X lorsque le système A est à l'équilibre thermodynamique, à la moyenne statistique $\langle X \rangle$ de cette grandeur dans l'ensemble de Gibbs :

$$X_0 = \langle X \rangle = \sum_a X_a \omega_a \quad (1.1)$$

1.2.2 Etablissement de la loi de probabilité grand-canonique

Considérons un système ouvert A dont nous supposons, pour simplifier l'exposé, qu'il ne comporte qu'une seule espèce de particules. Pour traduire le fait que le nombre de particules de A peut varier, nous envisagerons un ensemble de Gibbs comportant un réservoir de particules de même espèce que celles de A et qui jouera, pour ces échanges de particules, un rôle analogue à celui du thermostat considéré dans l'ensemble canonique pour les échanges d'énergie.

Ce nouvel ensemble, appelé *ensemble grand-canonique*, fera donc intervenir un milieu extérieur R qui servira à la fois de thermostat et de réservoir de particules. Comme on sait, le thermostat est caractérisé par sa température T , qui est fixée. Le réservoir de particules, quant à lui, sera caractérisé par un *potentiel chimique*, μ , lui aussi fixé. Nous supposons aussi que le volume de A est fixé à la valeur V_a . Dans cet ensemble, la probabilité ω_a de trouver une réplique de A dans un état (a) pour lequel le nombre de particules est N_a et l'énergie est $E_a(V_a, N_a)$ est une fonction $\omega_a(N_a, E_a)$ de ces deux variables.

Il est équivalent de considérer que le système de base dont les répliques constituent l'ensemble grand-canonique est l'association du système A et du thermostat-réservoir R . Soit S ce super-système. Selon ce point de vue, les répliques de S constituent chacune un système isolé auquel on peut appliquer la description microcanonique, sous la condition que S soit bien de nature macroscopique, ce qui est le cas dès lors qu'on suppose que R est bien macroscopique. A cet égard, on voit qu'il n'est pas a priori

¹C'est-à-dire pouvant échanger des particules, comme par exemple les corps réactifs d'une réaction chimique.

indispensable que le système A soit aussi macroscopique. Ceci peut servir de réponse à l'objection concernant la considération de systèmes à faible teneur.

Ici encore, nous supposons que le couplage énergétique entre A et R , bien que nécessaire pour réaliser leur équilibre mutuel, est toutefois suffisamment faible pour que soient vérifiés les deux points suivants

♠ D'une part, que A et R conservent chacun leur individualité et peuvent être considérés comme statistiquement indépendants. On suppose donc qu'il sera possible de définir une loi de probabilité $\omega_a^A(N_a, E_a)$ de trouver A dans un état (a) où le nombre de particules est N_a et l'énergie $E_a(V_a, N_a)$, qui soit indépendante des états que peut occuper le réservoir. Pour ce dernier, on supposera de même qu'il est possible de définir une loi de probabilité $\omega_r^R(N_r, E_r)$ de le trouver dans un état (r) où le nombre de particules est N_r et l'énergie $E_r(V_r, N_r)$, qui soit, de son côté, indépendante des états de A . On peut déjà noter que si A et R ont des tailles comparables, l'un et l'autre jouent des rôles tout à fait symétriques et les lois de probabilité qui leur sont alors attachées sont certainement du même type.

♠ D'autre part, que l'énergie d'interaction de A et R puisse être négligée, devant l'énergie de R et devant celle de A . Sous cette condition, l'énergie totale E_s du système S pourra donc être écrite avec une excellente approximation comme la somme des énergies propres de A et de R , soit

$$E_s \approx E_r + E_a \quad (1.2)$$

Considérons donc un état (s) de S , correspondant à une énergie donnée E ² et à un nombre de particules donné N . Cet état (s) est réalisé par la combinaison d'un état (a) de A et d'un état (r) de R dont les énergies respectives E_a et E_r d'une part et les nombres respectifs de particules N_a et N_r d'autre part sont tels que

$$E = E_r + E_a \quad (1.3)$$

et

$$N = N_r + N_a \quad (1.4)$$

L'énergie totale E et le nombre total de particules N étant fixés, ces deux relations représentent en fait la seule corrélation entre A et R .

Comme on sait, l'équilibre du système macroscopique isolé S est caractérisé par le fait que son entropie y prend une valeur maximum, ce qui est réalisé par une loi de probabilité attribuant le *même poids statistique* à tous les états de S . La probabilité de trouver S dans l'état (s) est donc *indépendante* de l'état (s) et donnée par

$$\omega_s^S(E, N) = \frac{1}{\Gamma_S(E, N)} \quad (1.5)$$

où $\Gamma_S(E, N)$ est le nombre d'états d'énergie E et de nombre de particules N , que peut occuper S . L'hypothèse d'indépendance statistique de A et R conduit à écrire cette probabilité comme le produit des probabilités des états (a) et (r) :

$$\omega_s^S(E, N) = \omega_a^A(E_a, N_a) \omega_r^R(E_r, N_r) \quad (1.6)$$

On notera en passant que l'absence de corrélation entre les deux lois de probabilité des sous-systèmes A et R de S maximise également l'entropie de S .³

Il est remarquable que la relation fonctionnelle (1.6) ci-dessus suffise pour trouver les lois de probabilités de A et R . En effet, on a tout d'abord

$$\log \omega_s^S(E, N) = -\log \Gamma_S(E, N) = \log \omega_a^A(E_a, N_a) + \log \omega_r^R(E_r, N_r) \quad (1.7)$$

²En fait une énergie comprise entre $E - \delta E/2$ et $E + \delta E/2$.

³Voir à ce sujet le cours de LP202, chapitre 5.

En différentiant cette dernière relation, on trouve

$$-\frac{\partial \log \Gamma_S}{\partial E} dE - \frac{\partial \log \Gamma_S}{\partial N} dN = \frac{\partial \log \omega_a^A}{\partial E_a} dE_a + \frac{\partial \log \omega_a^A}{\partial N_a} dN_a + \frac{\partial \log \omega_r^R}{\partial E_r} dE_r + \frac{\partial \log \omega_r^R}{\partial N_r} dN_r \quad (1.8)$$

et comme $dE = dE_a + dE_r$, $dN = dN_a + dN_r$, il vient, par identification⁴ :

$$-\frac{\partial \log \Gamma_S}{\partial E} = \frac{\partial \log \omega_a^A}{\partial E_a} = \frac{\partial \log \omega_r^R}{\partial E_r} = -\beta_{AR} \quad (1.9)$$

et

$$-\frac{\partial \log \Gamma_S}{\partial N} = \frac{\partial \log \omega_a^A}{\partial N_a} = \frac{\partial \log \omega_r^R}{\partial N_r} = \lambda_{AR} \quad (1.10)$$

où les deux paramètres β_{AR} et λ_{AR} sont manifestement *indépendants* des états (a) et (r), et ne dépendent que de E et N . On en déduit, par intégration, les lois de probabilités pour A et R :

$$\log \omega_a^A = -\beta_{AR} E_a + \lambda_{AR} N_a + \text{constante}_A \quad (1.11)$$

$$\log \omega_r^R = -\beta_{AR} E_r + \lambda_{AR} N_r + \text{constante}_R \quad (1.12)$$

soit

$$\omega_a^A(E_a, N_a) = \frac{1}{Z_A} \exp(-\beta_{AR} E_a + \lambda_{AR} N_a) \quad (1.13)$$

et

$$\omega_r^R(E_r, N_r) = \frac{1}{Z_R} \exp(-\beta_{AR} E_r + \lambda_{AR} N_r) \quad (1.14)$$

où les constantes Z_A et Z_R sont fixées par la condition de normalisation des probabilités. Comme attendu, les lois de probabilités de A et de R sont semblables. Il est intéressant de noter que la loi de probabilité de S prend aussi une forme similaire

$$\omega_s^S(E, N) = \omega_a^A(E_a, N_a) \omega_r^R(E_r, N_r) = \frac{1}{Z_S} \exp(-\beta_{AR} E + \lambda_{AR} N) \quad (1.15)$$

où l'on a posé $Z_S = Z_A Z_R$. Or, selon la description microcanonique de S , son entropie S_S est liée à Γ_S par la relation de Boltzmann

$$S_S(E, N) = k_B \log \Gamma_S(E, N) \quad (1.16)$$

k_B étant la constante de Boltzmann. D'un autre coté, la Thermodynamique usuelle lie l'entropie S_S , l'énergie interne E et l'enthalpie libre G_S par la relation

$$G_S = E - T_S S_S + P_S V_S \quad (1.17)$$

où T_S , P_S et V_S sont la température, la pression et le volume occupé par S , respectivement. En outre, l'enthalpie libre s'exprime en fonction du potentiel chimique *par particule* μ_S de S comme

$$G_S = \mu_S N \quad (1.18)$$

On en déduit alors

⁴Les deux relations ci-après peuvent être considérées comme les conditions d'équilibre thermodynamique, de nature grand-canonique, des systèmes A et R : la première traduit l'égalité de leurs températures, la seconde l'égalité de leurs potentiels chimiques. Nous aurions pu envisager aussi la dépendance vis-à-vis du volume, et obtenir alors la condition d'égalité des pressions.

$$S_S(E, N) = -k_B \log \omega_s^S(E, N) = -k_B (-\beta_{AR} E + \lambda_{AR} N - \log Z_S) = (E + P_S V_S - \mu_S N) / T_S \quad (1.19)$$

Cette dernière relation nous conduit à faire les identifications suivantes :

$$\begin{aligned} \beta_{AR} &= \frac{1}{k_B T_S} \\ \lambda_{AR} &= \beta_{AR} \mu_S \\ Z_S &= \exp(\beta_{AR} P_S V_S) \end{aligned} \quad (1.20)$$

Le réservoir ne mérite son nom que s'il est incommensurablement grand, ce qui nous amène à envisager la situation pour laquelle $E_r \gg E_a$ et $N_r \gg N_a$, conditions censées rendre compte de l'immensité du réservoir.⁵

Dans cette situation, il n'y a quasiment plus aucune différence entre le super-système S et le thermostat-réservoir R . La température micro-canonique T_S de S s'identifie alors à la température T du thermostat R , et le potentiel chimique μ_S de S s'identifie au potentiel chimique μ du réservoir de particules R . C'est à cette limite que correspond l'ensemble grand-canonique de Gibbs. Pour cet ensemble, la loi de probabilité du système A est donc, en posant $\beta = \frac{1}{k_B T}$,

$$\omega_a^A(E_a, N_a) = \frac{1}{Z_A} \exp[\beta(\mu N_a - E_a)] \quad (1.21)$$

où

$$Z_A = \sum_a \exp[\beta(\mu N_a - E_a)] \quad (1.22)$$

est la *fonction de partition grand-canonique* du système A . Celle-ci peut d'ailleurs être réexprimée de la façon suivante. On se rappelle que la fonction de partition de l'ensemble canonique s'écrit

$$Z_{N_A}^A = \sum_{a_{N_A}} \exp(-\beta E_a(N_A, V_A)) \quad (1.23)$$

où la somme est étendue à tous les états (a_{N_A}) de A pour lesquels le nombre de particules est fixé et égal à N_A . Définissons alors la *fugacité* ϕ ⁶, appelée aussi quelquefois *activité*, par

$$\phi = \exp(\beta\mu) \quad (1.24)$$

La fonction de partition grand-canonique s'exprime alors comme une série entière de ϕ :

$$Z_A = \sum_{N_A=0}^{\infty} \phi^{N_A} Z_{N_A}^A \quad (1.25)$$

Cette dernière identité conduit naturellement à définir la probabilité globale de trouver le système A avec un nombre N_A de constituants par

$$\Pi_{N_A} = \frac{1}{Z_A} \phi^{N_A} Z_{N_A}^A \quad (1.26)$$

probabilité à partir de laquelle on peut notamment calculer le nombre moyen $\langle N_A \rangle$ de particules pour A dans l'ensemble grand-canonique :

$$\langle N_A \rangle = \sum_{N_A=0}^{\infty} N_A \Pi_{N_A} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \mu} \right)_{\beta} = \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \log \phi} \right)_{\beta} \quad (1.27)$$

⁵Sur le plan théorique, il s'agit de la limite lorsque $E_r \rightarrow \infty$, $N_r \rightarrow \infty$, le rapport E_r/N_r restant toutefois fixé.

⁶Appellation due au physico-chimiste américain G. N. Lewis.

On notera que la probabilité de ne trouver *aucune* particule dans A (système "vide") est simplement l'inverse de la fonction de partition grand-canonique :

$$\Pi_0 = \frac{1}{Z_A} \quad (1.28)$$

La loi de probabilité grand-canonique peut également être déduite par un autre procédé. On sait que la probabilité de trouver le système A dans un état (a) est proportionnelle au nombre de possibilité de réaliser cet état à l'intérieur du super-système S . Comme tous les états du système *isolé* S sont équiprobables, le nombre cherché est aussi le nombre d'états (r) du réservoir R que l'on peut associer à l'état (a) de A , sous les seules contraintes que le l'énergie de R soit $E - E_a$ et que le nombre de particules de R soit $N - N_a$. C'est donc en fait le nombre total $\Gamma_R(E - E_a, N - N_a)$ d'états accessibles de R , lorsque celui-ci a l'énergie $E - E_a$ et comporte un nombre de particules égal à $N - N_a$. Ceci peut d'ailleurs être directement obtenu à partir de la relation (1.6) : en sommant sur tous les états possibles de R on obtient en effet

$$\begin{aligned} \sum_r \omega_s^S(E, N) &= \frac{1}{\Gamma_S(E, N)} \sum_r 1 = \frac{\Gamma_R(E - E_a, N - N_a)}{\Gamma_S(E, N)} = \\ &= \omega_a^A(E_a, N_a) \sum_r \omega_r^R(E_r, N_r) = \omega_a^A(E_a, N_a) \end{aligned} \quad (1.29)$$

D'après la relation de Boltzmann, le nombre Γ_R est

$$\Gamma_R = \exp(S_R(E - E_a, N - N_a)/k_B) \quad (1.30)$$

où $S_R(E - E_a, N - N_a)$ est l'entropie de R , pour les conditions requises. Comme on suppose $E \gg E_a$ et $N \gg N_a$, on peut effectuer un développement de S_R , limité au premier ordre en E_a et N_a ⁷ :

$$S_R(E - E_a, N - N_a) \approx S_R(E, N) - E_a \left(\frac{\partial S_R}{\partial E} \right)_N - N_a \left(\frac{\partial S_R}{\partial N} \right)_E \quad (1.31)$$

Or, T et μ étant respectivement la température et le potentiel chimique *par particule* de R , on a

$$\left(\frac{\partial S_R}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{T}, \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S_R}{\partial N} \right)_E = -\frac{\mu}{T} \quad (1.32)$$

On obtient donc, à la limite,

$$\omega_a^A(E_a, N_a) = \text{constante} \cdot \exp[\beta(\mu N_a - E_a)] \quad (1.33)$$

la constante servant ensuite à normaliser les probabilités. L'avantage de cette dernière méthode est qu'elle permet de voir plus clairement comment s'opère le passage à la limite d'un réservoir infini.

Il existe enfin une troisième méthode pour trouver, au moins formellement, la loi de probabilité grand-canonique. Envisageons, d'une façon générale, un système ouvert A en contact avec un thermostat-réservoir de particules, et pour lequel on suppose fixées les valeurs moyennes U_A de l'énergie et $\langle N_A \rangle$ du nombre de particules. Posons-nous alors le problème de trouver quelle est, sous ces conditions, la loi de probabilité ω_a des états microscopiques (a) de A qui rend maximum l'entropie de A définie par

$$S_A = -k_B \sum_a \omega_a^A \log \omega_a^A \quad (1.34)$$

Le problème mathématique posé est donc celui de trouver les valeurs des paramètres ω_a donnant un extremum de S_A , ces paramètres étant liés entre eux par les trois relations

⁷Les dérivées de S_R d'ordre supérieur à 1 tendent vers zéro lorsque N tend vers l'infini. On peut s'en convaincre facilement en utilisant les caractères extensifs de l'entropie, de l'énergie et bien sûr du nombre de constituants, selon lesquels une dérivée telle que $\left(\frac{\partial^2 S_R}{\partial E^2} \right)_N$ par exemple est nécessairement proportionnelle à $1/N$.

$$\sum_a \omega_a^A = 1, \quad U_A = \sum_a \omega_a^A E_a, \quad \langle N_A \rangle = \sum_a \omega_a^A N_a \quad (1.35)$$

En appliquant la méthode bien connue des multiplicateurs de Lagrange, on trouve que les valeurs cherchées des paramètres doivent satisfaire l'équation

$$\sum_a d\omega_a^A [\log \omega_a^A - \lambda N_a + \beta E_a - \alpha] = 0 \quad (1.36)$$

où les différentielles $d\omega_a^A$ doivent ici être considérées comme indépendantes. Il s'ensuit que l'on doit avoir

$$\log \omega_a^A - \lambda N_a + \beta E_a - \alpha = 0 \quad \text{pour chaque } (a) \quad (1.37)$$

soit

$$\omega_a^A = \exp[\alpha - \beta E_a + \lambda N_a] \quad (1.38)$$

Sous réserve de l'identification des paramètres α , β et λ , on obtient bien le même type de loi de probabilité. L'avantage de cette méthode est de permettre de mettre en évidence le fait que cette loi de probabilité correspond bien à un extremum d'entropie. Vérifions qu'il s'agit bien d'un maximum de S_A . Soit S'_A la valeur de l'entropie obtenue avec une loi de probabilité $\omega'_a = \omega_a^A + \delta\omega_a^A$ voisine de ω_a^A ($|\delta\omega_a^A| \ll \omega_a^A$). On a

$$\begin{aligned} -\frac{S'_A}{k_B} &= \sum_a (\omega_a^A + \delta\omega_a^A) \log(\omega_a^A + \delta\omega_a^A) = \sum_a [(\omega_a^A + \delta\omega_a^A) \log \omega_a^A + \\ &(\omega_a^A + \delta\omega_a^A) \log(1 + \delta\omega_a^A/\omega_a^A)] = -\frac{S_A}{k_B} + \sum_a \delta\omega_a^A \log \omega_a^A + \sum_a \omega_a^A \left[\frac{\delta\omega_a^A}{\omega_a^A} - \right. \\ &\left. \frac{1}{2} \left(\frac{\delta\omega_a^A}{\omega_a^A} \right)^2 + \dots \right] + \sum_a \left[\frac{(\delta\omega_a^A)^2}{\omega_a^A} + \dots \right] \approx -\frac{S_A}{k_B} + \sum_a \delta\omega_a^A \log \omega_a^A + \sum_a \delta\omega_a^A + \\ &\frac{1}{2} \sum_a \frac{(\delta\omega_a^A)^2}{\omega_a^A} \end{aligned} \quad (1.39)$$

Mais (normalisation des probabilités)

$$\sum_a \omega'_a - \sum_a \omega_a^A = \sum_a \delta\omega_a^A = 1 - 1 = 0 \quad (1.40)$$

et

$$\sum_a \delta\omega_a^A \log \omega_a^A = 0 \quad (1.41)$$

puisque les ω_a^A réalisent un extremum de l'entropie de A . Il s'ensuit que

$$S_A - S'_A \approx \frac{k_B}{2} \sum_a \frac{(\delta\omega_a^A)^2}{\omega_a^A} \geq 0 \quad (1.42)$$

et S_A représente bien un maximum de l'entropie.

1.3 Dédution des propriétés thermodynamiques à partir de la distribution grand-canonique

Les grandeurs macroscopiques de la Thermodynamique seront identifiées ici encore aux moyennes d'ensemble, calculées selon la loi de probabilité de l'ensemble grand-canonique établie précédemment :

$$\omega_a^A(E_a, N_a) = \frac{1}{Z_A} \exp[\beta (\mu N_a - E_a)]$$

où nous supposons établis l'identification de μ comme le potentiel chimique *par particule* imposé par le réservoir de particules et la relation entre β et la température T imposée par le thermostat, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B étant la constante de Boltzmann. Ceci sera justifié par la cohérence des résultats qui vont suivre.

Ainsi, l'énergie interne U_A du système A étudié sera identifiée à la moyenne

$$U_A = \sum_a \omega_a^A E_a \quad (1.43)$$

et le nombre total moyen de particules dans A à

$$N_0 = \sum_a \omega_a^A N_a \quad (1.44)$$

Il est habituel d'exprimer la fonction de partition Z_A sous la forme

$$Z_A = \exp(-\beta \Omega_A) \quad (1.45)$$

et de définir ainsi le *grand potentiel* Ω_A par

$$\Omega_A = -\frac{1}{\beta} \log Z_A \quad (1.46)$$

qui a la dimension d'une énergie.

Quant à l'entropie, elle est définie comme la valeur moyenne de $-k_B \log \omega_a$:

$$S_A = \langle -k_B \log \omega_a^A \rangle = -k_B \sum_a \omega_a^A \log \omega_a^A \quad (1.47)$$

Le lien entre ces grandeurs peut être établi à partir de cette expression de S_A , en explicitant les ω_a :

$$-\frac{S_A}{k_B} = \sum_a \omega_a [-\log Z_A + \beta \mu N_a - \beta E_a] = \beta \Omega_A + \beta \mu N_0 - \beta U_A \quad (1.48)$$

d'où

$$\Omega_A = U_A - TS_A - \mu N_0 \quad (1.49)$$

Il est également possible de déduire des valeurs moyennes à partir de dérivées de la fonction de partition Z_A , qui joue le rôle de fonction génératrice. En effet, celle-ci est fonction de β , de μ et du volume V_A occupé par A , par l'intermédiaire d'une dépendance des énergies E_a vis-à-vis de ce volume.

On a ainsi (voir aussi 1.27)

$$\left(\frac{\partial Z_A}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A} = \sum_a \beta N_a Z_A \omega_a = Z_A \beta N_0 \quad (1.50)$$

soit

$$N_0 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A} = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A} \quad (1.51)$$

Puis

$$\mu N_0 - U_A = \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \beta} \right)_{\mu, V_A} \quad (1.52)$$

d'où l'on déduit que

$$\mu N_0 - U_A = -\Omega_A - \beta \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \beta} \right)_{\mu, V_A} = -\Omega_A - TS_A \quad (1.53)$$

soit, puisque $d\beta/\beta = -dT/T$,

$$S_A = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial T} \right)_{\mu, V_A} \quad (1.54)$$

On a enfin

$$\left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial V_A} \right)_{\mu, \beta} = -\beta \left\langle \frac{\partial E_a}{\partial V_A} \right\rangle \quad (1.55)$$

et

$$\left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial V_A} \right)_{\mu, \beta} = \left\langle \frac{\partial E_a}{\partial V_A} \right\rangle \quad (1.56)$$

Sans préjuger pour l'instant de ce que représente la valeur moyenne apparaissant dans les deux formules précédentes, posons

$$P_A = - \left\langle \frac{\partial E_a}{\partial V_A} \right\rangle \quad (1.57)$$

On note néanmoins que cette grandeur est homogène à une pression...

Les résultats précédents nous permettent d'exprimer la différentielle de $\log Z_A$ comme

$$d \log Z_A = \beta N_0 d\mu + d\beta(\mu N_0 - U_A) + \beta P_A dV_A \quad (1.58)$$

Mais

$$\begin{aligned} d \log Z_A &= -d(\beta \Omega) = -\Omega_A d\beta - \beta d\Omega_A = -d\beta (U_A - TS_A - \mu N_0) - \\ &\beta (dU_A - TdS_A - S_A dT - \mu dN_0 - N_0 d\mu) = \\ &\beta N_0 d\mu + d\beta(\mu N_0 - U_A) + \beta P_A dV_A \end{aligned} \quad (1.59)$$

Après simplifications et compte-tenu de ce que $Td\beta = -\beta dT$, on en déduit la relation

$$dU_A = TdS_A + \mu dN_0 - P_A dV_A \quad (1.60)$$

Or, la thermodynamique usuelle donne de la différentielle de l'énergie interne d'un système ouvert l'expression générale

$$dU_A = TdS_A + \mu_A dn - P_A dV_A \quad (1.61)$$

où n est le nombre de moles de l'espèce chimique (supposée être unique ici) constituant le système A , μ_A le potentiel chimique *par mole* de A , et P_A la pression de A .

Par une identification terme à terme des deux relations précédentes, on en déduit

- que la grandeur P_A introduite plus haut représente bien la pression de A ,

• que le potentiel chimique μ est bien le potentiel chimique de A , par particule, puisque $n = N_0/\mathcal{N}$, \mathcal{N} étant le nombre d'Avogadro, et donc $\mu_A = \mu \mathcal{N}$.

La pression de A peut donc être déduite de Z_A ou de Ω_A par dérivation :

$$P_A = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial V_A} \right)_{\mu, \beta} = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial V_A} \right)_{\mu, \beta} \quad (1.62)$$

On sait aussi que, classiquement, l'enthalpie libre G_A du système a pour expression

$$G_A = \mu_A n = U_A - TS_A + P_A V_A = \mu N_0 \quad (1.63)$$

On en déduit immédiatement l'expression du grand potentiel

$$\Omega_A = -P_A V_A \quad (1.64)$$

d'où il résulte que

$$Z_A = \exp(\beta P_A V_A) \quad (1.65)$$

à comparer à (1.20).

La probabilité ω_a peut alors être écrite sous la forme

$$\omega_a^A = \exp(\beta [\mu N_a - E_a + P_A V_A]) \quad (1.66)$$

Si dans cette expression on remplace N_a et E_a par leurs valeurs moyennes respectives U et N_0 , alors, tenant compte de la relation

$$TS_A = U - \mu N_0 + P_A V_A \quad (1.67)$$

on obtient

$$\omega_a^A(U, N_0) = \omega_{aM}^A = \exp(-S_A/k_B) \quad (1.68)$$

Cette relation était prévisible. En effet, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par les valeurs moyennes des variables internes, valeurs pour lesquelles l'entropie atteint en principe son maximum, ici noté S_A . Le poids statistique Γ_M de cette configuration peut être défini comme l'inverse de la probabilité ω_{aM}^A . On a ainsi

$$S_A = k_B \log \frac{1}{\omega_{aM}^A} = k_B \log \Gamma_M \quad (1.69)$$

ce qui est bien conforme à la relation de Boltzmann.

1.4 Passage de la distribution grand-canonique à la distribution canonique

Introduisant l'énergie libre définie par

$$F_A = U_A - TS_A = \mu N_0 - P_A V_A \quad (1.70)$$

la fonction de partition grand-canonique peut être réexprimée sous la forme

$$Z_A = \exp(-\beta F_A) \exp(\beta \mu N_0) \quad (1.71)$$

et la probabilité grand-canonique comme

$$\omega_a^A = \exp(\beta F_A) \exp[\beta \mu (N_a - N_0)] \exp(-\beta E_a) \quad (1.72)$$

A partir de cette expression, il est possible de retrouver la distribution canonique relative à un système fermé A en contact avec un thermostat de température T en imposant que le nombre de particules

de A ne varie pas et que, ce faisant, il doit rester égal à la valeur moyenne N_0 . En effet, en prenant $N_a = N_0$ pour tout état (a) on trouve

$$\omega_a^A \equiv \exp(\beta F_A) \exp(-\beta E_a) \quad (1.73)$$

qui est bien la distribution canonique dont la fonction de partition est $Z_A^c = \exp(-\beta F_A)$.

1.5 Généralisation à un système ouvert comportant plusieurs espèces chimiques

Cette généralisation est immédiate. Un état (a) du sous-système A comportant q espèces chimiques sera caractérisé par la donnée des nombres de constituants respectifs $N_{1a}, N_{2a}, \dots, N_{qa}$ de ces diverses espèces chimiques, et de l'énergie $E_a(V, \{N_{ia}\})$.

Le sous-système R qui lui est associé dans l'ensemble grand-canonique servira de thermostat et de réservoir de particules pour chaque espèce chimique. Ce réservoir fixe la température T et les potentiels chimiques $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_q$ des espèces chimiques présentes. La loi de probabilité grand-canonique pour ce système A s'écrit alors

$$\omega_a^A(E_a, \{N_{ia}\}) = \frac{1}{Z_A(\beta, V_A, \{\mu_i\})} \exp \beta \left[\sum_{i=1}^q \mu_i N_{ia} - E_a(V_A, \{N_{ia}\}) \right] \quad (1.74)$$

où la fonction de partition $Z_A(\beta, V_A, \{\mu_i\})$ est donnée par

$$Z_A(\beta, V_A, \{\mu_i\}) = \sum_{N_{1a}=0}^{\infty} \sum_{N_{2a}=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_{qa}=0}^{\infty} \exp \beta \left[\sum_{i=1}^q \mu_i N_{ia} - E_a(V_A, \{N_{ia}\}) \right] \quad (1.75)$$

et le grand potentiel par

$$\Omega_A(\beta, V_A, \{\mu_i\}) = -k_B T \log \left[\sum_{\{N_{ia}\}} \exp \beta \left[\sum_{i=1}^q \mu_i N_{ia} - E_a(V_A, \{N_{ia}\}) \right] \right] \quad (1.76)$$

On en déduit les grandeurs thermodynamiques selon des formules analogues à celles qui prévalent pour un système ne comportant qu'une seule espèce chimique. On obtient ainsi

♣ l'entropie

$$S_A = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial T} \right)_{V_A, \{\mu_i\}} \quad (1.77)$$

♣ la pression

$$P_A = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial V_A} \right)_{T, \{\mu_i\}} \quad (1.78)$$

Quant au nombre moyen de particules d'une espèce chimique donnée, il s'obtient par dérivation par rapport au potentiel chimique correspondant :

$$N_{0i} = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_i} \right)_{T, V_A, \mu_{j \neq i}} \quad (1.79)$$

Les fonctions d'état usuelles s'en déduisent alors simplement :

♣ enthalpie libre

$$G_A = -\sum_{i=1}^q \mu_i \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_i} \right)_{T, V_A, \mu_{j \neq i}} \quad (1.80)$$

♣ énergie libre

$$F_A = \Omega_A - \sum_{i=1}^q \mu_i \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_i} \right)_{T, V_A, \mu_{j \neq i}} \quad (1.81)$$

♣ énergie interne

$$U_A = \Omega_A - \sum_{i=1}^q \mu_i \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_i} \right)_{T, V_A, \mu_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial T} \right)_{V_A, \{\mu_i\}} \quad (1.82)$$

♣ enthalpie

$$H_A = -\sum_{i=1}^q \mu_i \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_i} \right)_{T, V_A, \mu_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial T} \right)_{V_A, \{\mu_i\}} \quad (1.83)$$

1.6 Formulaire

1.6.1 Systèmes comportant une seule espèce chimique

$$\omega_a^A(E_a, N_a) = \frac{1}{Z_A} \exp[\beta(\mu N_a - E_a)]$$

$$Z_A = \sum_a \exp[\beta(\mu N_a - E_a)] = \sum_{N_a=0}^{\infty} \phi^{N_a} Z_{N_a}^A$$

$$\phi = \exp(\beta\mu), \quad Z_{N_a}^A = \sum_{a N_a} \exp(-\beta E_a)$$

$$\Omega_A = -\frac{1}{\beta} \log Z_A = -P_A V_A$$

$$\Omega_A = U_A - T S_A + \mu N_0$$

$$N_0 = \langle N_A \rangle = \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \log \phi} \right)_{\beta, V_A} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A}$$

$$N_0 = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu} \right)_{\beta, V_A}$$

$$S_A = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial T} \right)_{\mu, V_A}$$

$$\mu N_0 - U_A = \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial \beta} \right)_{\mu, V_A}$$

$$P_A = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Z_A}{\partial V_A} \right)_{\mu, \beta} = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial V_A} \right)_{\mu, \beta}$$

1.6.2 Systèmes comportant plusieurs espèces chimiques

$$\omega_a^A(E_a, \{N_{ia}\}) = \frac{1}{Z_A(\beta, V_A, \{\mu_i\})} \exp \beta \left[\sum_{i=1}^q \mu_i N_{ia} - E_a(V_A, \{N_{ia}\}) \right]$$

$$Z_A(\beta, V_A, \{\mu_i\}) = \sum_{N_{1a}=0}^{\infty} \sum_{N_{2a}=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_{qa}=0}^{\infty} \exp \beta \left[\sum_{i=1}^q \mu_i N_{ia} - E_a(V_A, \{N_{ia}\}) \right]$$

$$S_A = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial T} \right)_{V_A, \{\mu_i\}}$$

$$N_{0i} = - \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_i} \right)_{T, V_A, \mu_{j \neq i}}$$

$$G_A = - \sum_{i=1}^q \mu_i \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_i} \right)_{T, V_A, \mu_{j \neq i}}$$

$$U_A = \Omega_A - \sum_{i=1}^q \mu_i \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial \mu_i} \right)_{T, V_A, \mu_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial \Omega_A}{\partial T} \right)_{V_A, \{\mu_i\}}$$