

TD 5. Échange de particules avec l'extérieur (ensemble grand canonique)

Table des matières

1 Adsorption	3
1.1 Adsorption, modèle de Langmuir (1918)	3
1.2 (optionnel) Adsorption, modèle de Brunauer, Emmett et Teller (1938)	4
2 Température négative dans une chaîne de spins	4

Introduction

vidéo de l'introduction (33')

Rappel : Dans les TD précédents on a considéré par exemple le modèle d'un gaz parfait. Pour un système isolé et de géométrie fixée, l'énergie E , le volume V et le nombre de particules N sont des **quantités conservées** et ce sont les seules a priori. On a défini l'entropie du système comme étant la fonction $S(E, V, N) := k \log \mathcal{N}(E, V, N)$ où $\mathcal{N}(E, V, N)$ est le nombre d'états accessibles qui est un volume dans l'espace des phases total. Remarquons une propriété de l'entropie qui est que pour deux systèmes considérés ensemble, on a $\mathcal{N}_{\text{tot}} = \mathcal{N}_{(1)}\mathcal{N}_{(2)}$ et donc l'entropie

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} &= k \log \mathcal{N}_{\text{tot}} = k \log (\mathcal{N}_{(1)}\mathcal{N}_{(2)}) \\ &= k \log \mathcal{N}_{(1)} + k \log \mathcal{N}_{(2)} \\ &= S_{(1)} + S_{(2)} \end{aligned}$$

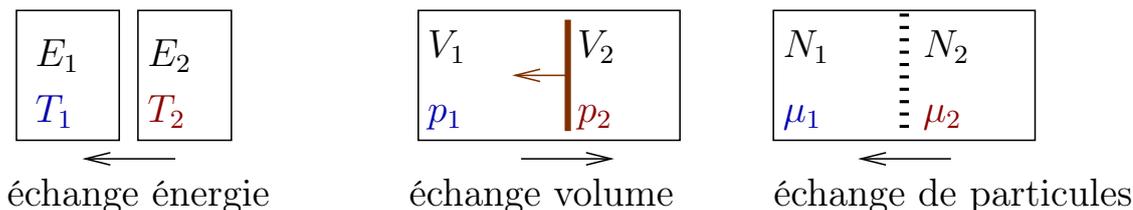
est une quantité qui s'additionne, dite **extensive**.

Ensuite on a défini les paramètres température T , pression p et potentiel chimique μ par

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad \frac{-\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$$

respectivement associés à E, V, N .

- On observe que si deux systèmes sont en contact et peuvent échanger de l'énergie alors l'énergie est transférée sous forme de chaleur du système le plus chaud T_2 vers le plus froid $T_1 < T_2$ jusqu'à atteindre l'équilibre où $T_1 = T_2$.



- Si les systèmes peuvent échanger du volume via une paroi amovible, alors le volume est transféré du système de basse pression p_1 vers celui de plus haute pression $p_2 > p_1$ jusqu'à atteindre l'équilibre où $p_1 = p_2$.
- Si les systèmes peuvent échanger des particules (via une paroi poreuse) : les particules sont transférées du système de haut potentiel chimique μ_2 vers celui de plus bas potentiel chimique $\mu_1 < \mu_2$ jusqu'à atteindre l'équilibre où $\mu_1 = \mu_2$.

Noter que dans cette description, il est possible qu'un des deux systèmes soit tellement grand que ses paramètres T, p, μ restent inchangés pendant les échanges. On dit alors que c'est un **thermostat** ou **réservoir** ou **environnement extérieur**. Voici une généralisation naturelle de ces définitions.

Généralisation : Si Q_1, Q_2, \dots sont des quantités conservées dans des interactions physiques (ex : énergie E , volume disponible V , nombre d'atome N de carbones dans des réactions chimique, etc), on note $\mathcal{N}(Q_1, Q_2, \dots)$ le nombre d'états correspondants et

$$S(Q_1, Q_2, \dots) = k \log(\mathcal{N}(Q_1, Q_2, \dots))$$

appelée **entropie** du système pour une valeur précise de ces quantités. La différentielle de S , notées

$$dS = \sum_j \left(\frac{\partial S}{\partial Q_j} \right) dQ_j = \sum_j \kappa_j dQ_j$$

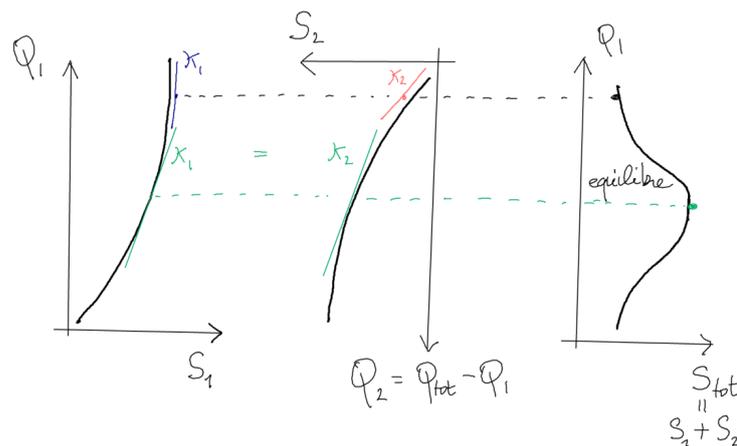
informe sur les variations de S engendrée par des variations des Q_j . On appelle $\kappa_j = \left(\frac{\partial S}{\partial Q_j} \right)$ le "potentiel" associé à la grandeur Q_j . En particulier pour les grandeurs E, V, N , on note, pour des raisons historiques $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$, $\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$, $-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$.

Il apparaît les phénomènes universels suivants

1. Si deux systèmes (1), (2) peuvent échanger la grandeur Q_j et si $\kappa_j^{(2)} > \kappa_j^{(1)}$ alors il y a transfert de la grandeur Q_j de (1) vers (2) jusqu'à atteindre l'équilibre lorsque leur potentiels associés sont égaux : $\kappa_j^{(1)} = \kappa_j^{(2)}$.

Démonstration. La preuve est que l'on a $Q_{\text{tot}} = Q^{(1)} + Q^{(2)}$ conservée et la situation de l'équilibre est la plus probable, donc maximum de $\mathcal{N}_{\text{tot}} = \mathcal{N}^{(1)}\mathcal{N}^{(2)}$, cad maximum de $S_{\text{tot}}(Q^{(1)}) = S^{(1)}(Q^{(1)}) +$

$$S^{(2)}\left(\underbrace{Q^{(2)}}_{Q_{\text{tot}} - Q^{(1)}}\right) \text{ donnant } \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial Q^{(1)}} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial S^{(1)}}{\partial Q^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial Q^{(2)}} = 0 \Leftrightarrow \kappa^{(1)} = \kappa^{(2)}. \quad \square$$

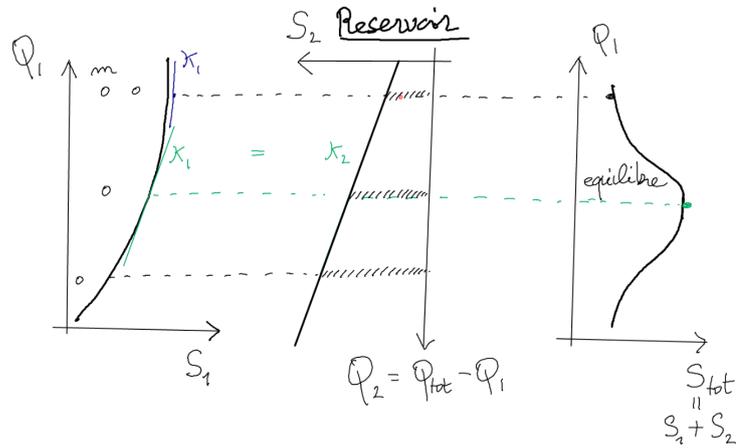


2. Si de plus le système (2) = (ext.) est très grand (appelé **extérieur** ou **réservoir**) c'est à dire non perturbé par le système (1) plus petit, alors sa valeur $\kappa_j^{\text{ext.}}$ est fixée et la probabilité d'apparition d'une configuration m du système (1) est donnée par la "**loi de Boltzmann-Gibbs**"

$$P(m) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{k} \sum_j \kappa_j^{\text{ext.}} Q_j(m)}$$

où $Z = Z(\kappa_1^{\text{ext.}}, \kappa_2^{\text{ext.}}, \dots)$ est une constante de normalisation qui dépend des paramètres $\kappa_j^{\text{ext.}}$ et est appelée **fonction de partition**.

Démonstration. La preuve est que la proba est proportionnelle au nombre d'états correspondant dans le système extérieur $P(m) \propto \mathcal{N}^{\text{ext}}(Q_m) = \exp\left(\frac{1}{k} S^{\text{ext}}(Q^{\text{ext}})\right)$. Or au premier ordre $S^{\text{ext}}(Q_{\text{tot}} - Q_m) = S^{\text{ext}}(Q_{\text{tot}}) - \left(\frac{\partial S^{\text{ext}}}{\partial Q}\right) Q_m = S^{\text{ext}}(Q_0) - \kappa^{\text{ext}} Q_m$, donc $P(m) \propto e^{-\frac{1}{k} \kappa^{\text{ext}} Q_m}$. \square



Dans le cas des grandeurs E, V, N , la densité de probabilité de **Boltzmann-Gibbs** s'écrit donc

$$P(m) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{kT_{\text{ext}}}(E_m + p_{\text{ext}}V_m - \mu_{\text{ext}}N_m)}$$

et est appelée “**ensemble statistique grand canonique**”. La fonction de partition est le coefficient de normalisation $Z = Z(T_{\text{ext}}, p_{\text{ext}}, \mu_{\text{ext}})$.

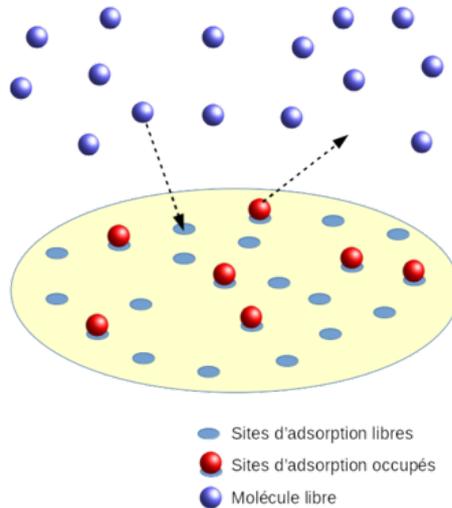
1 Adsorption

1.1 Adsorption, modèle de Langmuir (1918).

vidéo de la solution (12').

Références : [2, p.677], [1, Tome1, p174], [adsorption sur wikipedia](#).

Introduction : L'adsorption est le phénomène qu'une surface peut capturer (et/ou libérer) de façon aléatoire des particules d'un gaz ou d'un liquide. Par exemple l'adsorption avec du **charbon actif** est un traitement efficace pour enlever la matière organique, les phénols, les hydrocarbures saturés qui sont des molécules insolubles difficilement attaquables par l'ozone, les pesticides, les métaux lourds, les agents tensio-actifs...



● Sites d'adsorption libres
● Sites d'adsorption occupés
● Molécule libre

Dans le **modèle de Langmuir**, on suppose qu'un gaz est en contact avec une surface. Le gaz est modélisé par le modèle du gaz parfait de N particules à la température T , pression p , potentiel chimique μ et considéré comme un réservoir. La surface est modélisée par un ensemble de sites indépendants, chaque site peut contenir $m = 0$ particule ou $m = 1$ particule dans un état d'énergie $(-\epsilon) < 0$ fixée.

1. Considérer un site de la surface et montrer que la probabilité¹ qu'il soit occupé par une particule est

$$P_{m=1} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\epsilon + \mu}{kT}}}$$

2. Utiliser l'équation d'état du gaz parfait (TD2) pour exprimer μ en fonction de p, T et déduire que $P_{m=1}(p, T) = \frac{p}{p + p_0(T)}$ avec une fonction $p_0(T)$ indépendante de p . Tracer l'allure des courbes $p \rightarrow P_{m=1}(p, T)$ à T fixé, appelées isothermes de Langmuir.

1. Aide : utiliser la loi générale de Boltzmann : la probabilité que le site est dans l'état $m = 0$ ou $m = 1$ est $P_m = \frac{1}{Z} \exp(-\frac{1}{kT}(E_m - \mu N_m))$ où T est la température externe, μ le potentiel chimique externe, E_m l'énergie du site, N_m le nombre de particules sur le site.

1.2 (optionnel) Adsorption, modèle de Brunauer, Emmett et Teller (1938)

vidéo de la solution (17').

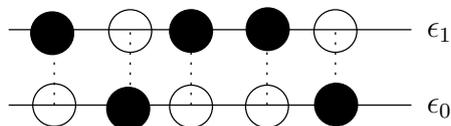
(Similaire au problème précédent) Dans le modèle de B.E.T., le gaz est encore modélisé par le modèle du gaz parfait. La surface est modélisée par un ensemble de sites indépendants, chaque site peut donc contenir un nombre arbitraire m de particules et l'énergie du site E_m est $E_0 = 0$ si $m = 0$ et $E_m = -\epsilon_1 - (m - 1)\epsilon_2$ si $m \geq 1$, avec $\epsilon_1, \epsilon_2 > 0$.

1. Calculer la probabilité P_m pour qu'un site contienne $m \geq 0$ particules en fonction de $x_1 = \frac{\epsilon_1 + \mu}{kT}$ et $x_2 = \frac{\epsilon_2 + \mu}{kT}$.
2. Dédire le nombre moyen de particules capturées par site $\langle N \rangle$.
3. Utilisant les résultats du gaz parfait $e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{p_0(T)}{p}$ avec $p_0(T)$ qui ne dépend pas de la pression p , on pose $b := \frac{p}{p_0(T)} e^{\frac{\epsilon_2}{kT}}$ proportionnel à p et $c := e^{\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{kT}}$ indépendant de p . Exprimer $\langle N \rangle$ en fonction de b, c . Tracer $\langle N \rangle$ en fonction de b et montrer l'existence d'une pression saturante.

2 Température négative dans une chaîne de spins

Vidéo de la solution (24').

On considère N sites, chacun pouvant être dans l'état d'énergie $\epsilon_0 = 0$ ou $\epsilon_1 > 0$ (comme une chaîne de spins 1/2). Les sites interagissent entre eux, de sorte que les états fluctuent de façon aléatoire et équiprobables, et on suppose le système totalement isolé de l'extérieur : l'énergie totale E est donc conservée.



$$N = 5, N_0 = 2, N_1 = 3$$

1. On note N_1 le nombre de sites dans l'état ϵ_1 . Calculer E en fonction de N_1 . Calculer l'entropie $S(E)$ du système total dans le cas $1 \ll N_1 \ll N$, utilisant la **formule de Stirling** $\ln n! \sim n \ln n$ et une formule de **combinatoire**. On pose $p = \frac{N_1}{N} \in [0, 1]$ la proportion de sites dans l'état ϵ_1 . Exprimer S en fonction de p et tracer $S(p)$.
2. Calculer la température T d'après la définition $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ et tracer l'allure $T(p)$ et observer le signe. Interpréter le « sens physique » de la **température négative**.
3. Ce système n'est plus isolé : il est mis en contact avec un réservoir extérieur de température T_{ext} permettant un échange d'énergie. Quelle sera la valeur de p à l'équilibre ? Tracer $p(T_{\text{ext}})$ et discuter selon que $T_{\text{ext}} > 0$ ou $T_{\text{ext}} < 0$ (obtenu avec un système de spins comme celui ci).

Références

- [1] Roger Balian. *From microphysics to macrophysics : methods and applications of statistical physics*, volume 1,2. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique*. 1989.