

Distribution grand-canonique de Gibbs :
Statistiques quantiques

1- Introduction

2- Loi de distribution des probabilités

a- définitions

b- gaz parfait

3- Statistiques quantiques

a- Statistique de Fermi-Dirac

b- Statistique de Bose-Einstein

1- Introduction:

Dans ce qui suit, on traite un ensemble statistique dont l'énergie totale E et le nombre N de particules ne sont plus conservés. Un tel ensemble est dit **grand-canonique** et généralise dans ce sens toute l'étude que l'on a menée depuis le début de ce cours. Si l'énergie interne est la fonction thermodynamique fondamentale d'un ensemble micro-canonique, l'énergie libre est celle d'un ensemble canonique, pour un ensemble grand-canonique on verra l'apparition d'une nouvelle fonction thermodynamique qu'on appellera le grand-potentiel Ω .

Les problèmes physiques pour lesquels le nombre de particules est non conservé sont multiples: les réactions (chimiques, nucléaires,...), les gaz, ...il serait utile de rappeler brièvement les conditions générales de réalisations de phénomènes avec E et N non conservés. C'est dans un système quantique régi par les lois de la relativité où on peut trouver une explication rigoureuse et cohérente de ces variations. Lorsque l'énergie varie, la masse n'est plus conservée donnant lieu à une perte ou gain de particules élémentaires. Si on veut décrire ces processus, on doit conjuguer la mécanique quantique avec les équations relativistes. Un exemple simple illustrant cette idée fut l'équation de Klein-Gordon décrivant le mouvement d'une particule élémentaire (grande vitesse, faible masse). L'énergie totale relativiste

s'écrit: $E^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4$ qui se transforme suivant la règle de quantification par correspondance (on remplace l'énergie et l'impulsion par des opérateurs différentiels):

$$\begin{aligned}
 -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{t}^2} &= -\hbar^2 c^2 (\Delta \Phi) + m^2 c^4 \Phi \\
 \text{ou encore :} \\
 \left(\square + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Phi &= 0 \\
 \text{l'opérateur } \square \text{ étant défini par :} \\
 \square &= \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{t}^2} - \Delta \right) \\
 \square &: \text{Opérateur d'Alembert}
 \end{aligned}
 \tag{116}$$

Cette équation est connue dans la littérature par l'équation de Klein-Gordon, elle est la première relation de nature quantique et relativiste. En général, c'est la théorie quantique des champs qui présente la vision la plus profonde des phénomènes dont les constituants sont élémentaires. D'autres équations plus

élaborées que (116) sont mises en évidence par Dirac et trouvent leurs champs d'applications en physique nucléaire et les particules élémentaires. C'est grâce à ces équations que le spin d'une particule est apparu pour la première fois comme une quantité explicite rendant compte du lien entre l'état d'une particule et son spin.

Les situations physiques dans lesquelles le nombre de particules n'est pas conservé sont multiples. En général, on peut distinguer deux cas importants :

* Le nombre total est conservé, l'échange de particules est possible à l'intérieur entre les sous systèmes. Dans ce cas, la conservation est globale alors que localement les fluctuations du nombre de particules sont importantes. C'est le cas des réactions chimiques classiques, régies par la loi d'action des masses. La masse des composants peut varier mais le bilan global donne une invariance à l'équilibre chimique. L'absence de transformation de matière en énergie ou inversement, la création de particules, montre le caractère non relativiste de ces processus qui sont en général largement décrit par une statistique classique.

* Lorsque le nombre total subit des fortes fluctuations, la description quantique s'avère utile. En particulier, on peut même se trouver devant un nombre de particules total indéterminé, comme c'est le cas du rayonnement électromagnétique en équilibre thermique.

Dans les deux cas, le système devient sensible à la variation du nombre de particules. On définit pour cela, la variation de l'énergie interne $\mathbf{E}$ en fonction du

nombre total $\mathbf{N}$: $\mu = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \mathbf{N}}$. Cette dernière définit le potentiel chimique. Un cas important est à souligner, lorsque le système devient plus stable qu'avant, en accueillant une (ou plus) particule. Le potentiel chimique est alors toujours négatif. C'est la physique des particules classiques ou ayant un spin entier.

Pour un système de $\mathbf{N}$ particules élémentaires, l'hypothèse de l'indiscernabilité devient inévitable physiquement. La nature quantique de ce système est mise en évidence par l'introduction d'un état quantique à $\mathbf{N}$ particules, obtenue par le produit tensoriel de tous les états individuels de chaque particule: $\Psi(r_1^{\uparrow}, r_2^{\uparrow}, \dots, r_i^{\uparrow}, \dots, r_j^{\uparrow}, \dots, r_N^{\uparrow})$. Le sens physique étant toujours attribué au carré du module de cette quantité. Le problème se pose quand on permute deux particules quelconques, par exemple (i) et

(j). Vu leurs indiscernabilités, les deux configurations initiale et finale (après permutation) seront équiprobables, c'est à dire:

$$|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N)|^2 = |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N)|^2$$

qu'on note pour simplifier :

$$|\Psi_{ji}|^2 = |\Psi_{ij}|^2 \quad (11 \quad 7)$$

De cette égalité, découle deux types de solutions pour les fonctions d'ondes ou états quantiques, différentes par un facteur de phases:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = e^{in\pi} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N) \quad (117a)$$

Lorsque n est paire, la solution est dite symétrique. On montre qu'elle concerne les particules avec un spin entier. Ces particules seront dites des **Bosons**.

Si n est impaire, la permutation de deux particules change le signe de l'état du système. la solution est alors antisymétrique et le spin est toujours demi-entier. Ces particules seront dites des **Fermions**.

Supposons avoir maintenant deux fermions, (1) et (2) dont **toutes** les caractéristiques quantiques sont les mêmes (mêmes nombres quantiques). Ils occupent alors le même état quantique qu'on note $\Phi = \Phi_{12} = \Phi_{21}$. Tenant compte de l'antisymétrie des fermions, on a aussi $\Phi_{12} = -\Phi_{21}$, c'est à dire que la probabilité associée à cette éventualité est nulle. C'est le contenu du **principe d'exclusion de Pauli**. Ainsi, un état quantique est occupé au maximum par un seul fermion. Pour les bosons, l'occupation est quelconque et en particulier tous les bosons peuvent occuper le même état quantique. Cette situation peut se produire à 0K, où tous les bosons se condensent dans l'état fondamental: c'est le phénomène de **condensation de Bose-Einstein**.

Dans la nature, les particules seront classées selon leur spin: entier ou demi-entier. Cette propriété intrinsèque, indépendante de tout référentiel est responsable de plusieurs phénomènes à l'échelle microscopique. Leurs comportements à l'équilibre statistique doivent tenir compte de la possibilité des fortes fluctuations du nombre totale ou partiel de particules. Avant de traiter cet

aspect quantique, on commence par établir en général la loi de distribution grand-canonique ainsi que les grandeurs thermodynamiques attachées.