

Chapitre 6

Système en équilibre avec un réservoir de particules : distribution grand canonique

On considère ici des systèmes dont à la fois le nombre de particules et l'énergie peuvent varier.

La statistique d'un tel système \mathcal{S} se détermine en le mettant en contact avec un réservoir \mathcal{A} avec lequel le système est susceptible d'échanger de la chaleur et des particules. Ce réservoir impose au système, de l'extérieur, sa température T et son potentiel chimique μ . La distribution statistique ainsi obtenue pour les états du système \mathcal{S} est la distribution grand canonique.

L'un des intérêts majeurs de cette distribution est qu'elle conduit très naturellement à l'étude de la statistique de systèmes constitués de particules indiscernables.

1. Distribution grand canonique

On considère un système \mathcal{S} contenant un certain nombre de particules indiscernables. Ce système est en contact avec un réservoir \mathcal{A} . Dans la description canonique, le réservoir ne peut fournir que de l'énergie et le nombre $N_{\mathcal{S}}$ de particules du système est fixé. Nous supposons maintenant que le réservoir peut aussi fournir ou absorber des particules : le nombre de particules $N_{\mathcal{S}}$ du système, comme son énergie $E_{\mathcal{S}}$, devient une variable interne.

Pour décrire cette situation, il suffit d'appliquer à $N_{\mathcal{S}}$ les méthodes précédemment utilisées pour $E_{\mathcal{S}}$.

1.1. Contact entre un système et un réservoir

Dans la mesure où le système \mathcal{S} et le réservoir \mathcal{A} sont faiblement couplés, l'énergie et le nombre de particules de l'ensemble global $\mathcal{S} + \mathcal{A}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} E &= E_{\mathcal{S}} + E_{\mathcal{A}} \\ N &= N_{\mathcal{S}} + N_{\mathcal{A}}. \end{aligned} \quad (1.1)$$

L'ensemble global $\mathcal{S} + \mathcal{A}$ est supposé isolé. Il est par conséquent régi par une distribution microcanonique. Le nombre total de particules N et l'énergie totale E sont donc fixés (en ce qui concerne l'énergie, c'est, comme à l'habitude, à l'incertitude δE près). Par ailleurs, on suppose que le réservoir \mathcal{A} est beaucoup plus gros que le système \mathcal{S} : $E_{\mathcal{S}}$ et $N_{\mathcal{S}}$ sont alors de petites corrections comparées à $E_{\mathcal{A}}$ et $N_{\mathcal{A}}$.

1.2. Température et potentiel chimique grand canoniques

On définit la température $T_{\mathcal{A}}$ du réservoir par :

$$\frac{1}{T_{\mathcal{A}}} = \left. \frac{\partial S_{\mathcal{A}}}{\partial E_{\mathcal{A}}} \right|_{N_{\mathcal{A}}} \quad (1.2)$$

et son potentiel chimique $\mu_{\mathcal{A}}$ par :

$$-\frac{\mu_{\mathcal{A}}}{T_{\mathcal{A}}} = \left. \frac{\partial S_{\mathcal{A}}}{\partial N_{\mathcal{A}}} \right|_{E_{\mathcal{A}}}. \quad (1.3)$$

Les quantités $T_{\mathcal{A}}$ et $\mu_{\mathcal{A}}$ sont pratiquement indépendantes de $E_{\mathcal{S}}$ et $N_{\mathcal{S}}$. Physiquement, on peut dire que les fluctuations de \mathcal{S} n'affectent pas l'équilibre statistique du gros réservoir \mathcal{A} . Celui-ci va donc imposer à \mathcal{S} sa température et son potentiel chimique :

$$\begin{aligned} T_{\mathcal{A}}(E, N) &= T \\ \mu_{\mathcal{A}}(E, N) &= \mu. \end{aligned} \quad (1.4)$$

La distribution statistique de \mathcal{S} dépendra de ces deux paramètres, qui suffisent à caractériser l'état du réservoir. La température et le potentiel chimique sont ainsi définis de l'extérieur du système \mathcal{S} .

1.3. Distribution grand canonique

On considère un état ℓ du système \mathcal{S} et un état α du réservoir \mathcal{A} . Les états accessibles (ℓ, α) du système global $\mathcal{S} + \mathcal{A}$ sont tels que :

$$\begin{aligned} E < E_\ell + E_\alpha < E + \delta E \\ N = N_\ell + N_\alpha. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Tous ces états sont également probables. Dans ces conditions, la probabilité P_ℓ d'observer un état ℓ du système quel que soit l'état α du réservoir est proportionnelle au nombre d'états α que l'on peut associer à ℓ :

$$P_\ell = \text{Cste} \Omega_{\mathcal{A}}(E - E_\ell, N - N_\ell) = \text{Cste} \exp \left[\frac{S_{\mathcal{A}}(E - E_\ell, N - N_\ell)}{k} \right], \quad (1.6)$$

Dans la mesure où le système \mathcal{S} est beaucoup plus petit que le réservoir \mathcal{A} , on peut développer $S_{\mathcal{A}}$ au premier ordre en E_ℓ et N_ℓ . On obtient ainsi :

$$P_\ell = \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)]. \quad (1.7)$$

où Ξ est une constante de normalisation, appelée *grande fonction de partition*.

La distribution que nous venons d'obtenir est la *distribution grand canonique*. Elle caractérise un système à énergie et nombre de particules variables. La distribution grand canonique dépend de deux paramètres, la température et le potentiel chimique, qui sont imposés, de l'extérieur du système, par le réservoir avec lequel ce dernier est en contact.

1.4. Grande fonction de partition

La grande fonction de partition est définie par une somme sur les états ℓ du système :

$$\Xi = \sum_{\ell} \exp[-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)]. \quad (1.8)$$

Elle dépend de T et de μ , ainsi que des autres paramètres extérieurs tels par exemple que le volume V . Elle fait intervenir tous les états ℓ du système \mathcal{S} , quelle que soit la valeur de N_ℓ . La grande fonction de partition est une grandeur sans dimensions.

Une expression très intéressante de la grande fonction de partition Ξ est celle qui fait intervenir les groupes d'états correspondant à une même valeur donnée N de N_ℓ . La contribution correspondante à Ξ est :

$$e^{\beta\mu N} Z(T, N), \quad (1.9)$$

où $Z(T, N)$ est la fonction de partition de l'ensemble canonique (à N constant). Pour obtenir la grande fonction de partition, il suffit de sommer sur toutes les valeurs de N :

$$\Xi(\mu, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, N) e^{\beta\mu N}. \quad (1.10)$$

La grande fonction de partition apparaît ainsi comme une série de puissances de la quantité $f = e^{\beta\mu}$, appelée *fugacité* du système. Le coefficient du terme d'ordre N de cette série est la fonction de partition correspondant à un nombre de particules fixé et égal à N .

Dans le cas d'un système macroscopique tel qu'un gaz contenu dans une boîte de volume V , la somme sur les états ℓ peut être remplacée par une intégrale sur l'énergie E et une somme sur le nombre N de particules, si l'on connaît la densité d'états $\rho(E, V, N)$ du système :

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \rho(E, V, N) e^{-\beta(E-\mu N)} dE. \quad (1.11)$$

À partir des probabilités P_{ℓ} , on peut calculer la valeur moyenne d'une quantité physique du système \mathcal{S} .

2. Illustration : le gaz parfait classique

Les relations précédentes permettent de traiter le problème de l'indiscernabilité de manière exacte¹. Elles conduisent aux statistiques quantiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac, que nous étudierons par la suite².

Dès à présent, on peut calculer directement la grande fonction de partition, en traitant l'indiscernabilité des molécules dans l'approximation classique. La fonction de partition $Z(N, V, T)$ pour un gaz parfait de N particules est, dans l'approximation classique de Maxwell-Boltzmann :

$$Z(T, N, V) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N. \quad (2.1)$$

En reportant cette forme de $Z(T, N, V)$ dans l'expression générale (1.10) de la grande fonction de partition, on obtient la grande fonction de partition du gaz parfait classique :

$$\Xi(\mu, T, V) = \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu}\right). \quad (2.2)$$

¹ Voir le chapitre 7.

² Voir les chapitres 8 à 10.

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/028120026120006102>