

INTRODUCTION A LA MECANIQUE STATISTIQUE

Elie BELORIZKY
et
Wladimir GORECKI

La Collection Grenoble Sciences

La Collection Grenoble Sciences fut créée à l'Université Joseph Fourier de Grenoble 1 avec un triple objectif :

- permettre d'offrir aux étudiants et usagers des ouvrages à des prix convenables,
- constituer une mémoire pour d'excellents documents qui restent souvent chez leurs auteurs,
- réaliser des ouvrages correspondant vraiment à un objectif clair, en contrepoint des ouvrages réalisés par rapport à tel ou tel programme plus ou moins officiel.

Les documents sont, pour la plupart, publiés dans le cadre de l'Université. Ceux qui sont destinés à un plus vaste public sont sélectionnés, critiqués par un comité de lecture et édités dans cette collection spécifique des Presses Universitaires de Grenoble.

Directeur de la Collection Grenoble Sciences

Jean BORNAREL, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble

Comité de lecture de l'ouvrage de Elie BELORIZKY et Wladimir GORECKI

J.J. BENAYOUN, Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier de Grenoble

M. DURAND, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble

D. GIGNOUX, Directeur de recherches au C.N.R.S. de Grenoble

M. GOLDMAN, Directeur de recherches au C.E.N. de Saclay

J.C. PEBAY-PEYROULA, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble

Déjà parus :

L'ergomotricité. Corps, travail et santé, par M. Gendrier

Chimie. Le minimum vital, par J. Le Coarer

Enzymes, par J. Pelmont

Mathématiques pour les sciences de la nature et de la vie, par F. et J.P. Bertrandias

Endocrinologie. Fondements physiologiques, par S. Idelman

Minimum competence in scientific English, par J. Upjohn, S. Blattes et V. Jans

Analyse numérique et équations différentielles, par J.P. Demailly

Exercices corrigés d'Analyse – Tome 1, par D. Alibert

A paraître :

Exercices corrigés d'Analyse – Tome 2, par D. Alibert

La symétrie en physique et en chimie, par J. Sivardière

La plongée sous-marine à l'air. L'adaptation de l'organisme et ses limites, par P. Foster

Micro-organismes et fermentation, par J. Pelmont

EXTRAITS

EXTRAITS

ou quantique et la notion de température est introduite comme conséquence mathématique du très grand nombre de degrés de liberté des systèmes étudiés. Les techniques mathématiques utilisées ont un caractère statistique, d'où le nom de Mécanique Statistique. Ses possibilités d'interprétation sont plus vastes ; il s'agit d'une théorie microscopique.

2. LIMITE DE VALIDITÉ DE LA DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE – FLUCTUATIONS

Les variables de base en thermodynamique sont des variables macroscopiques : P (pression), T (température), M (aimantation), etc... En fait, la plupart de ces variables sont des variables aléatoires définies par des lois de probabilité. La notion de variable macroscopique ne sera acceptable que si la variable aléatoire correspondante a des fluctuations relatives faibles. Par exemple, la pression est la force moyenne exercée sur l'unité de surface du récipient par le bombardement des atomes. Pour un atome de rayon $R \approx 10^{-8}$ cm et de vitesse $V \approx 10^4$ cm/sec, la durée d'une collision avec la paroi est $\approx 10^{-12}$ sec. La force $F(t)$ exercée par le gaz sur l'unité de surface de la paroi a une allure très irrégulière (figure 1).

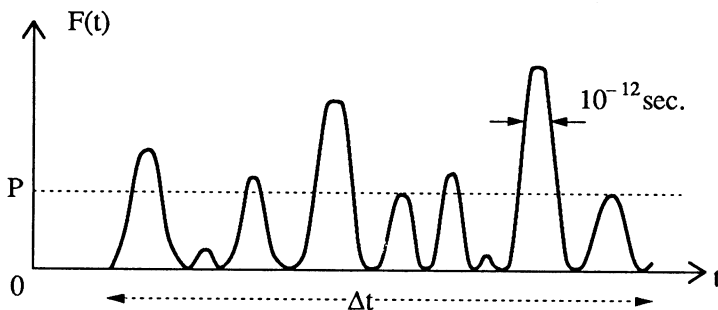


Figure 1
Représentation schématique de la force $F(t)$ exercée par un gaz sur une paroi en fonction du temps.

Un appareil de mesure de la pression ne donne qu'une valeur moyenne de cette fonction pendant le temps Δt nécessaire à la mesure ($\Delta t \approx 1$ sec) :

$$P = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} F(t) dt . \quad (1)$$

Si l'on répète la mesure un grand nombre de fois dans des conditions identiques, les valeurs trouvées pour P seront différentes ; la distribution de ces valeurs permet de définir une loi de probabilité

$$d\varpi = \varpi(P) dP \quad (2)$$

où $d\varpi$ est la probabilité pour qu'au cours d'une mesure on trouve P dans l'intervalle $[P, P + dP]$.

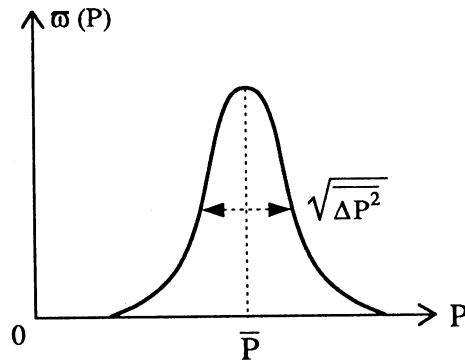
On a :

$$\int d\varpi = \int_0^{\infty} \varpi(P) dP = 1 . \quad (3)$$

La fonction de distribution $\varpi(P)$ a fréquemment la forme ci-dessous (figure 2). On la caractérise par l'abscisse du maximum et une largeur à mi-hauteur. Souvent, $\varpi(P)$ est une gaussienne.

Figure 2

Fonction de distribution typique $\varpi(P)$ de la mesure de la pression d'un gaz. La largeur à mi-hauteur est de l'ordre de $\sqrt{\Delta P^2}$.



D'une manière générale, on a :

$$\bar{P} = \int_0^{\infty} P \varpi(P) dP \quad (4)$$

$$\overline{P^2} = \int_0^{\infty} P^2 \varpi(P) dP \quad (5)$$

$$\overline{\Delta P^2} = \overline{(P - \bar{P})^2} = \overline{P^2} - \bar{P}^2 . \quad (6)$$

La largeur de la distribution $\varpi(P)$ est de l'ordre de $\sqrt{\Delta P^2}$; c'est aussi l'ordre de grandeur des **fluctuations absolues** de la variable aléatoire P autour de sa valeur moyenne \bar{P} .

La **fluctuation relative** f de la variable aléatoire P est définie par :

$$f = \frac{\sqrt{\Delta P^2}}{\bar{P}} . \quad (7)$$

La notion de variable macroscopique "pression", que l'on identifie à \bar{P} , est d'autant plus valable que f est plus petite ($f \ll 1$). Pour un gaz à pression atmosphérique $f < 10^{-10}$ et aucun appareil de mesure de P n'a une sensibilité suffisante pour détecter de telles fluctuations. On mesure toujours $P = \bar{P}$ (à 10^{-10} près) et la notion de variable macroscopique "pression" est valable. Par contre, pour un système constitué d'une seule particule, $f \approx 1$, et la notion de variable macroscopique est trop imprécise ; dans ce cas, on ne pourra pas utiliser les lois de la Thermodynamique.

CHAPITRE 7

DISTRIBUTION DE BOLTZMANN ENSEMBLE CANONIQUE

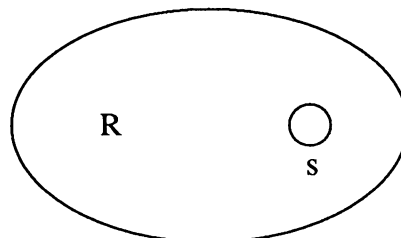
Dans ce chapitre, nous allons développer les principes permettant de calculer les propriétés physiques d'un système en fonction de la température. Nous établirons la loi fondamentale donnant la distribution de Boltzmann quantique qui sera illustrée par de nombreux exemples avec une attention particulière pour la théorie quantique du paramagnétisme. Après avoir établi la notion de pression d'un gaz dans le cadre de la mécanique statistique, nous retrouverons l'expression du premier principe et la notion d'énergie libre abordée en thermodynamique. Nous serons alors en mesure de calculer les propriétés d'un gaz parfait. Cependant, pour les particules indiscernables, il sera nécessaire de faire un bref rappel de mécanique quantique sur les systèmes de bosons et de fermions avant de résoudre le paradoxe de Gibbs et d'établir la fameuse formule de Sakur-Tétrode donnant l'entropie d'un gaz parfait. Nous terminerons par l'étude de la limite classique qui sera approfondie dans le chapitre suivant.

1. LE FACTEUR DE BOLTZMANN

Soit un système s (microscopique ou macroscopique) qui nous intéresse, en équilibre thermique avec un grand système R , appelé réservoir. T est la température commune à s et R . Le système total $s + R$ est un système fermé, isolé des influences externes (figure 1).

Figure 1

Système s en équilibre thermique avec un grand réservoir R . Le système total $s + R$ est isolé.



On suppose que l'énergie d'interaction entre les systèmes R et s , nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique, est tout à fait négligeable. Ainsi on peut définir les énergies

internes U_R et U_s du réservoir et du système s . L'énergie interne totale $U_0 = U_R + U_s$ est constante. Si le système s est dans un état d'énergie E_s , $U_0 - E_s$ est l'énergie du réservoir. Quelle est la probabilité pour que le système s soit dans un état quantique i d'énergie E_i ? C'est par définition le facteur de Boltzmann. Si l'on précise que s est dans l'état i d'énergie E_i , le nombre d'états accessibles du système total se réduit à celui du réservoir R avec l'énergie appropriée,

$$g_{R+s} = g_R \times 1 = g_R .$$

Ce nombre est donc $g_R(U_0 - E_i)$.

Le rapport des probabilités d'avoir s dans l'état 1 d'énergie E_1 et dans l'état 2 d'énergie E_2 est donc, d'après l'hypothèse fondamentale selon laquelle, pour un système isolé on a une égale probabilité d'être dans l'un des états quantiques accessibles,

$$\frac{P(E_1)}{P(E_2)} = \frac{g_R(U_0 - E_1)}{g_R(U_0 - E_2)} . \quad (1)$$

Si le réservoir est grand, les multiplicités g_R sont énormes ; et d'après l'équation (21) du chapitre 6,

$$\frac{P(E_1)}{P(E_2)} = \frac{\exp[\sigma_R(U_0 - E_1)]}{\exp[\sigma_R(U_0 - E_2)]} . \quad (2)$$

Mais

$$\begin{aligned} \sigma_R(U_0 - E) &= \sigma_R(U_0) - E \left(\frac{\partial \sigma_R}{\partial U_0} \right)_{V,N} \\ \sigma_R(U_0 - E) &= \sigma_R(U_0) - \frac{E}{k_B T} . \end{aligned} \quad (3)$$

On a donc :

$$\boxed{\frac{P(E_1)}{P(E_2)} = \frac{e^{-E_1/k_B T}}{e^{-E_2/k_B T}}} . \quad (4)$$

Le facteur $e^{-E/k_B T}$ est le **facteur de Boltzmann** .

FONCTION DE PARTITION OU SOMME D'ÉTATS

Il s'agit d'une notion essentielle qui, nous le verrons, permet de calculer toutes les grandeurs thermodynamiques du système s .

La fonction de partition z est définie par

$$\boxed{z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} = \sum_i e^{-\beta E_i}} \quad (5)$$

avec :

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\tau} . \quad (6)$$

Puisque $\sum_i P(E_i) = 1$, nous voyons que :

$$P(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{z} .$$

Il faut souligner que la somme intervenant dans l'expression (5) de z est une somme sur tous les états quantiques i , que l'on désigne encore par **somme d'états**. Si un niveau E_i a une multiplicité g_i , sa contribution à la fonction de partition est $g_i e^{-\beta E_i}$.

L'énergie moyenne du système s est :

$$\bar{E} = \sum_i E_i P(E_i) = \sum_i E_i \frac{e^{-\beta E_i}}{z} . \quad (7)$$

Mais,

$$\frac{dz}{d\beta} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

et

$$\boxed{\bar{E} = - \frac{1}{z} \frac{dz}{d\beta} = - \frac{d}{d\beta} \text{Ln } z} . \quad (8)$$

\bar{E} est une moyenne thermique ; c'est une moyenne d'ensemble. D'une façon générale les propriétés statistiques du système sont obtenues en considérant des copies identiques de l'ensemble système + réservoir, une copie pour chaque état accessible. C'est l'**ensemble canonique**. De plus, il est équivalent de raisonner sur les probabilités d'un système d'occuper les différents états i d'énergie E_i ou de considérer un ensemble de systèmes identiques en contact avec le réservoir R et de chercher les populations des différents états d'énergie .

Pour N systèmes identiques en contact avec R , l'énergie interne sera

$$U = N \bar{E} = -N \frac{d}{d\beta} \text{Ln } z \quad (9)$$

où z est la somme d'états relative à un système.

Remarquons que l'on peut encore écrire (8) sous la forme :

$$\bar{E} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \text{Ln } z . \quad (10)$$

Notons que si l'on considère un grand nombre de systèmes s en équilibre thermique comme les molécules d'un gaz où les interactions entre les molécules sont très faibles et nous laissent ainsi définir avec précision l'énergie d'une molécule, on peut dire que chaque système s qui est un sous-système de l'ensemble est en équilibre avec le réservoir R constitué par l'ensemble des autres sous-systèmes. L'énergie moyenne de chaque sous-système (molécule)

système s qui est un sous-système de l'ensemble est en équilibre avec le réservoir R constitué par l'ensemble des autres sous-systèmes. L'énergie moyenne de chaque sous-système (molécule) donnée par (8) est une moyenne sur l'ensemble des sous-systèmes. On retrouve la moyenne d'un ensemble canonique.

La situation est différente dans un solide où chaque atome interagit fortement avec ses voisins par l'intermédiaire de l'énergie de liaison et où il est beaucoup plus difficile (sauf cas particuliers) de définir l'énergie d'un seul atome.

En résumé, quand on considère un grand nombre de systèmes, microscopiques ou macroscopiques, interagissant faiblement, soit avec un réservoir soit entre eux, de telle sorte que l'énergie de chaque système soit bien définie, la distribution de Boltzmann fournit la probabilité d'obtenir un état i d'énergie E_i d'un système à la température T du réservoir ou de l'ensemble des systèmes. La moyenne obtenue est une moyenne statistique sur l'ensemble des systèmes.

2. EXEMPLES

SYSTÈME À DEUX NIVEAUX SIMPLES

Supposons que s ait deux états possibles (figure 2) correspondant à l'énergie $\pm E$ (exemple du spin 1/2 dans un champ d'induction B où $E = \pm \mu B$). On a :

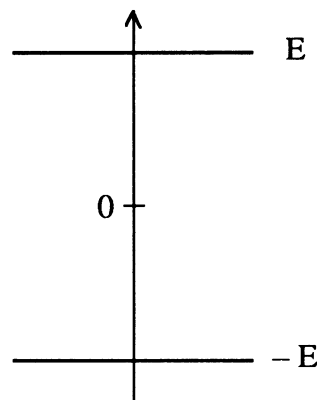


Figure 2
Système à deux niveaux d'énergie $\pm E$.

$$z = e^{\beta E} + e^{-\beta E} = 2 \operatorname{ch} \beta E, \text{ d'où}$$

$$\bar{E} = -\frac{d}{d\beta} \operatorname{Ln} (2 \operatorname{ch} \beta E) = -E \operatorname{th} \beta E$$

$$\bar{E} = -E \operatorname{th} \frac{E}{k_B T}. \quad (11)$$

CHAPITRE 12

GAZ DE FERMI ET GAZ DE BOSE

Nous allons étudier les propriétés des gaz de fermions et de bosons considérés comme des particules indépendantes (sans interactions). Contrairement au chapitre précédent, nous nous intéressons aux propriétés de ces gaz à basse température, c'est-à-dire en régime quantique.

Les fonctions de distribution correspondant aux deux types de statistiques conduisent à des propriétés physiques remarquables.

Nous considèrerons d'abord les propriétés des fermions et nous introduirons la notion fondamentale d'énergie de Fermi. Nous définirons le concept de densité d'états qui nous permettra d'évaluer la variation du potentiel chimique et de l'énergie interne avec la température. Nous appliquerons ces résultats à la capacité calorifique d'un gaz d'électrons et nous donnerons quelques exemples de l'importance du gaz de fermions en astrophysique et en physique nucléaire. Une étude générale des propriétés thermodynamiques du gaz de fermions sera développée.

Dans une deuxième partie, nous examinerons les propriétés des gaz de bosons et nous mettrons en évidence le phénomène le plus spectaculaire concernant la condensation de Bose-Einstein qui sera appliquée à des considérations simples sur l'hélium suprafluide. Nous conclurons ce chapitre par une étude générale des propriétés thermodynamiques d'un gaz de bosons.

1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons dit à de multiples reprises, les particules (atomes, molécules, électrons, protons, neutrons, etc ...) sont, soit des bosons, soit des fermions. Si $n = N/V$ désigne le nombre de particules par unité de volume, nous avons vu que si

$$n \ll n_Q = \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

on est en régime classique ; on a un gaz parfait. Au contraire, si $n \geq n_Q$, on est en régime quantique ; on a affaire à un gaz quantique.

Si n est fixé et T variable, on a le régime quantique si $n_Q < n$, c'est-à-dire si

$$k_B T < \frac{h^2}{2\pi m} n^{2/3} . \quad (2)$$

On définit une température limite

$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi m k_B} n^{2/3} \quad (3)$$

correspondant à $n = n_Q$. Si $T \ll T_0$ on dit que le **gaz est dégénéré**.

Remarquons que lorsque $T \rightarrow 0$, l'expression S de l'entropie donnée par la formule de Sackur-Tetrode (équation 20 du chapitre 11) diverge comme $\ln T$. Nous verrons dans ce chapitre qu'aussi bien pour les fermions que pour les bosons, on a un état fondamental simple qui est seul peuplé lorsque $T \rightarrow 0$ et que l'entropie s'annule dans ces conditions.

En régime classique (équation (15) du chapitre 11),

$$f(E) \approx e^{-\frac{E}{k_B T}} = \frac{n}{n_Q} e^{-\frac{E}{k_B T}} . \quad (4)$$

Avec le choix usuel de l'origine des énergies sur l'état fondamental

$$f(E) \leq \frac{n}{n_Q} \ll 1 . \quad (5)$$

Pour les **fermions**, un état ne peut être occupé que par 0 ou 1 particule. A basse température, de nombreux états de faible énergie seront occupés par un fermion :

$$\begin{array}{lll} \text{A } T = 0 & f(E) = 1 & \text{si } E < E_F \\ & f(E) = 0 & \text{si } E > E_F . \end{array}$$

L'énergie E_F apparaît donc comme l'énergie au-dessous de laquelle il y a assez d'états pour contenir toutes les particules du système. A $T = 0$ tous les états tels que $E < E_F$ sont occupés et tous les états tels que $E > E_F$ sont vides.

Pour les **bosons**, il n'y a pas de limites à l'occupation d'un état. A $T = 0$, l'état fondamental est occupé par toutes les particules du système. Si T augmente, l'état fondamental perd lentement sa population et les états excités se peuplent un peu avec un nombre relativement faible de particules. Au-dessus de T_0 , l'état fondamental perd son caractère privilégié et le peuplement des états excités s'effectue normalement.

2. LE GAZ DE FERMÍ

Un gaz de Fermi est dit dégénéré si $k_B T \ll E_F$. Les états d'énergie $E < E_F$ sont presque entièrement occupés ; ceux pour $E > E_F$ sont presque entièrement vides. Un gaz de Fermi est

est non-dégénéré si $k_B T \gg E_F$ comme dans le régime classique. Les applications du gaz de Fermi dégénéré sont très nombreuses : électrons dans les métaux, naines blanches en astrophysique, propriétés de l' ^3He liquide, matière nucléaire.

La propriété la plus remarquable est l'existence d'une énergie cinétique élevée pour l'état fondamental du système à $T = 0$.

ENERGIE DE FERMI

Considérons N fermions de spin $1/2$ sans interactions dans un puits de potentiel de profondeur infinie et de largeur a . Les niveaux sont donnés par :

$$E_{n_x} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m a^2} n_x^2 = \frac{h^2}{8 m a^2} n_x^2 = \epsilon n_x^2, \quad (6)$$

n_x étant un entier ≥ 1 .

Chaque niveau peut être occupé par deux fermions avec le nombre quantique de spin $m_s = \pm 1/2$ (figure 1) :

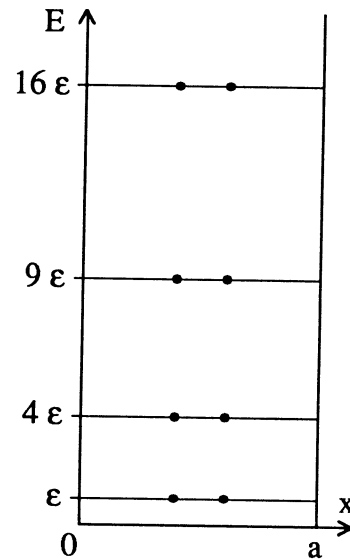


Figure 1

Fermions indépendants de spin $1/2$, dans un puits de potentiel infiniment profond, à une dimension, de largeur a . Chaque niveau orbital peut être occupé par deux fermions avec $m_s = \pm 1/2$. A $T = 0$, si $N = 8$, $E_F = 16 \epsilon$.

La généralisation à trois dimensions est immédiate. Si les fermions sont dans un cube de côté a , les niveaux sont donnés par :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (7)$$

L'énergie de Fermi est alors donnée par

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2 m} \left(\frac{\pi n_F}{a} \right)^2 \quad (8a)$$

avec

$$n_F^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2, \quad (8b)$$

où n_F est le rayon de la sphère séparant les états occupés et vides dans l'espace n_x, n_y, n_z .

11. TEMPÉRATURE DE CONDENSATION D'EINSTEIN

On définit la température de condensation d'Einstein T_E comme la température pour laquelle le nombre d'atomes dans l'ensemble des états excités est égal au nombre total d'atomes :

$$N_E(T_E) = N .$$

Ceci signifie que pour $T > T_E$, N_0 est un nombre très petit,

et pour $T < T_E$, N_0 est un nombre macroscopique.

On a donc d'après (71),

$$T_E = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{V 2,612} \right)^{2/3} . \quad (72)$$

On a encore,

$$\frac{N_e}{N} = \left(\frac{T}{T_E} \right)^{3/2} \quad \text{pour } T < T_E . \quad (73)$$

Pour ^4He , la valeur calculée de T_E est 3,1 K.

Le nombre d'atomes dans l'état fondamental est :

$$N_0 = N - N_e = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_E} \right)^{3/2} \right] . \quad (74)$$

Nous voyons que si $N \approx 10^{22}$, lorsque T est légèrement inférieure à T_E , il y a encore un grand nombre de particules dans l'état fondamental.

Nous représentons sur la figure 8 l'évolution de N_0 et N_e en fonction de T pour $T < T_E$.

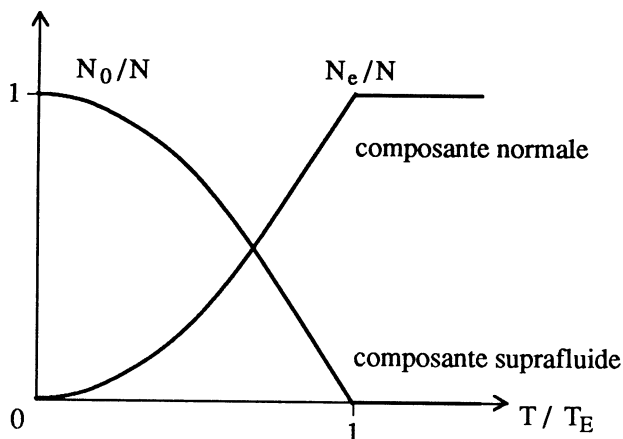


Figure 8

Variation avec la température des proportions $\frac{N_0}{N}$ et $\frac{N_e}{N}$ des bosons dans l'état fondamental (composante suprafluide) et dans les états excités (composante normale) pour $T < T_E$ où T_E est la température de condensation d'Einstein.

D'après (72), on a :

$$T_E(\text{K}) = \frac{115}{V_M^{2/3} M} \quad (75)$$

où V_M est le volume molaire en $\text{cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ et M la masse moléculaire en g. Pour l'Hélium liquide, $V_M = 27,6 \text{ cm}^3/\text{mole}$, $M = 4 \text{ g}$ et $T_E = 3,1 \text{ K}$.