Physique moderne - semaine 9

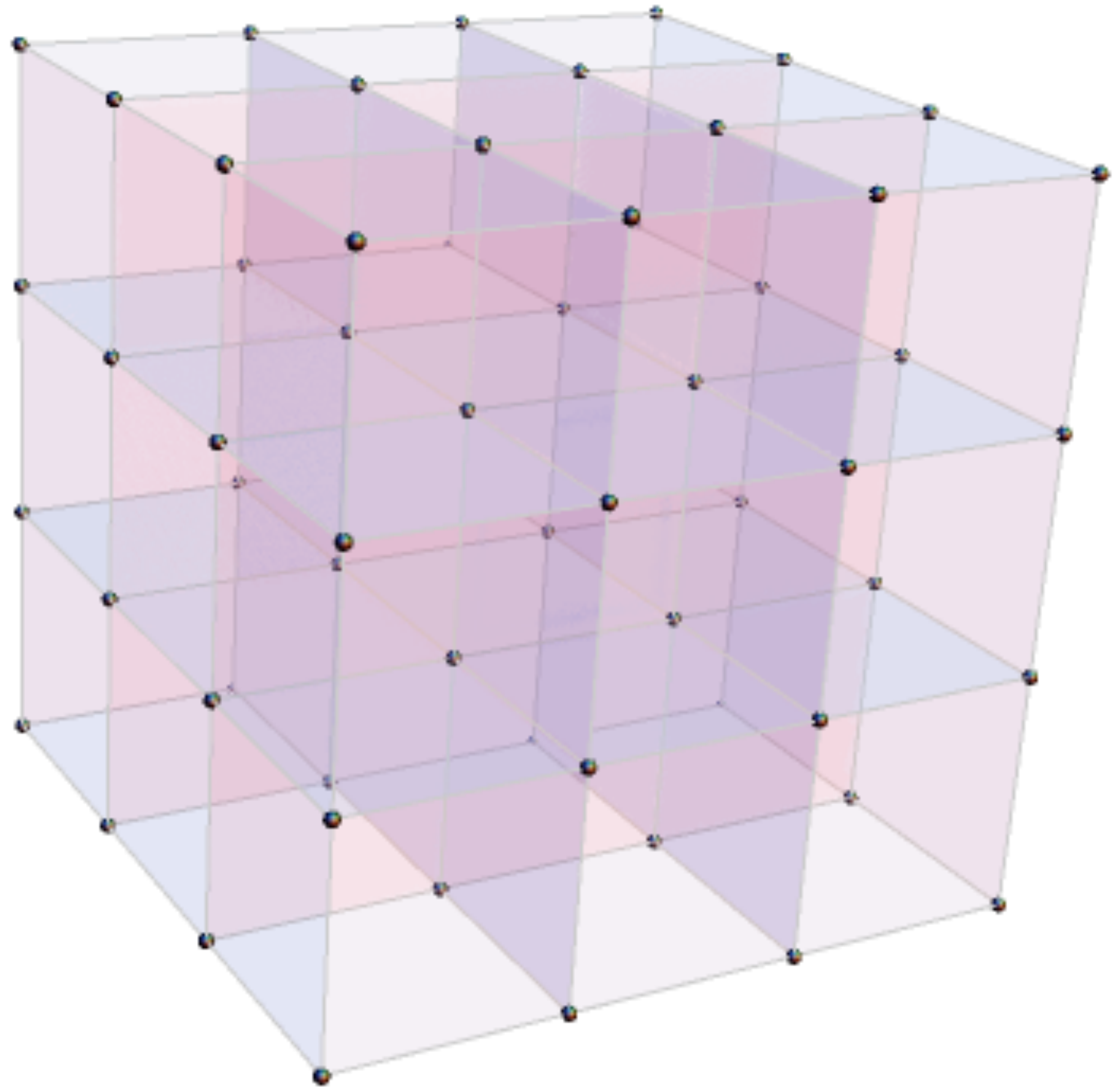
28 octobre 2024

Chimie Shanghai - 国际卓越工程师学院- 华东理工大学

Pascal Wang - email: pascal.wang.tao@ecust.edu.cn

Questions pour réviser

Dans la démonstration de la loi de Dulong et Petit (杜龙和佩蒂特定律), quelle est la contribution d'une molécule d'un solide à l'énergie moyenne (平均能量) $\langle E \rangle$ du solide?



Une molécule se comporte comme un oscillateur harmonique (谐振子) 3D (三维). L'énergie classique d'un tel oscillateur est

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)$$

On compte 6 degrés de liberté quadratiques.

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie,

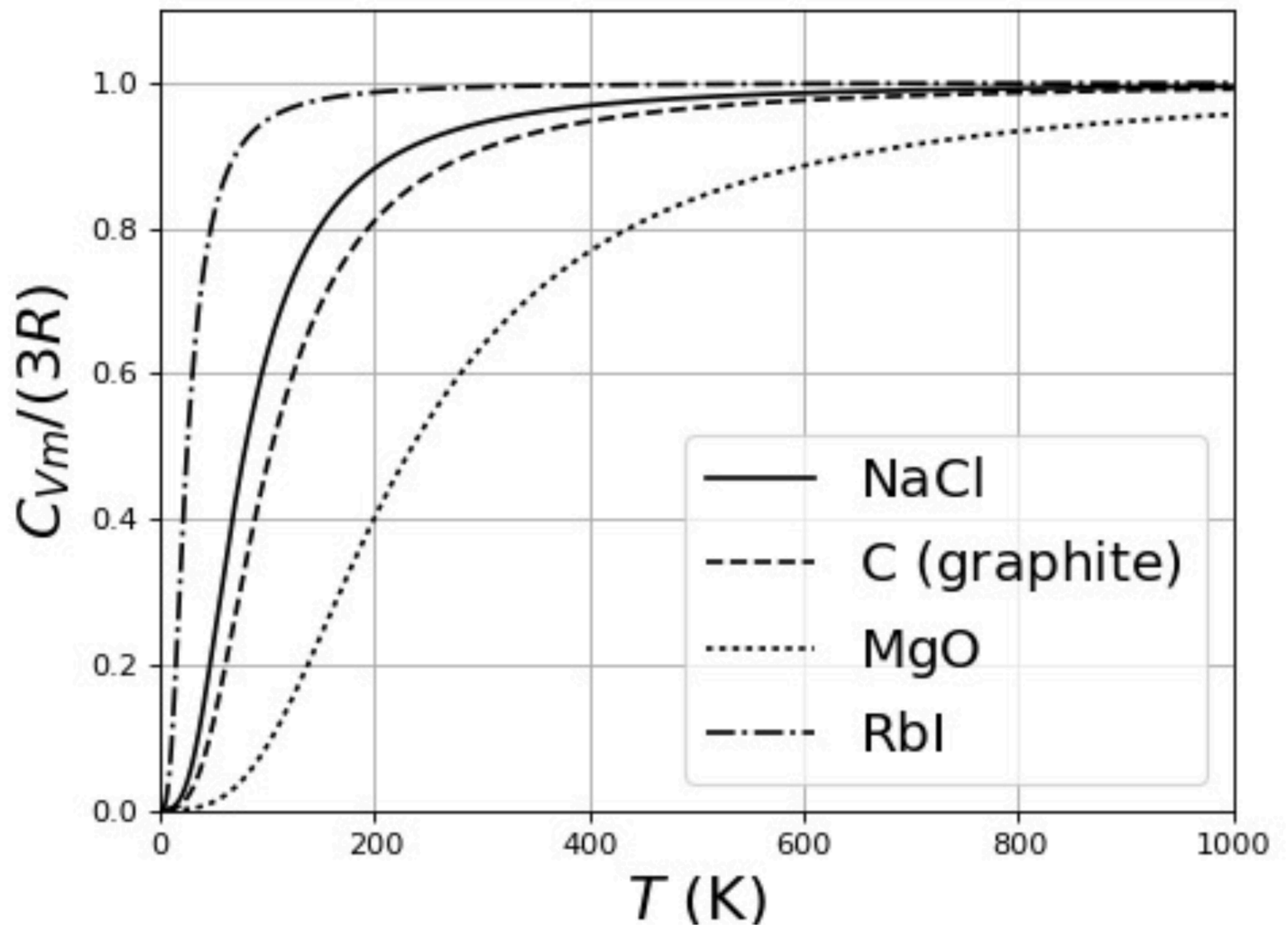
$$\langle E \rangle = 6 \cdot \frac{1}{2}k_B T = 3k_B T$$

Questions pour réviser

Quel est le domaine de validité (有效域) de la loi de Dulong et Petit?

La loi de Dulong et Petit $C_{V,m}(solide) = 3R$
n'est valable qu'à haute température (高温)

$$k_B T \gg \hbar\omega$$



Pour vous tester

Savez-vous?

- Identifier l'ensemble statistique correspondant à des paramètres fixés
- Tracer l'allure de la distribution des vitesses de Maxwell
  - Expliquer l'effet de la température sur la vitesse moyenne et la dispersion des vitesses
  - Calculer la distribution des vitesses de Maxwell (en vecteur et en norme)
- Ecrire la fonction de partition pour un système donné
- Enoncer le théorème d'équipartition de l'énergie, avec ses hypothèses (démonstration non requise)
  - Donner des exemples de degré de liberté quadratiques
- Donner et justifier la capacité thermique d'un gaz monoatomique
- Expliquer la dépendance en température de la capacité thermique d'un gaz diatomique
- Enoncer la loi de Dulong et Petit
  - Justifier la loi de Dulong et Petit avec le théorème d'équipartition
  - Discuter des limites de validité de la loi de Dulong et Petit
- Enoncer les hypothèses du modèle de Einstein
  - Expliquer ce qu'apporte le modèle de Einstein par rapport à la loi de Dulong et Petit
  - Tracer l'allure de la capacité thermique en fonction de la température dans le modèle de Einstein

Pour vous tester (semaine 8)

Savez-vous?

- Identifier l'ensemble statistique correspondant à des paramètres fixés
- Tracer l'allure de la distribution des vitesses de Maxwell
  - Expliquer l'effet de la température sur la vitesse moyenne et la dispersion des vitesses
  - Calculer la distribution des vitesses de Maxwell (en vecteur et en norme)
- Ecrire la fonction de partition pour un système donné
- Enoncer le théorème d'équipartition de l'énergie, avec ses hypothèses (démonstration non requise)
  - Donner des exemples de degré de liberté quadratiques
- Donner et justifier la capacité thermique d'un gaz monoatomique
- Expliquer la dépendance en température de la capacité thermique d'un gaz diatomique
- Enoncer la loi de Dulong et Petit
  - Justifier la loi de Dulong et Petit avec le théorème d'équipartition
  - Discuter des limites de validité de la loi de Dulong et Petit

⟵ On vient de le réviser !

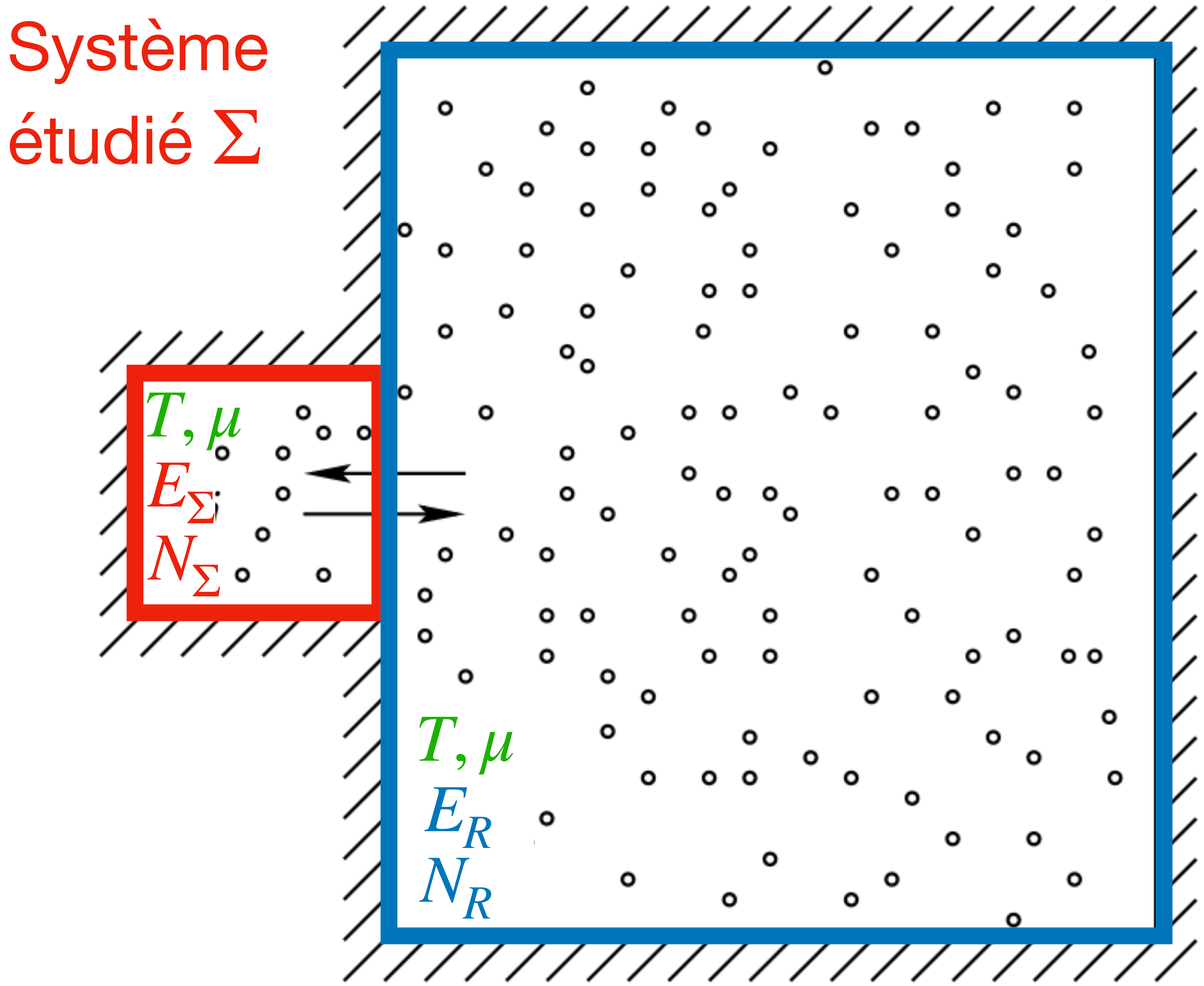
- Enoncer les hypothèses du modèle de Einstein
  - Expliquer ce qu'apporte le modèle de Einstein par rapport à la loi de Dulong et Petit
  - Tracer l'allure de la capacité thermique en fonction de la température dans le modèle de Einstein

Les ensembles statistiques

Programme d'aujourd'hui ↓

Ensemble statistique	Ensemble microcanonique	Ensemble canonique	Ensemble grand canonique
Paramètres fixes	(E, N, V)	(T, N, V)	(T, μ, V)
Grandeurs échangées	$(\varnothing)$	(E)	(E, N)
Probabilité d'un micro-état	$p_i = \dfrac{1}{W}$	$p_i = \dfrac{e^{-E_i/k_BT}}{Z}$	$p_i = \dfrac{e^{-(E_i-\mu N_i)/k_BT}}{Z_G}$
Fonction de partition (cas discret)	W	$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{k_BT}}$	$Z_G = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i - N_i \mu}{k_BT}}$
Fonction de partition (Cas continu)	$W = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E)dE$	$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E)e^{-\frac{E}{k_BT}}dE$	$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E, N)e^{-\frac{E - N\mu}{k_BT}}dE$
Potentiel thermodynamique	$-S = -k_BT \ln W$	$F = -k_BT \ln Z$	$J = -k_BT \ln Z_G$

L'ensemble grand canonique : définition



Réservoir d'énergie et de particules R

$E_R \gg E_\Sigma$

$N_R \gg N_\Sigma$

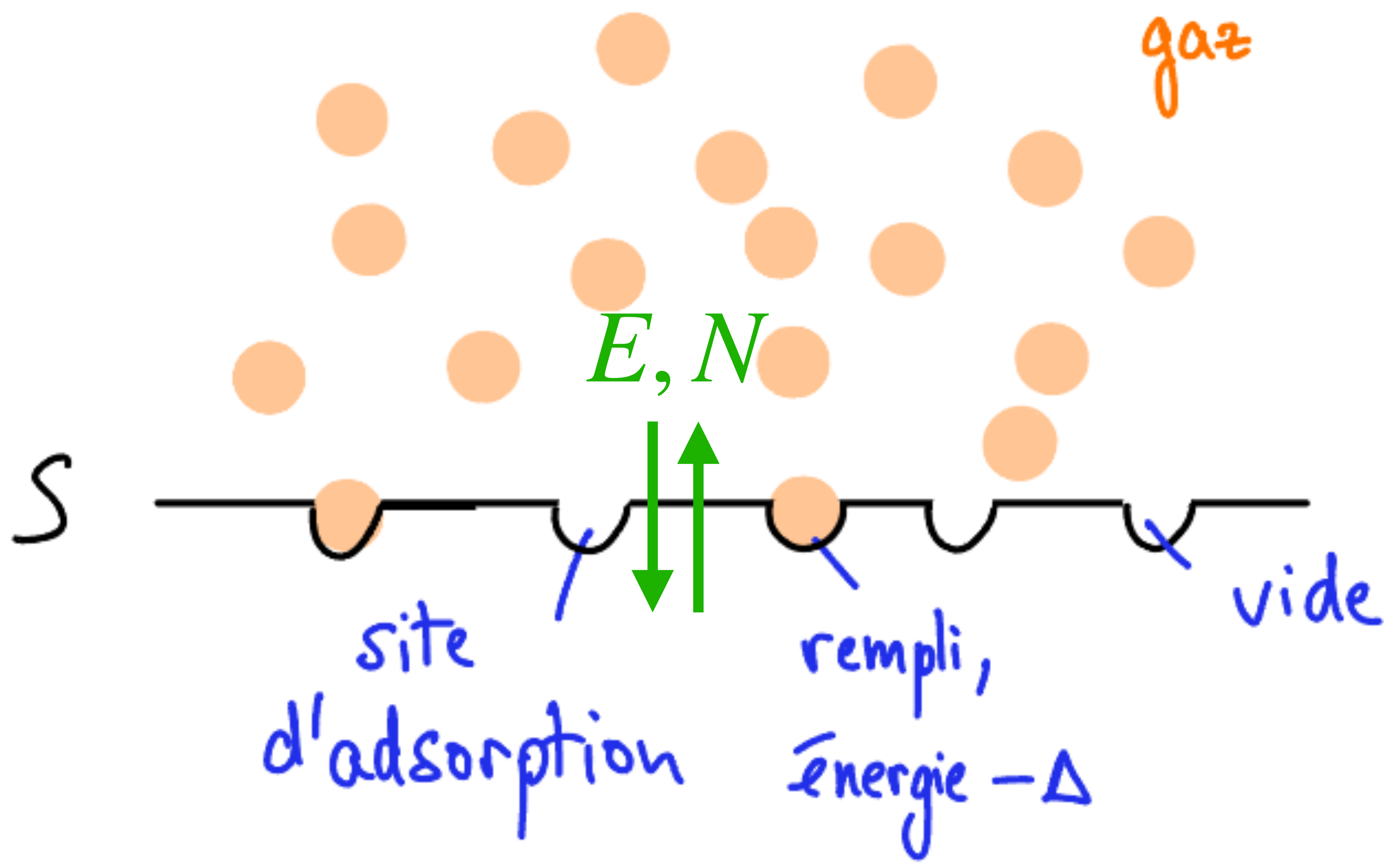
Un système étudié Σ peut être représenté dans l'ensemble grand canonique (巨正则系综) lorsqu'il peut échanger (交换) de l'énergie E et des particules N avec un réservoir (储存器).

Alors, sa température T et son potentiel chimique μ (化学势) sont fixés par le réservoir.

L'ensemble grand canonique : exemple

On considère une surface S comportant un nombre de sites d'adsorption N_S (吸附点) et qui est en équilibre (平衡) avec un gaz. Un atome adsorbé sur la surface a une énergie $-\Delta$ et pas d'énergie cinétique.

La surface S peut échanger des particules et de l'énergie avec le gaz. Le potentiel chimique μ (化学势) et la température T sont imposés par le gaz, qui agit comme un thermostat et un réservoir de particules.

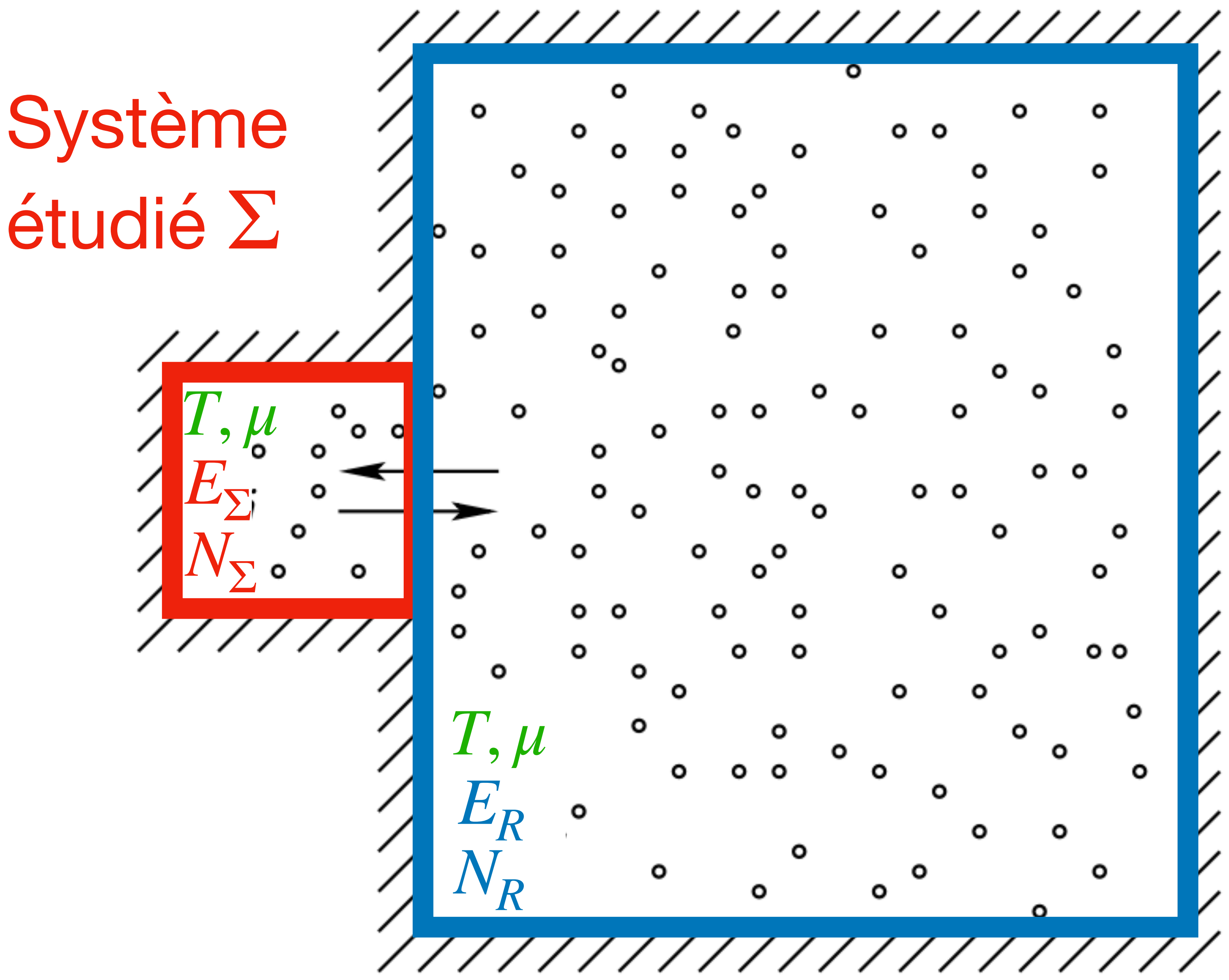


Donc on travaille dans l'ensemble grand canonique (巨正则系综).

L'ensemble grand canonique : probabilités

Objectif : Montrer que la probabilité (概率) d'un micro-état est de la forme $p_i \propto e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$.

La démonstration est similaire à celle dans l'ensemble canonique.



Réservoir d'énergie et de particules R

$E_R \gg E_\Sigma \qquad N_R \gg N_\Sigma$

On applique le formalisme de l'ensemble microcanonique (微正则系综) au système $\{\Sigma + R\}$ qui est isolé (孤立系统).

L'énergie totale est conservée $\qquad E_{tot} = E_R + E_\Sigma$

Le nombre de particules total est conservé $\qquad N_{tot} = N_R + N_\Sigma$

L'entropie (熵) totale est extensive (广延量) et est aussi conservée

$$S_{tot}(E_{tot}, N_{tot}) = S_\Sigma\left(E_\Sigma, N_\Sigma\right) + S_R\left(E_R, N_R\right)$$

$$S_{tot} = S_\Sigma\left(E_\Sigma, N_\Sigma\right) + S_R\left(E_{tot} - E_\Sigma, N_{tot} - N_\Sigma\right)$$

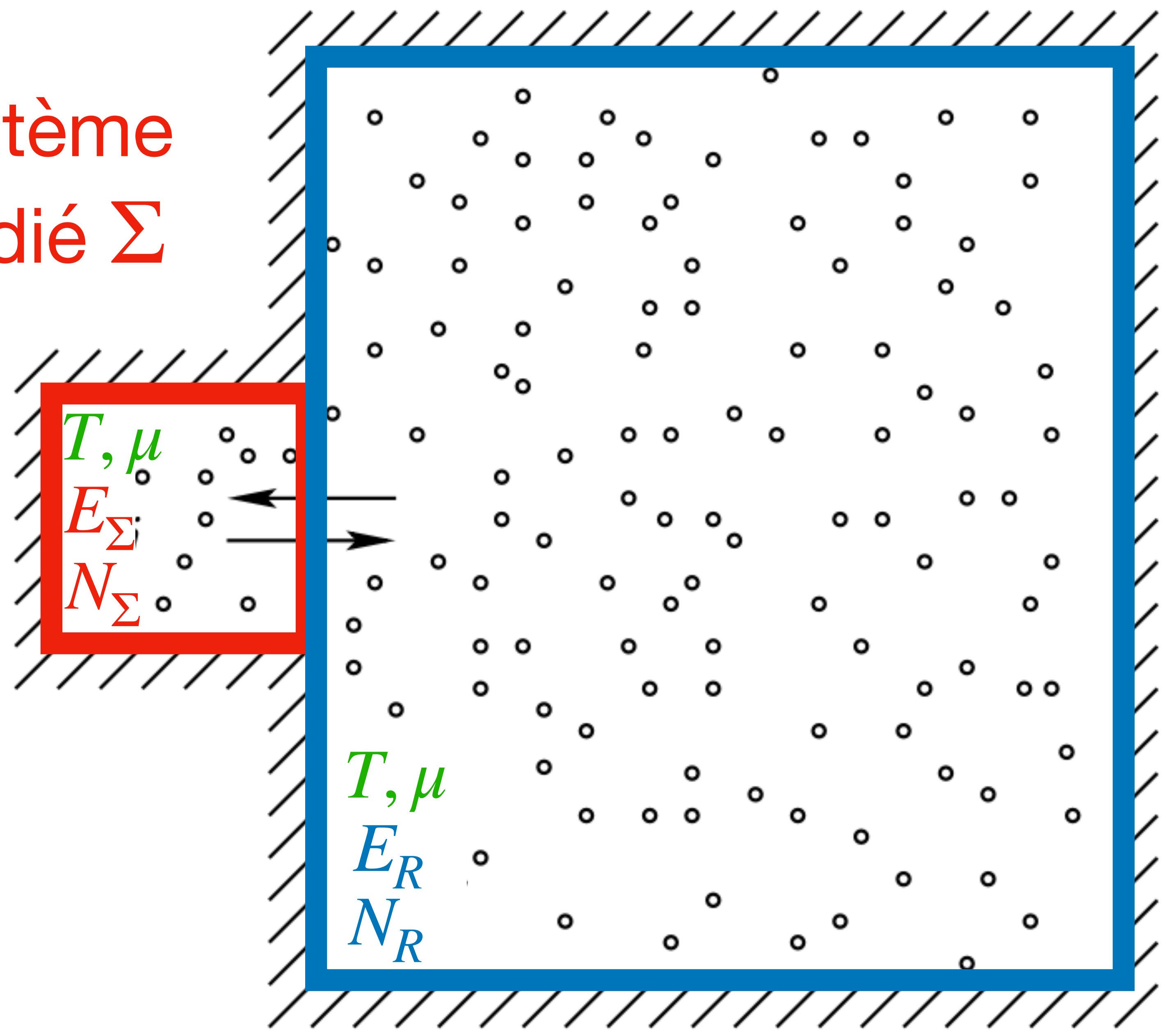
$$S_{tot} = S_\Sigma\left(E_\Sigma, N_\Sigma\right) + S_R\left(E_{tot} - E_\Sigma, N_{tot} - N_\Sigma\right)$$

L'ensemble grand canonique : probabilités

Objectif : Montrer que la probabilité (概率) d'un micro-état est de la forme $p_i \propto e^{-(E_i-\mu N_i)/k_BT}$.

La démonstration est similaire à celle dans l'ensemble canonique.

Système étudié Σ



Réservoir d'énergie et de particules R

$$E_R \gg E_\Sigma \qquad N_R \gg N_\Sigma$$

On considère un micro-état i (微观状态) du système Σ, qui a pour énergie E_i et nombre de particules N_i.

La probabilité de réaliser ce micro-état i pour le système Σ est la probabilité microcanonique (微规范概率) suivante sur le système $\{\Sigma + R\}$ qui est isolé (孤立系统)

$$p_i = \frac{\text{nombre d'états accessibles (可达) à } \{\Sigma + R\} \text{ avec } \Sigma \text{ dans l'état i}}{\text{nombre total d'états accessibles (可达) à } \{\Sigma + R\}}$$

$$\boxed{p_i = \frac{1 \times W_R\left(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i\right)}{W_{tot}\left(E_{tot}, N_{tot}\right)}}$$

avec $W_R(E, N)$ le nombre de micro-états de R ayant pour énergie E et nombre de particules N

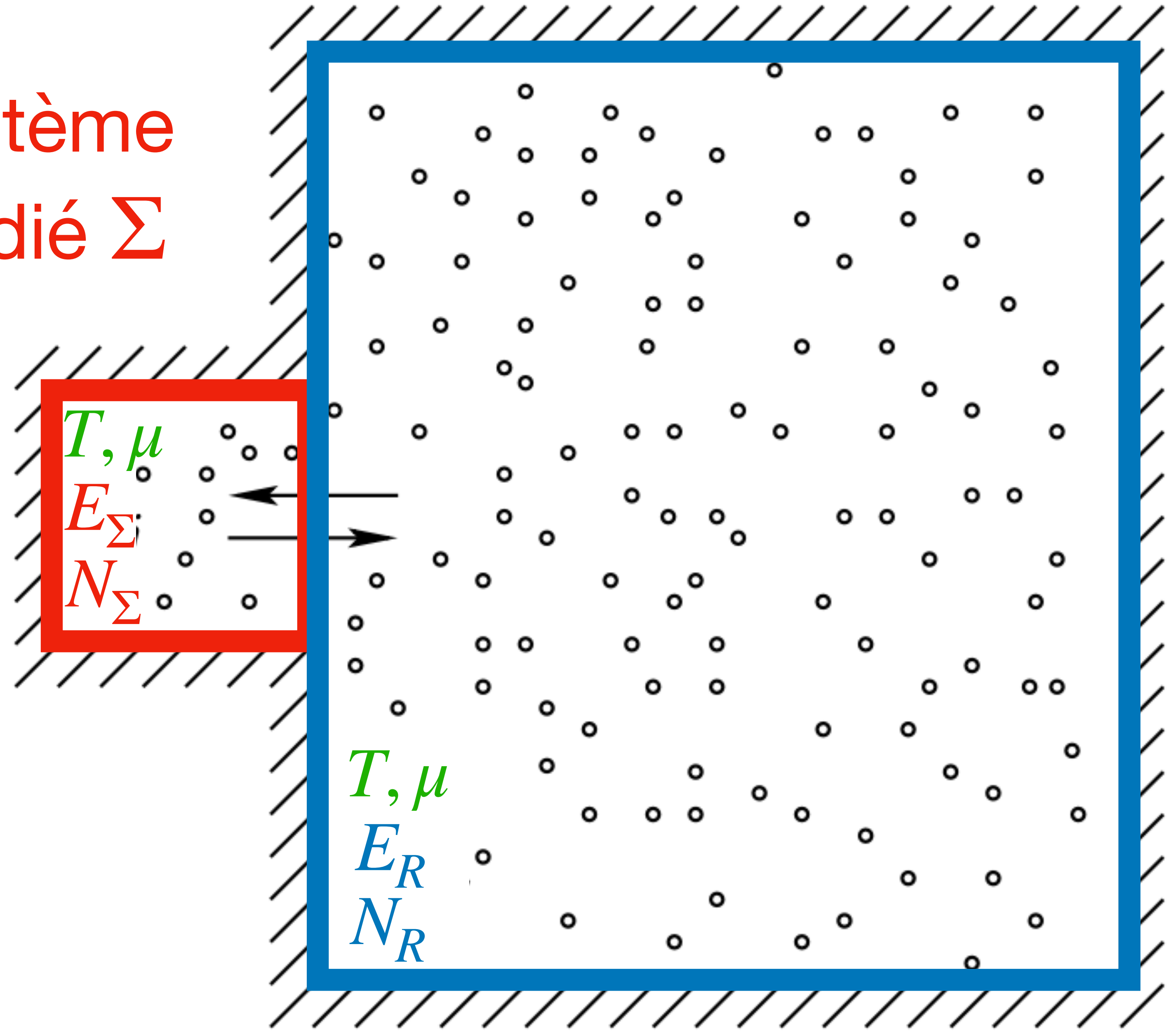
idem pour $W_{tot}(E, N)$ et $\{\Sigma + R\}$

L'ensemble grand canonique : probabilités

<u>Objectif</u> : Montrer que la probabilité (概率) d'un micro-état est de la forme $p_i \propto e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$.

La démonstration est similaire à celle dans l'ensemble canonique.

Système étudié Σ



Réservoir d'énergie et de particules R

$E_R \gg E_\Sigma \quad N_R \gg N_\Sigma$

On considère un micro-état i (微观状态) du système Σ, qui a pour énergie E_i et nombre de particules N_i.

$$\boxed{p_i = \frac{W_R\left(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i\right)}{W_{tot}\left(E_{tot}, N_{tot}\right)}}$$

avec $W_R(E, N)$ le nombre de micro-états de R ayant pour énergie E et nombre de particules N

idem pour $W_{tot}(E, N)$ et $\{\Sigma + R\}$

avec l'entropie microcanonique

$$S = k_B \ln W$$

$$p_i = \frac{e^{S_R\left(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i\right)/k_B}}{e^{S_{tot}\left(E_{tot}, N_{tot}\right)/k_B}}$$

⟶ Calculer $S_R\left(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i\right)$?

L'ensemble grand canonique : probabilités

<u>Objectif</u> : Montrer que la probabilité (概率) d'un micro-état est de la forme $p_i \propto e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$.

On a montré que pour un micro-état i, $$p_i = \frac{e^{S_R(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i)/k_B}}{e^{S_{tot}(E_{tot}, N_{tot})/k_B}}$$ Calculer $S_R\left(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i\right)$?

$$S_R\left(E_{tot} - E_i, N_{tot} - N_i\right) = S_R\left(E_{tot}, N_{tot}\right) - \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}\right)_{N_R, V}\left(E_{tot}, N_{tot}\right) E_i - \left(\frac{\partial S_R}{\partial N_R}\right)_{E_R, V}\left(E_{tot}, N_{tot}\right) N_i$$

$E_R \gg E_i$

$N_R \gg N_i$

développement limité

(级数展开)

L'ensemble grand canonique : probabilités

Objectif : Montrer que la probabilité (概率) d'un micro-état est de la forme $p_i \propto e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$.

On a montré que pour un micro-état i, $$p_i = \frac{e^{S_R(E_{tot}-E_i,N_{tot}-N_i)/k_B}}{e^{S_{tot}(E_{tot},N_{tot})/k_B}}$$ Calculer $S_R\left(E_{tot}-E_i, N_{tot}-N_i\right)$?

$$S_R\left(E_{tot}-E_i, N_{tot}-N_i\right) = S_R\left(E_{tot}, N_{tot}\right) - \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}\right)_{N_R,V}\left(E_{tot}, N_{tot}\right)}_{?} E_i - \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial N_R}\right)_{E_R,V}\left(E_{tot}, N_{tot}\right)}_{?} N_i$$

$E_R \gg E_i$

$N_R \gg N_i$

développement limité

(级数展开)

$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = ?$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = ?$$

L'ensemble grand canonique : probabilités

<u>Objectif</u> : Montrer que la probabilité (概率) d'un micro-état est de la forme $p_i \propto e^{-(E_i-\mu N_i)/k_BT}$.

On a montré que pour un micro-état i, $p_i = \dfrac{e^{S_R(E_{tot}-E_i,N_{tot}-N_i)/k_B}}{e^{S_{tot}(E_{tot},N_{tot})/k_B}}$ Calculer $S_R\left(E_{tot}-E_i, N_{tot}-N_i\right)$?

$$S_R\left(E_{tot}-E_i, N_{tot}-N_i\right) = S_R\left(E_{tot}, N_{tot}\right) - \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R}\right)_{N_R,V}\left(E_{tot}, N_{tot}\right)}_{\frac{1}{T_R}} E_i - \underbrace{\left(\frac{\partial S_R}{\partial N_R}\right)_{E_R,V}\left(E_{tot}, N_{tot}\right)}_{-\frac{\mu_R}{T_R}} N_i$$

$E_R \gg E_i$

$N_R \gg N_i$

développement limité

(级数展开)

$$S_R\left(E_{tot}-E_i, N_{tot}-N_i\right) = S_R\left(E_{tot}, N_{tot}\right) - \frac{E_i}{T_R} + \frac{N_i \cdot \mu_R}{T_R}$$

D'où

$$\boxed{p_i = \frac{e^{S_R(E_{tot},N_{tot})/k_B}}{e^{S_{tot}(E_{tot},N_{tot})/k_B}} e^{-\frac{E_i - N_i\cdot\mu_R}{k_BT_R}} = \frac{e^{-\frac{E_i - N_i\cdot\mu_R}{k_BT_R}}}{Z_G}}$$

avec Z_G indépendante du micro-état i, appelée fonction de partition grand canonique (大典范分割函数)

Fonction de partition grand canonique : niveaux d'énergie discrets

Dans l'ensemble grand canonique, à l'équilibre, la température $T = T_R = T_\Sigma$ et le potentiel chimique $\mu = \mu_R = \mu_\Sigma$ sont fixés.

La probabilité d'un micro-état i est

$$\boxed{p_i = \frac{e^{-\frac{E_i - N_i \mu}{k_B T}}}{Z_G}}$$

avec Z_G la fonction de partition grand canonique (大典范分割函数) qui s'obtient en sommant sur les micro-états $\{i\}$

$$\boxed{Z_G = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i - N_i \mu}{k_B T}}}$$

en regroupant par énergie E et par nombre de particules N,

$$Z_G = \sum_{E_i, N_j} W(E_i, N_j) e^{-\frac{E_i - N_j \mu}{k_B T}}$$

en regroupant par nombre de particules,

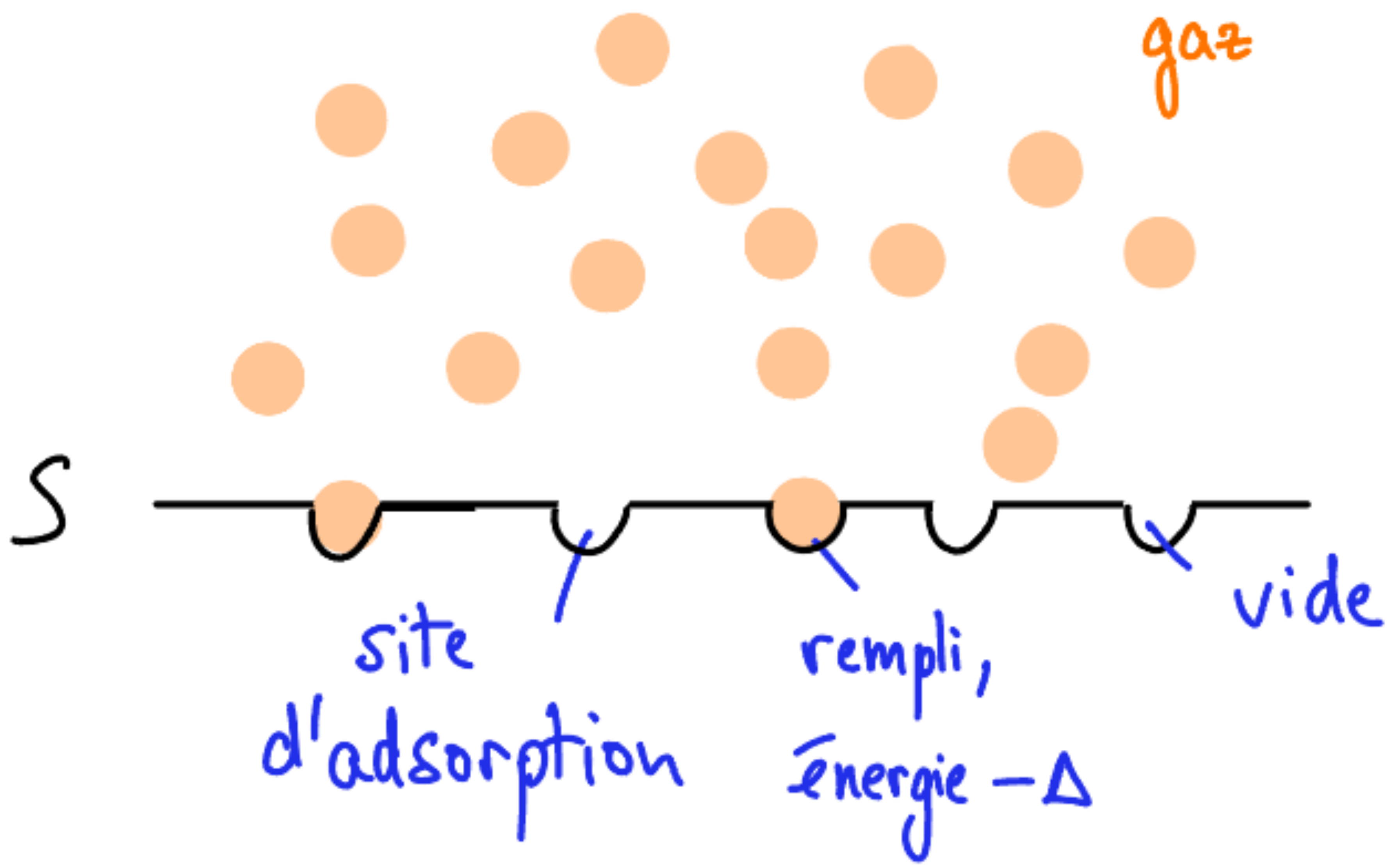
$$\boxed{Z_G = \sum_{N_j} e^{\frac{N_j \mu}{k_B T}} Z_{N_j} \quad \text{avec } Z_{N_j} = \sum_{E_i} W(E_i, N_j) e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

où Z_{N_j} est la fonction de partition canonique (正则分配函数) avec le nombre de particules N_j fixé

Exemple : adsorption sur une surface

On considère une surface S comportant un nombre de sites d'adsorption N_S (吸附点) et qui est en équilibre (平衡) avec un gaz. Un atome adsorbé sur la surface a une énergie $-\Delta$ et pas d'énergie cinétique.

Quelle est la fonction de partition grand canonique?



Fonction de partition grand canonique : niveaux d'énergie continus

Pour des niveaux d'énergie continus (连续能级), la fonction de partition grand canonique (大典范分割函数) s'écrit

$$\boxed{Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\rho(E,N)}_{\substack{\text{densité d'états} \\ \text{(状态密度)}}} e^{-\frac{E-N\mu}{k_BT}} dE = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{N\mu}{k_BT}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E,N) e^{-\frac{E}{k_BT}} dE}_{Z_N}}$$

Z_N, la fonction de partition canonique (正则分配函数) avec le nombre de particules N fixé

La probabilité $dp(E,N)$ que le système Σ ait une énergie E_Σ entre E et $E + dE$ et un nombre de particules N est

$$\mathbb{P}(E_\Sigma \in [E, E+dE], N_\Sigma = N) \equiv \boxed{dp(E,N) = \rho(E,N) \frac{e^{-\frac{E-N\mu}{k_BT}}}{Z_G} dE}$$

Propriétés de Z_G

Les fonctions de partition grand canonique Z_G se multiplient pour des sous-systèmes ou des degrés de liberté indépendants (独立).

$$\boxed{Z_{G,tot} = Z_{G,1} \times Z_{G,2}}$$

si les systèmes 1 et 2 sont indépendants (独立)

(démonstration identique à celle dans l'ensemble canonique)

En connaissant la fonction de partition grand canonique Z_G, on déduit toutes les grandeurs statistiques et thermodynamiques, comme

$$\langle E \rangle, \langle E^2 \rangle, \langle N \rangle, \langle N^2 \rangle, p, S, C_V \; \ldots$$

Moyenne de l'énergie E et du nombre de particules N

Similairement à l'ensemble canonique (就像在典型集合中一样), l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ et le nombre de particules moyen $\langle N \rangle$ dans l'ensemble grand canonique se déduit des dérivées logarithmiques (对数导数) par de Z_G par rapport à $\beta = 1/k_B T$ ou μ.

$$\langle N \rangle = \sum_{\{i\}} N_i E_i$$

$$= \sum_{\{i\}} \frac{N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{Z_G}$$

$$= \frac{\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\left(\sum_{\{i\}} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}\right)}{Z_G}$$

$$\boxed{\langle N \rangle = \frac{\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\left(Z_G\right)}{Z_G} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}}$$

$$-\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta}\left(Z_G\right)}{Z_G}$$

$$= \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum_{\{i\}} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}\right)}{Z_G}$$

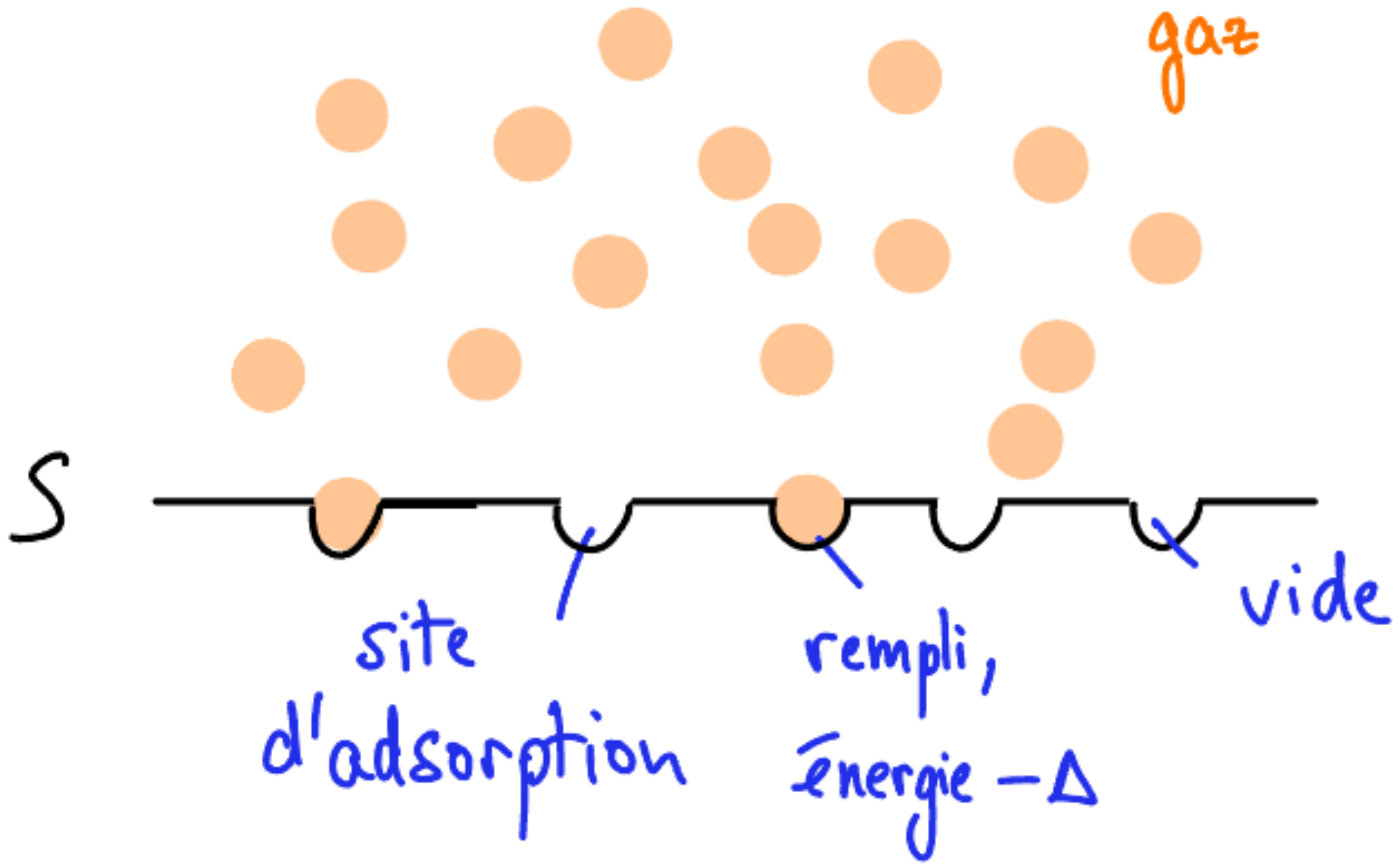
$$= \sum_{\{i\}} \frac{(E_i - \mu N_i) e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{Z_G}$$

$$= \sum_{\{i\}} (E_i - \mu N_i) p_i$$

$$\boxed{-\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}$$

Exemple : adsorption sur une surface

On considère une surface S comportant un nombre de sites d'adsorption N_S (吸附点) et qui est en équilibre (平衡) avec un gaz. Un atome adsorbé sur la surface a une énergie $-\Delta$ et pas d'énergie cinétique.



La fonction de partition grand canonique est

$$Z_G = \left(1 + e^{\mu/k_B T} e^{\Delta/k_B T}\right)^{N_S}$$

Quel est le nombre moyen de particules adsorbées sur la surface S ?

Méthode dans l'ensemble grand canonique

Etape 1 : Déterminer l'ensemble statistique pertinent. Si la température T et le potentiel chimique μ sont fixés, on se place dans l'ensemble grand canonique (巨正则系综).

Etape 2 : Déterminer les micro-états (微观状态) et éventuellement leur dégénérescence $W(E,N)$ (简并度) ou la densité d'états $\rho(E,N)$ (状态密度)

Etape 3 : Calculer la fonction de partition grand canonique (配分函数) Z_G en sommant sur les micro-états (éventuellement en factorisant (因式分解) Z_G en composantes indépendantes (独立))

Etape 4 : Déduire toutes les grandeurs thermodynamiques (热力学量) avec Z_G et ses dérivées (导数).

$$\langle E\rangle, \langle E^2\rangle, \langle N\rangle, \langle N^2\rangle, p, S, C_V \ \dots$$

Exemples : grandeurs moyennes

$$\langle N\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}$$

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} + \mu\langle N\rangle = -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} + \mu\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}$$

Moyenne de l'énergie E et du nombre de particules N

Comme dans l'ensemble canonique (就像在典型集合中一样), l'énergie moyenne dans l'ensemble grand canonique se déduit de Z_G par une dérivée logarithmique (对数导数) par rapport à $\beta = 1/k_B T$.

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle$$

$$= -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} + \mu \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} = \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} \right) \ln Z_G$$

On déduit de même les moments quadratiques $\langle N^2 \rangle$ et $\langle E^2 \rangle$

$$\boxed{\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2}\frac{1}{Z_G}\frac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2}}$$

$$\boxed{\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z_G}\left[-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu} \right]^2 Z_G}$$

Fluctuations et limite thermodynamique

On définit les fluctuations $\Delta X^2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$. On les déduit de Z_G par (exercice pour vous)

$$\boxed{\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \mu^2}} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial N}{\partial \mu} \qquad \boxed{\Delta E^2 = \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\right]^2 \ln Z_G} = \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\right]\langle E \rangle$$

À la limite thermodynamique (热力学极限), qui est la limite $N \to \infty$,

$$\frac{\Delta N}{N} \equiv \frac{\sqrt{\Delta N^2}}{N} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \to 0 \qquad \frac{\Delta E}{E} \equiv \frac{\sqrt{\Delta E^2}}{E} \sim \frac{\sqrt{E}}{E} = \frac{1}{\sqrt{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \to 0$$

À la limite thermodynamique ($N \to \infty$), il n'y a plus de fluctuations, c'est comme si $N_\Sigma = \langle N \rangle$ et $E_\Sigma = \langle E \rangle$ étaient fixés.

Les différents ensembles (microcanoniques, canoniques, grand canoniques) coïncident (是一致的) à la limite thermodynamique (热力学极限).

Entropie et grand potentiel

On calcule l'entropie de Gibbs (吉布斯熵)

$$S = -k_B \sum_{\{i\}} p_i \ln p_i$$

$$= -k_B \sum_{\{i\}} \frac{e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{Z_G} \ln\left(\frac{e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{Z_G}\right)$$

$$= -k_B \sum_{\{i\}} \frac{e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{Z_G} \left[\ln\left(e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}\right) - \ln Z_G\right]$$

$$= -k_B \sum_{\{i\}} \left[-\frac{\beta E_i e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{Z_G} + \frac{\beta\mu N_i e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{Z_G} - \frac{e^{-\beta(E_i-\mu N_i)}}{Z_G} \ln Z_G\right]$$

$$\boxed{\begin{aligned} S &= \frac{<E>}{T} - \frac{\mu <N>}{T} + k_B \ln Z_G \\ S &= k_B \ln Z_G - \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln Z_G\right) \end{aligned}}$$

On définit le grand potentiel J (巨势) par

$$\boxed{J = \langle E\rangle - TS - \mu\langle N\rangle}$$

On déduit alors du calcul précédent

$$\boxed{J = -k_B T \ln Z_G}$$

Lien entre le grand potentiel et les propriétés thermodynamiques

Le grand potentiel J (巨势) s'exprime

$$J = -k_B T \ln Z_G$$

$$J = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle$$

Le grand potentiel $J(T, V, \mu)$ est une (double) transformée de Legendre (Legendre 变换) de l'énergie $E(S, V, N)$

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$\boxed{dJ = -SdT - pdV - Nd\mu}$$

On se place à la limite thermodynamique $N \to \infty$ où $E = \langle E \rangle$ et $N = \langle N \rangle$

Donc $J(T, V, \mu)$ est relié aux grandeurs thermodynamiques par

$$\boxed{p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} \qquad \langle N \rangle = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} \qquad S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{\mu,V}}$$

Lien entre le grand potentiel et les propriétés thermodynamiques

Le grand potentiel $J(T, V, \mu)$ s'exprime aussi $$\boxed{J(T, V, \mu) = -pV} = -p(T, \mu)V$$

<u>Preuve</u>

1. Le grand potentiel est extensif (广延量) $$\forall \lambda \in \mathbb{R}^+, \quad J(T, \lambda V, \mu) = ? = \lambda J(T, V, \mu)$$

2. Dériver par rapport à λ $$V \frac{\partial J(T, \lambda V, \mu)}{\partial V} = J(T, V, \mu)$$

3. Évaluer en $\lambda = 1$ $$V \frac{\partial J(T, V, \mu)}{\partial V} = J(T, V, \mu)$$

4. Conclure $$p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad \text{donc} \quad J(T, V, \mu) = -pV$$

On retrouve l'équation d'Euler (en thermodynamique) $$G = E - TS + pV = \mu N$$

Récapitulatif des résultats

Ensemble statistique	Ensemble canonique	Ensemble grand canonique
Paramètres fixes	(T, N, V)	(T, μ, V)
Grandeurs échangées	(E)	(E, N)
Probabilité d'un micro-état	$p_i = \dfrac{e^{-E_i/k_BT}}{Z}$	$p_i = \dfrac{e^{-(E_i - \mu N_i)/k_BT}}{Z_G}$
Fonction de partition (cas discret)	$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i}{k_BT}}$	$Z_G = \sum_{\{i\}} e^{-\frac{E_i - N_i\mu}{k_BT}} = \sum_{N_j} e^{\frac{N_i\mu}{k_BT}} Z_{N_j}$
Fonction de partition (Cas continu)	$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) e^{-\frac{E}{k_BT}} dE$	$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E, N) e^{-\frac{E - N\mu}{k_BT}} dE = \sum_{N_j} e^{\frac{N_i\mu}{k_BT}} Z_{N_j}$
Potentiel thermodynamique	$F = -k_BT \ln Z$	$J = -k_BT \ln Z_G$
Transformée de Legendre	$F = \langle E \rangle - TS$	$J = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle \qquad J = -pV$
Valeurs moyennes	$\langle E \rangle = -\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$	$\langle N \rangle = \dfrac{1}{\beta} \dfrac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \qquad \langle E \rangle = \left(-\dfrac{\partial}{\partial \beta} + \dfrac{\mu}{\beta} \dfrac{\partial}{\partial \mu}\right) \ln Z_G$
Moments quadratiques	$\langle E^2 \rangle = \dfrac{1}{Z} \dfrac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$	$\langle N^2 \rangle = \dfrac{1}{\beta^2} \dfrac{1}{Z_G} \dfrac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2} \qquad \langle E^2 \rangle = \dfrac{1}{Z_G} \left[-\dfrac{\partial}{\partial \beta} + \dfrac{\mu}{\beta} \dfrac{\partial}{\partial \mu}\right]^2 Z_G$

Méthode dans l'ensemble grand canonique

Etape 1 : Déterminer l'ensemble statistique pertinent. Si la température T et le potentiel chimique μ sont fixés, on se place dans l'ensemble grand canonique (巨正则系综).

Etape 2 : Déterminer les micro-états (微观状态) et éventuellement leur dégénérescence $W(E, N)$ (简并度) ou la densité d'états $\rho(E, N)$ (状态密度)

Etape 3 : Calculer la fonction de partition grand canonique (配分函数) Z_G en sommant sur les micro-états (éventuellement en factorisant (因式分解) Z_G en composantes indépendantes (独立))

Etape 4 : Déduire toutes les grandeurs thermodynamiques (热力学量) avec Z_G et ses dérivées (导数).

$$J = -k_B T \ln Z_G$$

$$S = \frac{< E >}{T} - \frac{\mu < N >}{T} - \frac{J}{T}$$

$$p = -\frac{J}{V}$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2}\frac{1}{Z_G}\frac{\partial^2 Z_G}{\partial \mu^2}$$

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

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z_G}\left[-\frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial \mu}\right]^2 Z_G \quad \text{etc.}$$

Pour vous tester (semaine 9)

Savez-vous?

- Définir l'ensemble grand canonique, en donnant les quantités échangées et les paramètres fixés
- Dans l'ensemble grand-canonique
  - Donner la probabilité d'un micro-état
  - Ecrire l'expression de la fonction de partition Z_G, dans le cas de niveaux d'énergie discrets et continus
  - Déduire la fonction de partition totale Z_{tot} à partir des fonctions de partitions de sous-systèmes (ou degrés de liberté) indépendants Z_1, Z_2.
  - Calculer le grand potentiel J, à partir de Z_G
  - Calculer l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ et le nombre moyen de particules $\langle N \rangle$, à partir de Z_G
  - Calculer les grandeurs quadratiques $\langle E^2 \rangle$, $\langle N^2 \rangle$, $\langle \Delta E^2 \rangle$, $\langle \Delta N^2 \rangle$ à partir de Z_G
  - Donner le comportement des fluctuations relatives $\Delta E/E$, $\Delta N/N$ à la limite thermodynamique
  - Calculer l'entropie S
  - Relier le grand potentiel J à la pression p et au volume V
  - Exprimer la différentielle du grand potentiel dJ et identifier ses dérivées partielles
- Définir une grandeur extensive en termes de facteur d'échelle λ