

8 Ensemble grand-canonique

8.1 Calcul de la densité de probabilité

On adopte la même approche par laquelle on a établi la densité de probabilité de l'ensemble canonique, mais cette fois, on considère un système Σ ouvert (qui peut échanger de l'énergie mais aussi de la matière), en équilibre avec un réservoir R de particules et de température. Ce dernier est par définition très grand, donc les échanges de chaleur et de particules avec le système ne changent pas sa température T ni son potentiel chimique μ , par conséquent, le potentiel chimique et la température du système Σ sont fixés. Le nombre de particules par contre devient une variable aléatoire.

On procède de la même manière, en considérant le système total du réservoir R et du système Σ dans l'ensemble microcanonique :

$$\begin{aligned} E_{tot} &= E_{\Sigma} + E_R = \text{const} \\ N_{tot} &= N_{\Sigma} + N_R = \text{const} \end{aligned}$$

Comme pour l'ensemble canonique, la probabilité de trouver le système dans un état particulier est proportionnelle au nombre d'états du réservoir correspondant :

$$p(E_{\Sigma}, N_{\Sigma}) = \text{cte} \cdot \rho_R(E_{tot} - E_{\Sigma}, N_{tot} - N_{\Sigma})$$

$\ln \rho_R$ est une grandeur extensive (l'entropie S). On peut la linéariser en $(E_{\Sigma}, N_{\Sigma}) \ll (E_{tot}, N_{tot})$:

$$\ln(\rho_R(E_{tot} - E_{\Sigma}, N_{tot} - N_{\Sigma})) \approx \ln \rho_R^0 - E_{\Sigma} \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N,V} - N_{\Sigma} \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V}$$

or $dU = TdS - pdV + \mu dN \Rightarrow$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N,V} = \frac{1}{T} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

et on retrouve la *distribution de Gibbs pour l'ensemble grand-canonique*

$$p(E, N) = \text{const} \cdot e^{\frac{\mu N - E}{T}}$$

8.2 Fonction de partition grand-canonique

Comme auparavant, on note la constante $\frac{1}{Z_{gc}}$ où $Z_{gc}(T, \mu)$ est la fonction de partition de l'ensemble grand-canonique :

$$Z_{gc}(T, \mu) = \sum_{\substack{\text{toutes les valeurs} \\ \text{de } E \text{ et de } N}} \exp\left(-\frac{E - \mu N}{T}\right)$$

$$Z_{gc}(T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \cdot \underbrace{\frac{1}{N!} \int \frac{\prod d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)}}_{Z_c(T, N)}$$

où $Z_c(T, N)$ est la fonction de partition de l'ensemble canonique, et le facteur $\frac{1}{N!}$ est introduit pour les particules indiscernables.

8.3 Grand potentiel

On remarque qu'on a un potentiel thermodynamique qui joue le même rôle que l'énergie libre F dans l'ensemble canonique; c'est le *grand potentiel* :

$$\Phi(T, \mu) = E - TS - \mu N$$

Z_{gc} contient à nouveau toute l'information sur la thermodynamique du système :

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{gc}$$

$$\frac{\langle N \rangle}{T} = \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_{gc}$$

$$S = -\sum p_i \ln p_i = \sum p_i \left[\ln Z_{gc} + \frac{E_i - \mu N_i}{T} \right] = \ln Z_{gc} + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T}$$

On en tire

$$\Phi(T, V, \mu) = -T \ln Z_{gc} \quad (\text{comparer avec } F(T, V, N) = -T \ln Z_c)$$

Toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent être exprimées à partir de Φ :

$$\langle N \rangle = T \frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\frac{\Phi}{T} \right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$$

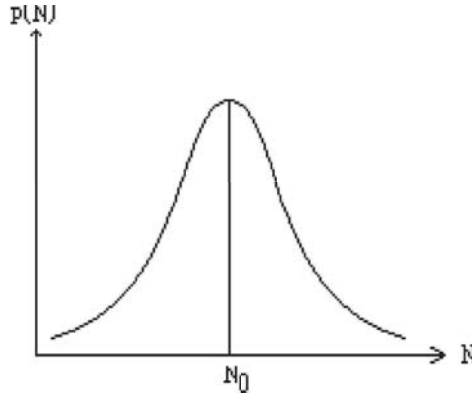
$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\Phi}{T} \right) + \mu T \frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\frac{\Phi}{T} \right) = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$$

$$S = -\frac{\Phi}{T} - \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\Phi}{T} \right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}$$

on retrouve les relations thermodynamiques standard.

8.4 Equivalence avec l'ensemble canonique

Dans la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$, les fluctuations du nombre de particules sont petites, et l'ensemble grand-canonique est équivalent à l'ensemble canonique (de la même manière que l'ensemble canonique est équivalent à l'ensemble microcanonique).



Si on note $P_N(N)$ la probabilité d'avoir N particules, alors

$$P_N(N) \propto e^{\frac{\mu N}{T}} Z_c(N, T)$$

Or

$$F = -T \ln Z_c = \text{énergie libre extensive}$$

donc

$$P_N(N) \propto e^{\frac{N\mu - F(N)}{T}} \quad (1)$$

Le point selle N_0 est donné par :

$$\mu = \left. \frac{\partial F(N, T)}{\partial N} \right|_{N_0} \quad (2)$$

Cette équation établit la relation entre le potentiel chimique μ dans l'ensemble grand-canonique et le nombre de particules N_0 dans l'ensemble canonique correspondant.

On peut également reformuler la preuve dans le sens opposé (similaire à la preuve d'équivalence entre les ensembles microcanonique et canonique discutée dans les exercices). Dans ce cas, le potentiel chimique μ de l'ensemble grand-canonique correspondant à l'ensemble canonique avec N particules est déterminé par la condition

$$\langle N \rangle_\mu = N$$

où la moyenne est calculée dans l'ensemble grand-canonique.

8.5 Fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique

D'une manière similaire à notre discussion de l'ensemble canonique, on peut calculer les fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique. On développe l'énergie libre dans (1) :

$$\begin{aligned} F(T) &= F_0 + (N - N_0) \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{N_0} + \frac{1}{2} (N - N_0)^2 \left. \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} \right|_{N_0} \\ &= F_0 + (N - N_0) \mu + \frac{1}{2} (N - N_0)^2 \left. \frac{\partial \mu}{\partial N} \right|_{N_0} \end{aligned}$$

et on obtient immédiatement [en utilisant la relation donnant le point selle (2)]

$$P_N(N) = \text{const} \cdot e^{-\frac{1}{2T}(N-N_0)^2 \frac{\partial \mu}{\partial N} \Big|_{N_0}}$$

correspondant à la loi normale (en accord avec le théorème de la limite centrale).

L'écart quadratique moyen est donc donné par

$$\sigma_N = \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)^{-\frac{1}{2}} = \sqrt{T \frac{\partial N}{\partial \mu}}$$

On peut relier $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T}$ ci-dessus à la *compressibilité isotherme* du système :

$$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T}$$

qui décrit la réponse du volume à un changement de pression.

La relation entre $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_V$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_N$ (dorénavant, toutes les dérivées sont calculées à $T = \text{const}$, et on omet l'indice T dans les dérivées) peut être comprise comme deux façons équivalentes de décrire une compression du gaz :

1. Garder le nombre de particules constant, et réduire le volume.
2. Augmenter le nombre de particule tout en gardant le volume constant.

On peut dériver cette relation à partir de l'extensivité de l'énergie U :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad \Rightarrow \quad U = TS - pV + \mu N$$

(voir exercices). Par conséquent,

$$F = U - TS = -pV + \mu N$$

est simultanément

$$dF = -pdV + \mu dN \quad \text{à } T = \text{const}$$

D'une manière symétrique, on obtient les deux relations :

$$\begin{aligned} -p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_N = -p - V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_N + N \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_N \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_V = \mu + N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V - V \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_V \end{aligned}$$

et on en tire

$$-V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_N + N \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_N = 0 = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V - V \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_V$$

Finalement, on remarque que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_N = \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_V$$

et donc

$$\frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_N = -\frac{N}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V$$

qui résulte dans deux expressions équivalentes pour \varkappa_T :

$$\varkappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T} = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T}$$

Les fluctuations du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique sont donc :

$$\sigma_N = N \cdot \sqrt{\frac{T}{V}} \varkappa_T$$

Les fluctuations relatives sont petites :

$$\frac{\sigma_N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{T \cdot \rho \cdot \varkappa_T} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

On trouve un résultat similaire à celui des fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique : dans la limite thermodynamique, on tombe sur la loi normale avec les fluctuations relatives proportionnelles à $1/\sqrt{N}$. Ceci confirme le résultat énoncé au début de ce paragraphe, c'est à dire que dans la limite thermodynamique, l'ensemble grand-canonique est équivalent à l'ensemble canonique (qui est à son tour équivalent à l'ensemble microcanonique).

On peut par ailleurs montrer directement que les fluctuations d'énergie dans l'ensemble grand-canonique sont aussi proportionnelles à $\frac{1}{\sqrt{N}}$ (voir exercices).

8.6 Exemple : Le gaz parfait monoatomique dans l'ensemble grand-canonique

$$Z_{gc}(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \cdot Z_c(T, N, V)$$

Pour des particules indiscernables

$$Z_c(T, N, V) = \frac{1}{N!} \int \frac{\prod d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)}$$

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \Rightarrow$$

$$Z_c(T, N, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \int d^3p \cdot e^{-\frac{p^2}{2mT}} \right)^N = \frac{1}{N!} [Z_c(N=1, T, V)]^N \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} Z_{gc}(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(e^{\beta \mu} \cdot \frac{V}{h^3} \cdot (2\pi mT)^{\frac{3}{2}} \right)^N \\ &= \exp \left[e^{\beta \mu} \cdot V \cdot \left(\frac{2\pi mT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \end{aligned}$$

Le grand potentiel :

$$\Phi = -T \ln Z_{gc} = -V \cdot T \cdot e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Et on peut en déduire les grandeurs thermodynamiques :

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = V \cdot e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right)$$

$$p = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} = T \cdot e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$N = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = V \cdot e^{\frac{\mu}{T}} \cdot \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Si on réexprime S et p en fonction de N (à la place de μ), alors on retrouve les mêmes résultats que pour l'ensemble canonique :

$$S = N \cdot \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right) = N \left(\frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \cdot \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right)$$
$$p = \frac{NT}{V}$$