

VI - STATISTIQUES QUANTIQUES

Dans ce qui suit, nous nous proposons de dériver et de discuter les propriétés des gaz parfaits en utilisant la mécanique quantique. Les effets quantiques sont liés au rapport :

$$\frac{\lambda}{a}$$

où a est la distance moyenne entre particules et λ la longueur d'onde thermique moyenne. Cette dernière est donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Elle mesure la largeur à mi-hauteur du paquet d'onde qui décrit la particule. Ces effets sont faibles lorsque : $\frac{\lambda}{a} \ll 1$ (faible recouvrement des fonctions d'onde) ; ceci se produit à haute

température ou faible densité; ils sont importants lorsque $\frac{\lambda}{a} \approx 1$ (fort recouvrement) ; ceci se produit à basse température ou haute densité.

1- Répartitions de particules :

1°) Indiscernabilité :

En mécanique quantique, les particules identiques, quand elles peuvent entrer en collision, sont indiscernables. En effet, après la collision, on ne sait pas qui des deux sortantes est la particule 1 et qui des deux est la particule 2. Cette propriété a des conséquences importantes.

Considérons un système de deux particules identiques, repérées par les indices 1 et 2 ; leur fonction d'onde est $\psi(1,2)$. Introduisons l'opérateur P de permutation de ces deux particules. Ces particules étant indiscernables, leur état n'est pas changé quand on les permute ; leurs fonctions d'onde ont même module :

$$|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2$$

Elles ne diffèrent donc que par un nombre de module 1 (une phase) :

$$P\psi(1,2) = \psi(2,1) = \exp(i\alpha)\psi(1,2)$$

En appliquant l'opérateur permutation P une seconde fois, on retrouve l'état initial ; on a donc :

$$\exp(2i\alpha) = 1$$

Ceci entraîne que :

$$\exp(i\alpha) = \pm 1$$

On a donc :

$$\psi(1,2) = \pm \psi(2,1)$$

La fonction d'onde est soit symétrique, soit antisymétrique dans l'échange des deux particules. Ce résultat se généralise à un nombre quelconque N de particules indiscernables : la fonction d'onde est soit symétrique, soit antisymétrique dans l'échange d'un couple quelconque de particules. Dans la nature, on constate qu'il existe deux types de particules :

- les bosons, pour lesquels la fonction d'onde est symétrique,
- les fermions, pour lesquels la fonction d'onde est antisymétrique.

En théorie quantique des champs, on montre que les bosons sont les particules de spin entier : 0, 1.. en unités de \hbar (photon, phonons....) et que les fermions sont les particules de spin demi-entier : 1/2, 3/2...en unités de \hbar (électrons, protons, neutrons...). On sait aussi que tous les ensembles formés d'un nombre pair de fermions sont des bosons (par exemple H , 4He , 7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb), alors que tous les ensembles formés d'un nombre impair de fermions sont des fermions (par exemple D , 3He , 6Li).

2°) Fonction d'onde :

En utilisant les fonctions d'onde individuelles $\varphi_i(\vec{r})$, la fonction d'onde d'un système de N bosons indiscernables s'écrit sous la forme :

$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N)$$

où l'indice \sum_P symbolise la sommation sur toutes les permutations possibles parmi les N particules.

La fonction d'onde de N fermions indiscernables s'écrit sous la forme :

$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p P \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N)$$

où p est le nombre de permutations à deux particules nécessaires pour effectuer la permutation P . Elle peut aussi s'écrire sous la forme :

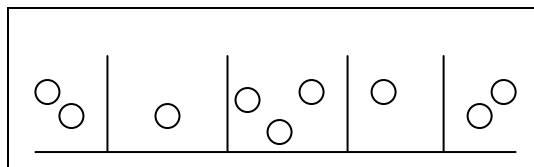
$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

C'est un déterminant de Slater ; il prend en compte l'antisymétrie de la fonction d'onde dans l'échange de deux particules. Ecrit tel quel, il s'annule lorsque deux lignes ou deux colonnes sont égales : c'est le principe de Pauli qui interdit à deux fermions de se trouver dans le même état quantique.

3°) Répartition de particules :

Considérons n_i particules identiques ; nous voulons les répartir sur le niveau i , de dégénérescence g_i . Trois cas peuvent se présenter :

i) les particules sont des bosons ; elles obéissent à la statistique de Bose – Einstein ; elles sont indiscernables ; on peut en mettre autant que l'on veut sur un niveau. On peut considérer qu'on a n_i particules dans g_i boîtes . Une manière de construire g_i boîtes est



de le faire en utilisant $(g_i - 1)$ cloisons (voir schéma). Considérons alors une entité qui peut être une particule ou une cloison : on a ainsi $(n_i + g_i - 1)$ entités. Le nombre de permutations possibles sur ces entités est $(n_i + g_i - 1)!$. Mais les permutations sur les particules (au nombre de $n_i!$) ainsi que les permutations sur les cloisons (au nombre de $(g_i - 1)!$), ne changent pas la configuration. Le nombre de configurations différentes est donc :

$$W_{BE}(i) = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{(n_i)! (g_i - 1)!}$$

ii) Les particules sont des fermions ; elles obéissent à la statistique de Fermi – Dirac ; elles sont indiscernables ; on ne peut avoir plus d'un fermion par état. On a donc nécessairement $n_i \leq g_i$. On aura alors n_i niveaux occupés et $(g_i - n_i)$ niveaux inoccupés. Le nombre de

configurations différentes est le nombre de manières de prendre n_i niveaux occupés parmi g_i ; il est donné par la relation :

$$W_{FD}(i) = \frac{(g_i)!}{(n_i)!(g_i - n_i)!} = C_{g_i}^{n_i}$$

iii) Les particules sont discernables ; elles obéissent à la statistique de Maxwell – Boltzmann. Chaque particule a g_i possibilités. On a donc :

$$W_{MB}(i) = g_i^{n_i}$$

2 – Gaz parfait dans l'ensemble microcanonique quantique :

Considérons un système gazeux isolé constitué de N particules sans interaction, confiné dans un volume V et possédant l'énergie E . Ce système est membre de l'ensemble microcanonique. La quantité statistique importante dans ce cas est $\Omega(N, V, E)$, qui dénote le nombre d'états microscopiques distincts accessibles au système donné. Soit ε_i l'énergie du $i^{\text{ème}}$ niveau et g_i sa dégénérescence. Comme le volume V et le nombre de particules N sont macroscopiques, nous avons $g_i \gg 1$. Dans une situation particulière du système, nous aurons n_1 particules dans le niveau ε_1 , n_2 dans le niveau ε_2 , ..., n_i dans le niveau ε_i Nous avons ainsi une distribution $\{n_i\}$. Il est clair que cette distribution doit vérifier les deux contraintes:

$$\begin{cases} \sum_i n_i = N \\ \sum_i n_i \varepsilon_i = E \end{cases}$$

Nous avons alors :

$$\Omega(N, V, E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\}$$

où $W\{n_i\}$ est le nombre de microétats associés à la distribution $\{n_i\}$ et le prime indique que la sommation est effectuée sur les distributions qui vérifient les contraintes précédentes. Nous avons aussi :

$$W\{n_i\} = g\{n_i\} \prod_i W(i)$$

où $W(i)$ est le nombre de microétats associés à la répartition de n_i particules dans le niveau ε_i (nombre de manières de distribuer les n_i particules dans le niveau ε_i de dégénérescence g_i) et $g\{n_i\}$ le nombre de manières de réaliser la distribution $\{n_i\}$. $W(i)$ dépend de la statistique à laquelle obéissent les particules.

- Cas de Bose – Einstein :

Sachant que les particules sont indiscernables, on a $g\{n_i\} = 1$; le nombre d'états microscopiques associés à la distribution $\{n_i\}$ est :

$$W_{BE}\{n_i\} = \prod_i W_{BE}(i)$$

- cas de Fermi-Dirac :

On a aussi $g\{n_i\} = 1$. Donc :

$$W_{FD}\{n_i\} = \prod_i W_{FD}(i)$$

- cas de Maxwell-Boltzmann :

Il est appelé aussi limite classique. La distribution $\{n_i\}$ peut être obtenue de :

$$\frac{N!}{\prod_i n_i!}$$

manières ; en divisant arbitrairement par $N!$ comme proposé par Gibbs (on a alors la statistique de Maxwell – Boltzmann corrigée), nous avons :

$$W_{MBC}\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

L'entropie du système s'écrit :

$$S(N, V, E) = k \text{Log}(\Omega(N, V, E)) = k \text{Log} \left(\sum_{\{n_i\}} W\{n_i\} \right)$$

Sachant que les nombres $W\{n_i\}$ invoqués sont très grands, le logarithme de la somme peut être approximé par le logarithme du terme le plus grand de la somme, que nous noterons $W\{n_i^*\}$ où $\{n_i^*\}$ est la distribution qui rend $W\{n_i\}$ maximum ; les nombres n_i^* sont donc les valeurs les plus probables des nombres n_i . $W\{n_i\}$ sera rendu maximum tout en gardant les quantités N et E constantes. Ceci peut être réalisé en introduisant les paramètres de Lagrange α et β tels que :

$$\delta \text{Log}(W(n_i)) - \left[\alpha \sum_i \delta n_i + \beta \sum_i \varepsilon_i \delta n_i \right] = 0$$

On peut écrire $\text{Log}(W\{n_i\})$ sous une forme valable pour les trois statistiques, à savoir :

$$\text{Log}(W(n_i)) = \sum_i \left[n_i \text{Log} \left(\frac{g_i}{n_i} - a \right) - \frac{g_i}{a} \text{Log} \left(1 - a \frac{n_i}{g_i} \right) \right]$$

où :

$$a = \begin{cases} -1 & \text{pour B.E} \\ +1 & \text{pour F.D.} \\ 0 & \text{pour M.B.C} \end{cases}$$

On a ainsi :

$$\delta \text{Log}(W(n_i)) = \sum_i \delta n_i \text{Log} \left(\frac{g_i}{n_i} - a \right)$$

Nous avons donc :

$$\sum_i \left[\text{Log} \left(\frac{g_i}{n_i^*} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i \right] \delta n_i = 0.$$

Cette sommation doit être nulle pour toute variation δn_i . On doit avoir :

$$\text{Log} \left(\frac{g_i}{n_i^*} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

Ceci nous conduit à la relation suivante :

$$n_i^* = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_i) + a}$$

Utilisons cette relation dans l'expression de l'entropie :

$$S \approx k \text{Log} \left(W \{n_i^*\} \right) = \sum_i \left[\alpha n_i^* + \beta n_i^* \varepsilon_i + \frac{g_i}{a} \text{Log} (1 + a \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_i)) \right]$$

Sachant que :

$$\begin{cases} \sum_i n_i^* = N \\ \sum_i n_i^* \varepsilon_i = E \end{cases}$$

En identifiant avec d'autres expressions de S on a :

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Or :

$$\frac{S}{k} + \frac{\mu N}{kT} - \frac{E}{kT} = \frac{PV}{kT}$$

On a donc :

$$\frac{PV}{kT} = \frac{1}{a} \sum_i g_i \text{Log} (1 + a \exp(-\alpha - \beta \varepsilon_i))$$

Cette expression est valable quelle que soit la statistique à laquelle obéissent les particules.

Dans le cas de Maxwell-Boltzmann, on a : $a \rightarrow 0$ et donc :

$$PV = kT \sum_i n_i^* = NkT$$

On retrouve ainsi l'équation de Clapeyron. Remarquons que cette expression ne dépend pas des détails du spectre d'énergie $\{\varepsilon_i\}$.

3 – Gaz parfait dans d'autres ensembles quantiques :

Dans l'ensemble canonique, les grandeurs thermodynamiques du système sont obtenues à partir de sa fonction de partition :

$$Q_N = \sum_E \exp(-\beta E)$$

où $\{E\}$ sont les énergies du système ; elle peuvent être exprimées en fonction des énergies individuelles des particules :

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

où n_i est le nombre de particules dans le niveau individuel ε_i . Les n_i doivent satisfaire la condition :

$$\sum_i n_i = N$$

La fonction de partition peut être écrite sous la forme :

$$Q_N = \sum_{\{n_i\}} g\{n_i\} \exp\left(-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i\right)$$

où $g\{n_i\}$ est le poids statistique de la distribution $\{n_i\}$; il est tel que :

$$g_{BE}\{n_i\} = 1$$

$$g_{FD}\{n_i\} = \begin{cases} 1 & \text{si tous les } n_i = 0 \text{ ou } 1 \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

$$g_{MBC}\{n_i\} = \prod_i \frac{1}{n_i!}$$

Cas de Maxwell-Boltzmann :

La fonction de partition s'écrit sous la forme :

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i (\exp(-\beta \varepsilon_i))^{n_i}$$

En utilisant la formule du binôme généralisée, nous pouvons écrire :

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \right)^N = \frac{1}{N!} (Q_1)^N$$

où Q_1 est la fonction de partition d'une particule ; nous savons que :

$$Q_1(V, T) = \frac{V}{\lambda^3}$$

On peut dériver de Q_N toutes les fonctions thermodynamiques. On peut aussi calculer la grande fonction de partition :

$$L(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \exp\left(\frac{zV}{\lambda^3}\right)$$

et en déduire toutes les fonction thermodynamiques du système.

On a :

$$\frac{PV}{kT} = \text{Log}L = \frac{zV}{\lambda^3}$$

Cas de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac :

L'évaluation de la fonction de partition est embarrassante car le poids statistique $g\{n_i\}$ de la distribution vaut toujours 1 ; par contre, la grande fonction de partition est traitable plus facilement ; en effet :

$$L = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\{n_i\}} \exp\left(-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i\right)$$

La double sommation (d'abord sur les nombres n_i sous la contrainte d'une valeur fixée de N , ensuite sur toutes les valeurs de N de 0 à ∞) est équivalente à une sommation sur toutes les valeurs de n_i , indépendamment les uns des autres. Nous pouvons écrire :

$$L = \sum_{n_0, n_1} (z \exp(-\beta \varepsilon_0))^{n_0} (z \exp(-\beta \varepsilon_1))^{n_1} \dots$$

= dans le de Bose-Einstein, n_i peut prendre toutes les valeurs entières entre 0 et ∞ ; on a ainsi une suite géométrique de raison $z \exp(-\beta \varepsilon_i)$:

$$L(z, V, T) = \prod_i \frac{1}{(1 - z \exp(-\beta \varepsilon_i))}$$

= dans le cas de Fermi-Dirac, n_i ne peut prendre que les valeurs 0 ou 1 :

$$L(z, V, T) = \prod_i (1 + z \exp(-\beta \varepsilon_i))$$

Le grand potentiel q peut donc être écrit :

$$q = \frac{PV}{kT} = \text{Log}(L) = \mp \sum_i \text{Log}(1 \mp z \exp(-\beta \varepsilon_i))$$

En tenant compte du résultat dans le cas de Maxwell Boltzmann, nous pouvons écrire le grand potentiel sous une forme valable pour les trois statistiques :

$$q = \frac{PV}{kT} = \frac{1}{a} \sum_i \text{Log}(1 + az \exp(-\beta \varepsilon_i))$$

où $a = -1, 1, 0$ suivant la statistique. (Dans cette expression, nous avons pris $g_i = 1$ donc des niveaux individuels non dégénérés).

4 – Formule du binôme généralisée :

Le développement du binôme est tel que :

$$(x_1 + x_2)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} x_1^n x_2^{N-n}$$

En définissant le nombre n_2 par la relation $n_2 = N - n_1$, on peut écrire :

$$(x_1 + x_2)^N = \sum' \frac{N!}{n_1!(n_2)!} x_1^{n_1} x_2^{n_2}$$

où le prime indique que la sommation est effectuée sur les nombres n_1 et n_2 pour lesquels nous avons la contrainte: $N = n_1 + n_2$.

En s'inspirant du résultat précédent, nous pouvons écrire la formule du binôme généralisée sous la forme :

$$(x_1 + x_2 + \dots + x_p)^N = \sum' \frac{N!}{n_1!(n_2)! \dots n_p!} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \dots x_p^{n_p}$$

où la sommation est effectuée sur les nombres n_1, n_2, \dots, n_p qui satisfont à la relation :

$$n_1 + n_2 + \dots + n_p = N$$